HAL open science

Transferts conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires

Sandra Spagnol

▶ To cite this version:

Sandra Spagnol. Transferts conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires. Energie électrique. INSA de Toulouse, 2007. Français. NNT : . tel-00260009

HAL Id: tel-00260009

https://theses.hal.science/tel-00260009v1

Submitted on 2 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 899

Doctorat de l'Université de Toulouse
délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

Ecole doctorale : **Mécanique, Energétique, Génie Civil, Procédés**

Spécialité : **Energétique et Transfert**

Sandra SPAGNOL

Transferts conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires

Soutenu le 15 novembre 2007, devant le jury composé de :

M.	François CHARRU	Président
M.	Jean-Christophe BATSALE	Rapporteur
M.	Thierry WOIGNIER	Rapporteur
Mme	Florence DESPETIS	Examinatrice
M.	Marc PRAT	Examinateur
M.	Denis ROCHAIS	Examinateur
Mme	Bérangère LARTIGUE	Directrice de thèse
M.	Alain TROMBE	Directeur de thèse
M.	Vincent GIBIAT	Invité

Laboratoire Physique de l'Homme Appliquée à Son Environnement
118, Route de Narbonne - 31062 Toulouse Cedex 9

La science consiste à passer d'un étonnement à un autre.
(Aristote)

Remerciements

Ce mémoire de thèse n'aurait pas pu aboutir sans la contribution de nombreuses personnes. Les compétences scientifiques des uns et les encouragements des autres ont permis de dynamiser ces trois années de travail.

Les premières personnes auxquelles je pense sont évidemment mes directeurs de thèse qui ont suivi de près les avancées de ce travail. Je remercie donc *Alain Trombe* pour le soutien qu'il m'a apporté. Je remercie *Bérangère Lartigue* pour nos échanges scientifiques et humains qui ne se sont jamais interrompus malgré son séjour d'une année aux Etats-Unis.

Je voudrais aussi remercier de manière générale tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'assister à ma soutenance et qui ont su amener des remarques constructives dans chacun de leur domaine respectif. En particulier, je remercie *François Charru* pour avoir présidé ce jury, *Jean-Christophe Batsale* et *Thierry Woignier* pour avoir examiné ce manuscrit et proposé une analyse détaillée dans leur rapport, *Marc Prat* qui m'a aussi conseillé lors de l'approche numérique des matériaux granulaires, *Denis Rochais* pour les discussions scientifiques que nous avons eues sur la modélisation numérique des matériaux monolithiques, et *Florence Despetis* qui a répondu présente pour synthétiser des aérogels monolithiques malgré toutes les difficultés rencontrées. Enfin, je tiens à remercier *Vincent Gibiat*, en tant qu'invité du jury, directeur de laboratoire mais surtout en tant qu'initiateur de la thèse.

Une thèse s'effectue au sein d'une équipe qui crée tout un environnement de travail nécessaire à son bon déroulement. Je remercie ainsi tous les membres du laboratoire PHASE. Face à l'enthousiasme qui règne dans les couloirs, je ne pouvais venir travailler qu'avec plaisir et motivation. Je remercie particulièrement le personnel technique indispensable au fonctionnement d'un laboratoire. En particulier, je remercie *Pierre Tella* pour son aide précieuse sur l'ensemble du montage expérimental, *Pierre de Guibert* qui s'est occupé de la partie électronique de l'expérimentation ainsi que de mes soucis en informatique, et *Isabelle Chibrac* pour son efficacité sur le plan administratif mais surtout pour son soutien amical.

D'autres personnes avec des compétences diversifiées ont contribué à cette thèse et notamment en ce qui concerne le montage expérimental. Je pense en particulier à *Patrick Moretto-Capelle* de l'IRSAMC qui m'a appris énormément sur les techniques du vide et qui n'a pas hésité à nous prêter du matériel pour faire face aux incidents techniques le plus rapidement possible. Je remercie également *Juan Primera* qui m'a accueilli chaleureusement au Venezuela pendant deux mois et qui m'a aidé sur la création des géométries DLCA.

Enfin, je terminerais cette longue liste par des remerciements plus personnels. Je voulais remercier *Julie* et *Valérie*, doctorantes et amies, avec qui j'ai partagé ces trois années. Je tiens également à remercier *Virginie*, ma sœur, qui a toujours été présente avec sa bonne humeur communicative. "Last but not least", je remercie *Samy*, avec qui je partage tout, pour ses conseils scientifiques en tant que mathématicien et pour son soutien dans les moments difficiles en usant de son humour et de sa sagesse.

Nomenclature

Lettres latines minuscules

a	Diffusivité thermique	$m^2.s^{-1}$
a_p	Taille d'une particule	m
c	Capacité calorifique par unité de masse	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
c'	Capacité calorifique par unité de volume	$J.m^{-3}.K^{-1}$
e	Epaisseur	m
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
k_{app}	Conductivité thermique apparente	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_c	Conductivité thermique de contact	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_{eq}	Conductivité thermique équivalente moyenne	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_{eqx}	Conductivité thermique équivalente selon la direction x	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_{eqy}	Conductivité thermique équivalente selon la direction y	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_f	Conductivité thermique de la phase fluide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$k_{f_{am}}$	Conductivité thermique de la phase fluide sous l'effet de l'accommodation moléculaire	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_{g_0}	Conductivité thermique de l'air libre	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_{gaz}	Conductivité thermique de la phase gazeuse	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_i	Conductivité thermique de la phase i	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k_{sol}	Conductivité thermique de la phase solide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k'_{eq}	Conductivité thermique équivalente du modèle analytique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k'_g	Conductivité thermique gazeuse du modèle analytique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k'_r	Conductivité thermique radiative du modèle analytique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
k'_s	Conductivité thermique solide du modèle analytique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
l	Longueur d'échelle	m
m	Masse	kg
n	Indice de réfraction	
n_{mc}	Nombre de micro-contacts	
q	Flux thermique	W
r_c	Rayon de contact	m
r_{mc}	Rayon de micro-contact	m
r_s	Rayon d'une sphère	m
s	Surface	m^2
t	Temps	s
v_l	Vitesse du son longitudinale	$m.s^{-1}$
v_p	Vitesse moyenne de particules	$m.s^{-1}$
v_{sol}	Vitesse du son dans la phase solide	$m.s^{-1}$

Lettres latines majuscules

A_s	Aire moyenne occupée par un grain	m^2
C	Concentration en nombre de particules solides	nb particules.m^{-2}
$\mathcal{C}$	Compacité	%
D_f	Dimension fractale de masse	
D_s	Dimension fractale de surface	
E	Module de Young	MPa
F	Force	N
K_n	Nombre de Knudsen	
K_{sol}	Coefficient d'extinction de la phase solide	m^{-1}
L	Diamètre des pores	m
N	Dimension d'une arête d'un carré	m
N_c	Nombre de coordination	
NbPixBlanc	Nombre de pixels blancs	
NbPixNoir	Nombre de pixels noirs	
NbPixTot	Nombre total de pixels	
P	Pression	Pa
Q	Densité de flux thermique	$W.m^{-2}$
Ra	Nombre de Rayleigh	
$R_{c_{tot}}$	Résistance de contact totale	$K.W^{-1}$
R_{c_M}	Résistance de contact de macro-constriction	$K.W^{-1}$
R_{c_I}	Résistance de contact à l'interface	$K.W^{-1}$
R_f	Résistance de contact de la couche fluide	$K.W^{-1}$
R_s	Résistance de contact de micro-constriction	$K.W^{-1}$
T_{chaud}	Température chaude	K
T_{froid}	Température froide	K
T_i	Température du nœud i	K
T_r	Température radiative	K
X	Taille d'une géométrie dans la direction x	m
Y	Taille d'une géométrie dans la direction y	m

Lettres grecques minuscules

β	Coefficient d'expansion thermique	K^{-1}
δ	Distance entre deux parois	m
ε	Emissivité	
κ	Coefficient d'accommodation thermique	
λ	Libre parcours moyen	m
ν	Coefficient de Poisson	
ν_c	Viscosité cinématique	$m^2.s^{-1}$
ξ	Longueur de corrélation	m
ρ_{app}	Masse volumique apparente	$kg.m^{-3}$
ρ_{empil}	Masse volumique de l'empilement de grains	$kg.m^{-3}$
ρ_{sol}	Masse volumique de la phase solide	$kg.m^{-3}$
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$

Lettres grecques majuscules

ΔT	Ecart de température	K
Π	Porosité	%

Table des matières

Remerciements **5**

Nomenclature **7**

Table des matières **9**

Table des figures **13**

Liste des tableaux **19**

I Introduction générale **21**

II Physique des aérogels de silice **25**

1 Introduction 25
2 Processus de fabrication d'un aérogel de silice 25
2.1 Procédé sol-gel pour l'obtention d'un alcogel 26
2.2 Influence des conditions de synthèse par la voie organique . . . 27
2.2.1 Influence de la concentration en agent gélifiant 27
2.2.2 Influence du pH de la solution d'hydrolyse 27
2.2.3 Influence de la température de gélification 28
2.2.4 Influence du vieillissement 28
2.3 Séchage supercritique pour l'obtention d'un aérogel 28
2.4 Mise en forme 30
3 Caractéristiques structurelles 31
3.1 Caractéristiques macroscopiques 31
3.1.1 Masse volumique 31
3.1.2 Porosité 32
3.1.3 Surface spécifique 32
3.2 Caractéristiques microscopiques 32
3.2.1 Distribution des tailles de pores 32
3.2.2 Arrangement spatial des agrégats : fractalité 33
3.3 Synthèse des caractéristiques structurelles 36
4 Propriétés physiques et applications 37
4.1 Propriétés mécaniques 37
4.1.1 Coefficient de Poisson 37
4.1.2 Module de Young 37
4.2 Propriétés acoustiques 38
4.3 Propriétés optiques 39
4.4 Propriétés thermiques 41

4.5 Synthèse des propriétés physiques et des applications 43
5 Conclusion 43

III Modélisation numérique des transferts conductifs dans les aérogels de silice monolithiques 45
1 Introduction 45
2 Modèles de transferts thermiques existants dans la littérature pour des aérogels de silice monolithiques 46
2.1 Modèle analytique de transferts thermiques proposé par Fricke *et al.* [45] 46
2.1.1 Conductivité de la phase solide 46
2.1.2 Conductivité de la phase gazeuse 47
2.1.3 Conductivité radiative 48
2.1.4 Résultats du modèle analytique 49
2.2 Modèles numériques de transfert conductif 50
3 Application de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions . 53
3.1 Modèle de transfert conductif en régime stationnaire 53
3.1.1 Obtention du champ des températures 53
3.1.2 Calcul de la conductivité thermique équivalente 56
3.2 Modèle de transfert conductif en régime instationnaire 56
4 Géométries représentatives 57
4.1 Murs de briques 59
4.2 Pavages de flocons de Von Koch 60
4.3 Fractales aléatoires obtenues par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion 62
5 Résultats des simulations numériques sur les différentes géométries représentatives 64
5.1 Validation du code numérique en régime stationnaire 64
5.1.1 Analogie électrique sur des géométries simples 64
5.1.2 Comparaison avec d'autres modèles numériques 65
5.2 Vérification de l'isotropie des propriétés thermiques 68
5.3 Détermination du volume de contrôle optimal 68
5.4 Comparaison entre des murs de briques et des pavages de flocons 71
5.5 Influence de l'ordre des flocons de Von Koch 72
5.6 Comparaison entre des pavages de fractales déterministes et aléatoires 74
5.7 Prise en compte des différentes tailles de pores dans les pavages de flocons 76
6 Conclusion 78

IV Modélisation numérique des transferts conductifs dans les aérogels de silice granulaires 81
1 Introduction 81
2 Etudes antérieures sur le calcul de la conductivité thermique équivalente de matériaux granulaires 82
2.1 Modèles analytiques sans contact 82
2.1.1 Modèles de type Maxwell 83
2.1.2 Modèles de milieux périodiques 84
2.1.3 Modèles statistiques 84

2.2 Modèles analytiques avec contact 85
2.3 Surface et résistance de contact 86
2.3.1 Zone de contact 86
2.3.2 Résistance de contact 87
2.4 Etudes antérieures sur des aérogels de silice granulaires 89
2.5 Conclusion sur les études antérieures 90
3 Géométries représentatives 90
3.1 Empilements de billes sphériques 90
3.1.1 Une taille de billes 90
3.1.2 Deux tailles de billes 93
3.2 Calcul de la surface de contact 93
3.2.1 Etude du rayon de contact sur un cas simple 94
3.2.2 Rayon de contact pour les géométries étudiées 97
4 Application de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions avec ou sans résistance de contact 100
4.1 Modélisation numérique du transfert conductif 100
4.2 Prise en compte de la résistance de contact 100
4.2.1 Résistance de macro-constriction (R_{c_M}) 101
4.2.2 Résistance à l'interface (R_{c_I}) 101
5 Analyse paramétrique des résultats des simulations numériques 103
5.1 Influence de chaque paramètre 104
5.1.1 Résistance de contact 104
5.1.2 Géométrie représentative 106
5.1.3 Nombre de taille de billes 107
5.1.4 Masse volumique apparente 108
5.1.5 Force externe 109
5.1.6 Pression du gaz 109
5.2 Analyse de sensibilité par plan d'expériences 110
5.2.1 Construction du plan factoriel complet 110
5.2.2 Analyse et interprétation 114
6 Conclusion 115

V Caractérisation thermique expérimentale : Méthode du film chaud, mince et gardé 117
1 Introduction 117
2 Différentes méthodes expérimentales pour la caractérisation thermique des matériaux 118
2.1 Méthodes en régime stationnaire 118
2.1.1 Principe de la méthode de la plaque chaude gardée . . 118
2.1.2 Limites de la méthode de la plaque chaude gardée . . 119
2.2 Méthodes en régime instationnaire 120
2.2.1 Méthode du fil chaud 121
2.2.2 Sondes thermiques 121
2.2.3 Méthode flash 122
2.3 Méthodes appliquées aux aérogels de silice 122
2.3.1 Application de la méthode de la plaque chaude gardée 122
2.3.2 Application de la méthode du fil chaud 124
2.3.3 Application d'autres méthodes 125
2.4 Choix de la méthode 125

3 Dispositif expérimental du film chaud, mince et gardé 126
3.1 Instrumentation 126
3.1.1 Eléments principaux de la cellule centrale 126
3.1.2 Eléments secondaires 130
3.2 Protocole expérimental 132
3.3 Incertitudes de mesure 132
3.3.1 Incertitudes liées à la mesure 132
3.3.2 Incertitudes liées au dispositif 134
3.4 Caractérisation structurelle des échantillons 134
3.4.1 Matériau ABS test 134
3.4.2 Aérogels de silice monolithiques 135
3.4.3 Aérogels de silice granulaires 136
3.5 Modélisation du dispositif expérimental avec FEMLAB 138
4 Analyse des résultats expérimentaux 141
4.1 Matériau ABS test 141
4.1.1 Résultats à pression atmosphérique 141
4.1.2 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air 141
4.1.3 Matériau ABS avec film plastique 142
4.2 Aérogels de silice monolithiques 143
4.2.1 Résultats à pression atmosphérique 143
4.2.2 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air 145
4.3 Aérogels de silice granulaires 147
4.3.1 Résultats à pression atmosphérique sans force externe 147
4.3.2 Résultats à pression atmosphérique avec force externe 150
4.3.3 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air sans force externe 151
5 Conclusion 152

VI Conclusion et perspectives **155**

Bibliographie **157**

Table des figures

I.1 Classification des matériaux selon leur conductivité thermique d'après [1] 22
I.2 Structure du manuscrit et articulation des chapitres 24

II.1 Ménisques a) à l'interface liquide-gaz pour un gel et b) dans le cas d'un liquide mouillant dans un tube 26
II.2 Schématisation de l'effet du catalyseur sur la texture du gel 28
II.3 Diagramme de phase pression-température décrivant les phases thermodynamiques suivies lors du séchage supercritique 29
II.4 Etapes de synthèse d'un aérogel de silice monolithique à catalyse basique 30
II.5 Aérogels de silice monolithique et granulaires 31
II.6 Premiers ordres de construction de l'ensemble de Cantor 33
II.7 Premiers ordres de construction du flocon de Von Koch 33
II.8 Image d'un aérogel de silice fabriqué à partir d'une catalyse basique, obtenue par Micrographie par Transmission Electronique (TEM) au National Center for Electron Microscopy du laboratoire de Berkeley (image disponible sur le site web : http ://eande.lbl.gov/ecs/aerogels/sa-photos.html) 34
II.9 Domaine de fractalité compris entre les deux limites : taille de la particule et longueur de corrélation 35
II.10 Représentation logarithmique de la masse volumique locale d'un objet fractal en fonction de la longueur d'échelle 35
II.11 Représentation logarithmique de l'intensité diffusée par un objet fractal en fonction du vecteur de diffusion 36
II.12 Evolution du module de Young d'aérogels de silice pour différentes catalyses en fonction de la masse volumique apparente d'après [25] . . 38
II.13 Evolution de la vitesse du son longitudinale en fonction de la masse volumique apparente pour des aérogels provenant de toute sorte de fabrication d'après [28] (les symboles vides représentent les valeurs pour des aérogels sous vide) 39
II.14 Spectre de transmission d'un aérogel de silice de 3 mm d'épaisseur obtenu par un séchage en milieu alcoolique d'après [3] 40
II.15 Coefficient d'extinction spécifique dans l'infrarouge pour un aérogel de silice d'après [35] 41
II.16 Mur Trombe modifié pour améliorer l'utilisation passive de l'énergie solaire d'après [35] 42

III.1 Coefficient d'extinction spécifique moyen de Rosseland d'un aérogel de silice en fonction de la température d'après [47] 49

III.2 Contributions de chaque mode de transfert thermique et conductivité thermique totale en fonction de la masse volumique apparente d'un aérogel de silice, calculés à partir du modèle analytique. Valeurs expérimentales d'après [35] 50
III.3 Comparaison entre le modèle analytique et des valeurs expérimentales pour des aérogels organiques d'après [46] 51
III.4 a) Tapis de Sierpinski et b) Eponge de Menger, à l'ordre 3 51
III.5 Définition du maillage pour la discrétisation de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions 54
III.6 Conditions aux limites utilisées pour toutes les géométries étudiées pour calculer a) la conductivité thermique équivalente dans la direction x et b) dans la direction y 55
III.7 Illustration du calcul de la tortuosité, le chemin réel parcouru par le flux de chaleur entre deux points dans le solide est en blanc et la droite entre les deux mêmes points est grise 59
III.8 Mur de briques a) 3 par 3 et b) 9 par 9 59
III.9 Pavages 3 par 3 et 9 par 9 obtenus à partir de flocons de Von Koch à différents ordres 61
III.10 A gauche : Première étape de la construction d'une géométrie obtenue par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion. A droite : Exemple de déplacement de deux particules à la frontière . . . 62
III.11 Géométries obtenues par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion pour différentes concentrations et pour N=100 63
III.12 Pavage périodique 3 par 3 créé à partir d'une géométrie fractale obtenue par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion avec une concentration égale à 0.15 64
III.13 Champs de températures et conductivités thermiques équivalentes dans les directions x et y pour un flocon de Von Koch à l'ordre 1 70
III.14 Champs de températures et conductivités thermiques équivalentes dans les directions x et y pour un pavage de flocons 3 par 3 à l'ordre 1 . . . 70
III.15 Conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique à pression atmosphérique pour différents volumes de contrôle, dans le cas de murs de briques et de flocons à l'ordre 1 71
III.16 Conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique pour des pavages de flocons 3 par 3 pour différents ordres 72
III.17 Comparaison entre des pavages de flocons 3 par 3 à l'ordre 4 et le modèle analytique de Fricke *et al.* [45] présenté à la section 2.1 73
III.18 Conductivité thermique équivalente de géométries obtenues à partir d'un procédé DLCA en fonction de la tortuosité et de l'épaisseur de la chaîne de silice 75
III.19 Comparaison entre des pavages de flocons à l'ordre 4 et des pavages de fractales aléatoires obtenues par un procédé DLCA et de concentration égale à 0.15, à pression atmosphérique et sous vide parfait 76
III.20 Pavages de flocons avec différentes tailles de pores : a) 2 tailles à l'ordre 1 et b) 3 tailles à l'ordre 2 77
III.21 Conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique lorsque plusieurs conductivités gazeuses sont prises en compte en fonction de la taille des pores pour des pavages de flocons à l'ordre 1 et 2 77

IV.1 Schématisation de la zone de contact entre deux billes où la résistance de contact est considérée 82
IV.2 Schématisation des structures pour a) le modèle en série et b) le modèle en parallèle 83
IV.3 Schématisation des cellules élémentaires pour le modèle de a) Willey *et al.* [74] et b) Krischer *et al.* [75] 84
IV.4 Schématisation de la cellule élémentaire avec contact ponctuel, utilisée dans le modèle de Kunii et Smith [82] et analogie électrique associée . 85
IV.5 Schématisation de la cellule élémentaire avec zone de contact, utilisée dans les modèles de Hayashi [83] et Filali [68] 86
IV.6 Schématisation de la zone de contact entre deux solides, dans le cas a) d'un contact réel et b) d'un modèle uniforme à l'interface 88
IV.7 Représentation schématique de l'interface entre deux billes en contact pour décrire la résistance à l'interface 89
IV.8 Empilements de billes sphériques de même diamètre a) triangulaire et b) carré 91
IV.9 Empilements carrés étudiés a) 1 par 2, b) 2 par 2, c) 3 par 3 et d) 4 par 4 91
IV.10 Empilement triangulaire 3 par 3 étudié 92
IV.11 Empilement apollonien 93
IV.12 Empilement 3 par 3 avec deux tailles de billes a) carré et b) triangulaire 93
IV.13 Etude du rayon de contact sur un empilement de deux ou n billes a) avec force externe et b) sans force externe 94
IV.14 Rayon de contact entre deux billes en fonction de la masse volumique apparente et du diamètre des billes, sans force externe 95
IV.15 Rayon de contact (n-1) pour un empilement de n billes en fonction du diamètre des billes, sans force externe 96
IV.16 Rayon de contact entre deux billes en fonction de la force exercée sur la zone de contact et en fonction du diamètre des billes, pour une masse volumique apparente de 164 kg.m^{-3} 97
IV.17 Empilement carré 1 par 2 en fonction de la force externe 98
IV.18 Empilement carré et triangulaire 3 par 3 pour une force externe égale à 0.6 N et une seule taille de billes 99
IV.19 Empilement carré et triangulaire 3 par 3 pour une force externe égale à 0.6 N et deux tailles de billes 99
IV.20 Schématisation de la zone de contact entre deux billes où la conductivité thermique de contact est calculée 101
IV.21 Champ de températures (en K, à gauche) et champ de densités de flux (en W.m^{-2}, à droite) pour un empilement de billes 1 par 2 sous vide parfait lorsque le contact est considéré comme parfait 102
IV.22 Représentation schématique de l'interface entre deux billes à l'échelle des mésopores lorsque la structure interne est représentée par des flocons de Von Koch 102
IV.23 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction du rapport des conductivités solide et gazeuse pour des empilements carrés 3 par 3, à gauche : avec résistance de contact (symboles pleins), à droite : sans résistance de contact (symboles vides), **à pression atmosphérique** 104

IV.24 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la conductivité de la phase solide pour des empilements carrés 3 par 3, à gauche : avec résistance de contact (symboles pleins), à droite : sans résistance de contact (symboles vides), **sous vide parfait** 105
IV.25 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la longueur totale de contact pour des empilements carrés 3 par 3, avec résistance de contact (symboles pleins) et sans résistance de contact (symboles vides), à gauche : **à pression atmosphérique**, à droite : **sous vide parfait** 106
IV.26 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, à gauche : en fonction du rapport des conductivités solide et gazeuse, pour différentes géométries, avec résistance de contact, pour une force maximale de 0.6 N, **à pression atmosphérique**, à droite : en fonction de la conductivité de la phase solide, **sous vide parfait** 107
IV.27 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, à gauche : en fonction du rapport des conductivités solide et gazeuse, pour des empilements carrés et triangulaires 3 par 3, avec 1 ou 2 tailles de billes, avec résistance de contact, pour une force de maximale de 0.6 N, **à pression atmosphérique**, à droite : en fonction de la conductivité de la phase solide, **sous vide parfait** 108
IV.28 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, à gauche : en fonction de la masse volumique de la phase solide pour des empilements carrés 3 par 3, avec résistance de contact, à pression atmosphérique (symboles pleins) et sous vide parfait (symboles vides), à droite : en fonction de la masse volumique de l'empilement 109
IV.29 Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la force externe, pour des empilements carrés 3 par 3, avec résistance de contact, à pression atmosphérique (symboles pleins) et sous vide parfait (symboles vides) 110
IV.30 Effets principaux des six facteurs sur la conductivité thermique équivalente de l'empilement 115

V.1 Principe de la plaque chaude gardée 119
V.2 Dispositif expérimental du fil chaud et exemple de thermogramme . . 121
V.3 Schéma du dispositif expérimental LOLA III d'après [108] 123
V.4 Schéma du dispositif expérimental VICTOR d'après [110] 124
V.5 Dispositif expérimental du film chaud, mince et gardé 127
V.6 Photographie du film chaud, mince et gardé fixé sur le portique 128
V.7 Schéma de la couche des deux résistances et de la couche des thermocouples du film chaud 128
V.8 Photographie de la plaque froide en laiton évidée 129
V.9 Photographie des plaques froides fixées sur le portique 129
V.10 Schéma de fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile 131
V.11 Portique avec les vis micrométriques et les jauges extensométriques . . 132
V.12 Exemple d'un relevé de la température chaude sur le film mince en fonction du temps et résultat après lissage par un filtre numérique . . 133
V.13 Photographies du matériau ABS test, recouvert d'un film plastique sur celle de droite 134

V.14 Echantillons monolithiques d'aérogel de silice sain (à gauche) et fissuré (à droite) 135
V.15 Grains d'aérogel des trois différents échantillons étudiés : 1, 3 et 5 mm de diamètre 137
V.16 Enveloppes cylindriques de 70 mm de diamètre et de 6, 9 et 12 mm de hauteur remplies d'aérogel de silice granulaire de 3 mm de diamètre . 138
V.17 Schéma de la cellule centrale du dispositif expérimental utilisée pour la modélisation sur FEMLAB 139
V.18 Profils de température sur une coupe le long du film central avec a) la même densité de flux égale à 300 W.m^{-2} et b) avec des densités différentes entre la zone centrale (300 W.m^{-2}) et périphérique (368 W.m^{-2}) 140
V.19 Champ des températures de la cellule centrale modélisée avec FEMLAB pour $Q_{central} = 300\ W.m^{-2}$ et $Q_{periph} = 368\ W.m^{-2}$ 141
V.20 Conductivité thermique apparente en fonction de la pression de l'air pour le matériau ABS 142
V.21 Comparaison des résultats entre les résultats de notre modèle numérique, du modèle analytique de la littérature et nos valeurs expérimentales pour des aérogels de silice monolithiques **à pression atmosphérique** 145
V.22 Conductivités thermiques apparente mesurée et équivalente en fonction de la pression de l'air pour les échantillons 1 146
V.23 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air pour a) un aérogel de silice monolithique de 270 kg.m^{-3}, de 11 mm d'épaisseur et pour une pression externe de 1 bar d'après [43], b) un échantillon monolithique de 170 kg.m^{-3} d'après [92] et c) un échantillon monolithique opacifié de 120 kg.m^{-3} d'après [94] 147
V.24 Conductivité thermique apparente mesurée pour nos échantillons granulaires de différentes épaisseurs 148
V.25 Conductivité thermique apparente mesurée pour nos échantillons granulaires en fonction de la taille moyenne des grains 149
V.26 Conductivité thermique apparente mesurée à l'aide d'un fil chaud pour des aérogels de silice granulaires, d'après [92] 149
V.27 Conductivité thermique apparente mesurée pour une paire d'échantillons granulaires de 3 mm de diamètre et 9 mm de hauteur, en fonction de la force totale exercée 150
V.28 Conductivité thermique apparente mesurée en fonction de la pression de l'air pour nos échantillons granulaires en fonction du diamètre moyen des grains et pour un échantillon de 24 mm d'épaisseur, constitué d'un mélange de grains entre 1 et 2 mm de diamètre, et avec une pression externe de 0.1 bar d'après [45] 151

Liste des tableaux

II.1 Classification des pores selon leur taille 32
II.2 Synthèse des caractéristiques structurelles des aérogels de silice à catalyse basique 37
II.3 Synthèse des applications majeures des aérogels en fonction des propriétés physiques utilisées d'après [41] et [42] 43

III.1 Caractéristiques physiques de la silice 47
III.2 Régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen 55
III.3 Tortuosité de flocons de Von Koch et de pavages de flocons 3 par 3 en fonction de l'ordre 60
III.4 Tortuosité des géométries présentées à la figure III.11 63
III.5 Comparaison sur deux géométries simples des conductivités thermiques équivalentes obtenues avec une méthode d'analogie électrique et avec notre modèle numérique stationnaire (les conductivités thermiques sont exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$) 65
III.6 Comparaison des conductivités thermiques équivalentes de deux géométries, obtenues avec le modèle développé par Rochais *et al.* [56] et avec notre modèle numérique stationnaire (les conductivités thermiques sont exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$) 66
III.7 Profils des températures pour deux géométries simples, obtenus avec le logiciel FEMLAB et avec notre modèle numérique stationnaire 67
III.8 Profils des températures pour un flocon de Von koch à l'ordre 1 et un pavage de flocons 3 par 3 obtenus avec notre modèle numérique stationnaire et la solution convergée de notre modèle instationnaire . . 69
III.9 Conductivité thermique de l'air confiné selon la taille du pore 78

IV.1 Masses volumiques et conductivités thermiques des billes sphériques constituées d'un matériau homogène équivalent 92
IV.2 Longueur de contact pour un empilement carré 1 par 2 en fonction de la force externe de compression 98
IV.3 Résistance et conductivité thermique de contact pour un empilement carré 1 par 2 et pour une masse volumique apparente de l'aérogel de 164 $kg.m^{-3}$ 103
IV.4 Codage des facteurs pour le plan factoriel complet 2^k 111
IV.5 Matrice d'expériences avec 64 lignes et 6 colonnes, ainsi que les réponses (conductivité thermique équivalente exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$) à chaque expérience, première partie 112

IV.6 Matrice d'expériences avec 64 lignes et 6 colonnes, ainsi que les réponses (conductivité thermique équivalente exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$) à chaque expérience, deuxième partie 113
IV.7 Effet principaux pour les différents facteurs étudiés 114

V.1 Analyse texturale des échantillons granulaires par la technique d'adsorption-désorption d'azote (les résultats ont une incertitude de 4%) 137
V.2 Caractéristiques des empilements pour les trois échantillons de taille différente 138
V.3 Propriétés physiques des matériaux utilisés pour la modélisation du transfert thermique de la cellule centrale dans FEMLAB 140
V.4 Résultats pour le matériau ABS à pression atmosphérique 141
V.5 Résultats pour les aérogels de silice monolithiques à pression atmosphérique 144
V.6 Différentes conductivités thermiques pour nos échantillons d'aérogel de silice monolithique 144
V.7 Bilan sur les mesures faites à pression atmosphérique et à 10^{-2} mbar pour les échantillons 1 146
V.8 Bilan sur les mesures faites à pression atmosphérique et à 10^{-2} mbar pour les échantillons de 9 mm d'épaisseur (les valeurs sont exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$) 152

Chapitre I

Introduction générale

Contexte :

Le développement technologique actuel conduit les industriels à utiliser des matériaux de plus en plus performants. La recherche est alors motivée par les exigences de ces acteurs pour la conduite d'études sur des nouveaux matériaux. Parmi ceux-ci, les milieux poreux forment une famille de matériaux potentiellement intéressants, notamment grâce à un large panel d'étonnantes propriétés physiques.

L'aérogel de silice est un matériau nanoporeux aux propriétés physiques remarquables : électrique, acoustique, optique, thermique. Nous allons nous intéresser à leur performance isolante en vue de les utiliser dans le domaine du bâtiment. Pour se rendre compte du potentiel de ces aérogels, il faut les comparer à d'autres matériaux plus classiques.

Sur la figure I.1, une classification générale des matériaux est représentée selon la conductivité thermique, caractéristique intrinsèque à chaque matériau. Les aérogels de silice rentrent dans la catégorie des "superisolants". Leur conductivité thermique est plus faible que la valeur de l'air libre à pression atmosphérique et à température ambiante, c'est-à-dire environ 0.025 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Certaines applications de ces matériaux commencent déjà à apparaître dans le domaine du bâtiment. Ils peuvent par exemple être utilisés dans les doubles vitrages en remplacement de la lame d'air [2]. Ils pourraient aussi servir comme âme dans un panneau isolant sous vide, leur performance isolante étant accrue dans le vide.

Malgré le coût encore important de ces matériaux, ils commencent à être commercialisés. Les recherches sur la synthèse d'aérogel à moindre coût sont nombreuses et permettent de laisser penser à un avenir prometteur dans le domaine du bâtiment face à des isolants plus traditionnels.

Le transfert thermique dans des aérogels a commencé à être étudié en 1985 à partir de données expérimentales. Pendant 10 ans les travaux sur ce thème se succèdent. Puis les études s'arrêtent pour reprendre un nouvel essor actuellement. Ce regain d'intérêt montre bien que la recherche sur des matériaux innovants est plus que jamais d'actualité et que la compréhension des phénomènes physiques dans ces matériaux nanoporeux n'a pas encore abouti.

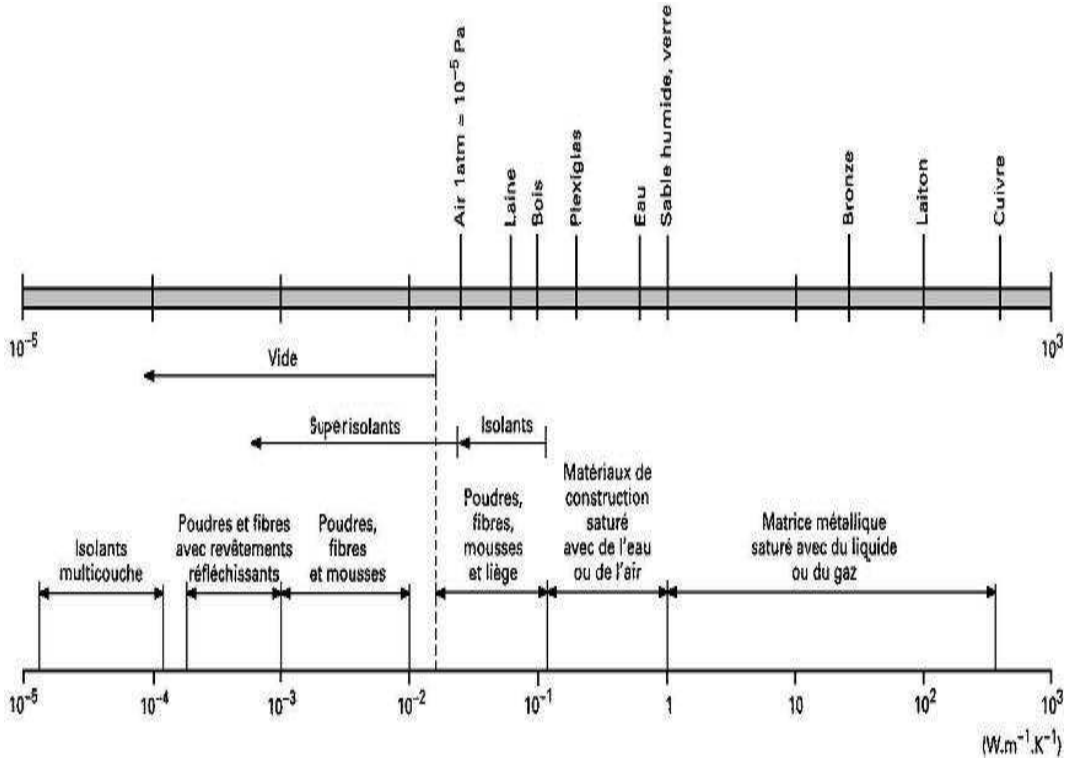


FIG. I.1 – Classification des matériaux selon leur conductivité thermique d'après [1]

Objectifs :

De manière générale, nos travaux ont pour but de comprendre les transferts thermiques dans des milieux nanoporeux et plus particulièrement les transferts conductifs. L'aérogel de silice est alors un bon matériau d'étude mais les résultats peuvent s'étendre à d'autres matériaux poreux.

Nous allons étudier l'aérogel de silice à deux échelles différentes. Tout d'abord, le transfert conductif à l'échelle du nanopore dans le matériau sous forme monolithique est analysé à l'aide d'un modèle numérique. L'influence de paramètres structurels est étudiée dans le but d'optimiser les performances isolantes de ces matériaux. Un autre modèle numérique est ensuite appliqué à des empilements granulaires à l'échelle macroscopique. Pour chaque cas, la représentation géométrique est l'une de nos principales préoccupations.

L'analyse numérique des transferts conductifs est enfin complétée par une caractérisation thermique expérimentale de ces matériaux.

Contenu des chapitres :

Ce manuscrit est divisé en six chapitres, le premier et le dernier étant les chapitres introductif et final.

Le chapitre II présente les aérogels de silice, aussi bien d'un point de vue chimique avec le processus de fabrication que d'un point de vue physique avec leurs caracté-

ristiques structurelles et leurs différentes propriétés remarquables. La connaissance acquise sur ces matériaux nous sert d'assise pour nos travaux. Ce chapitre se trouve donc en amont des autres.

Le chapitre III est dédié à l'étude numérique en deux dimensions des transferts conductifs dans des matériaux nanoporeux à l'état consolidé. L'aérogel de silice est alors considéré à l'échelle du nanopore. Une analyse approfondie de la structure interne de ces matériaux nous a permis de proposer des représentations géométriques originales indispensables au travail de modélisation numérique. Cette étude nous a conduit à définir une conductivité thermique équivalente, grandeur fondamentale qui permet d'examiner les diverses influences de paramètres structurels.

La modélisation numérique d'empilements réguliers de billes sphériques représentant des aérogels de silice granulaires est présentée au chapitre IV. Les caractéristiques macroscopiques des grains sont attribuées à partir des résultats recueillis au chapitre III. Les transferts conductifs dans ces empilements sont analysés à partir d'un modèle original. En effet, le modèle numérique en deux dimensions prend en compte les résistances de contact entre grains calculées à partir d'un modèle analytique. Un travail sur les nombreux paramètres entrant en jeu dans la modélisation est alors effectué avec une méthode de plan d'expériences.

Le chapitre V propose une étude expérimentale des conductivités thermiques d'aérogels de silice monolithiques et granulaires. Le dispositif expérimental retenu est spécialement conçu pour des matériaux superisolants. La méthode du film mince, chaud et gardé prend effectivement en compte les difficultés de la mesure liées à de très faibles conductivités thermiques. Les résultats expérimentaux de ce chapitre sont alors confrontés aux résultats numériques obtenus aux chapitres III et IV et aux résultats expérimentaux de la littérature.

La figure I.2 permet de visualiser l'articulation entre les quatre principaux chapitres.

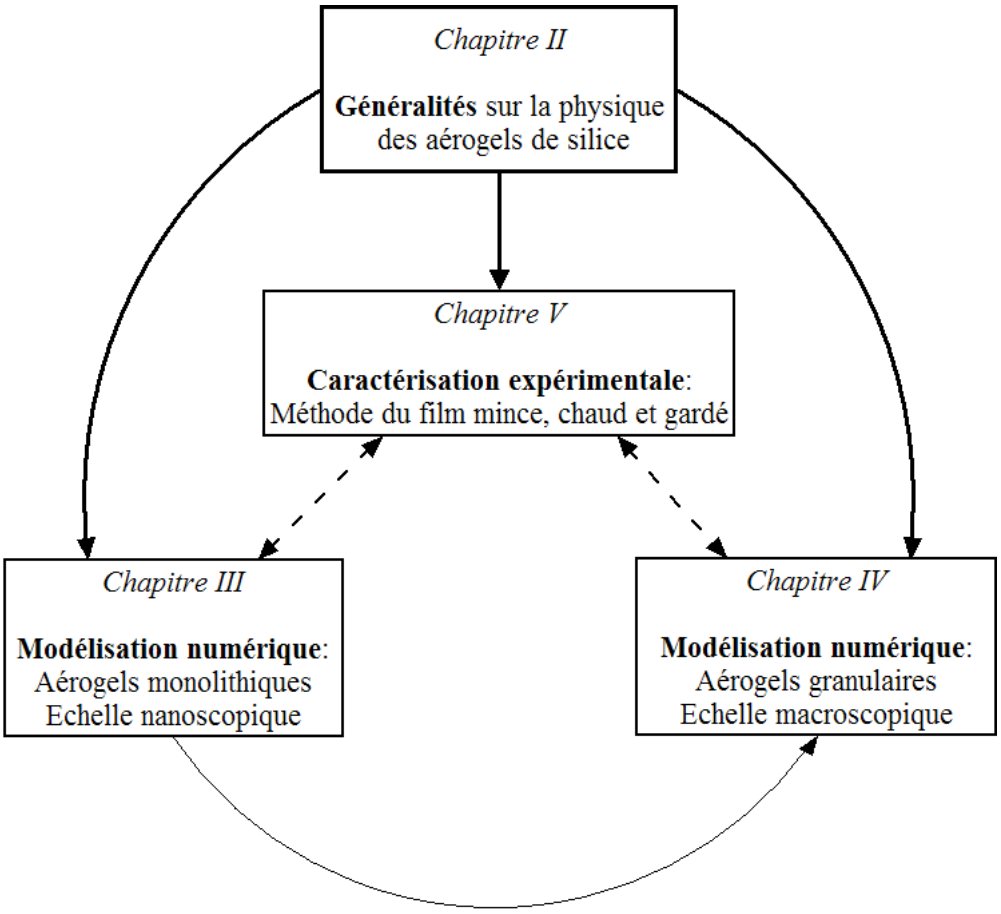


FIG. I.2 – Structure du manuscrit et articulation des chapitres

Chapitre II

Physique des aérogels de silice

1 Introduction

Plusieurs catégories d'aérogels ont déjà été synthétisées. A ce jour, il existe : les aérogels d'oxyde simple qui sont les plus communs, les aérogels d'oxyde mixte ou d'ordre supérieur, les aérogels organiques, les aérogels hybrides organiques/minéraux ou à base de métalloïdes, les aérogels dopés, essentiellement par des atomes métalliques [3], les aérogels densifiés et les composites. Tous proviennent d'un même procédé de fabrication mais ont des propriétés physiques différentes.

L'aérogel de silice fait partie des aérogels d'oxyde simple et présente des propriétés physiques intéressantes pour une application dans le domaine de l'isolation thermique des bâtiments. Ce chapitre est dédié à la présentation des aérogels de silice, ce qui servira de base au déroulement des travaux décrits dans les chapitres suivants.

Nous décrirons dans un premier temps le processus de fabrication d'un aérogel de silice monolithique et nous verrons comment obtenir des aérogels de silice granulaires. A partir de la description du procédé de synthèse, nous analyserons les caractéristiques structurelles macroscopiques et microscopiques. De cette structure interne remarquable découlent les propriétés physiques intéressantes, à savoir : les propriétés thermiques, acoustiques, optiques et mécaniques. Nous verrons enfin que les domaines d'application de l'aérogel de silice sont vastes.

2 Processus de fabrication d'un aérogel de silice

Un gel est formé d'un squelette de fibres réticulées, c'est-à-dire formant un réseau, qui retiennent un liquide. Les forces s'exerçant entre ces deux constituants assurent la stabilité de l'ensemble. Lorsque le gel est séché à l'air libre, la structure du gel s'effondre sous l'effet des tensions de surface (cf. Fig. II.1). Cette tension superficielle est aussi responsable de la création d'un ménisque à la surface d'un liquide contenu dans un tube. De la même manière, des ménisques se forment dans les pores du gel remplis de liquide. Lorsque le liquide s'évapore, les ménisques se retirent et font écrouler la structure. A la fin du séchage à l'air, il ne reste plus qu'environ 20% du volume initial.

En 1932, à l'université de Stanford (Etats-Unis), Kistler est parvenu, le premier, à sécher des gels en conservant la structure du résidu solide [4]. En extrayant le liquide d'un gel humide sous pression et à haute température, Kistler a été capable de produire un matériau extrêmement léger avec des porosités atteignant 98%. Kistler appela

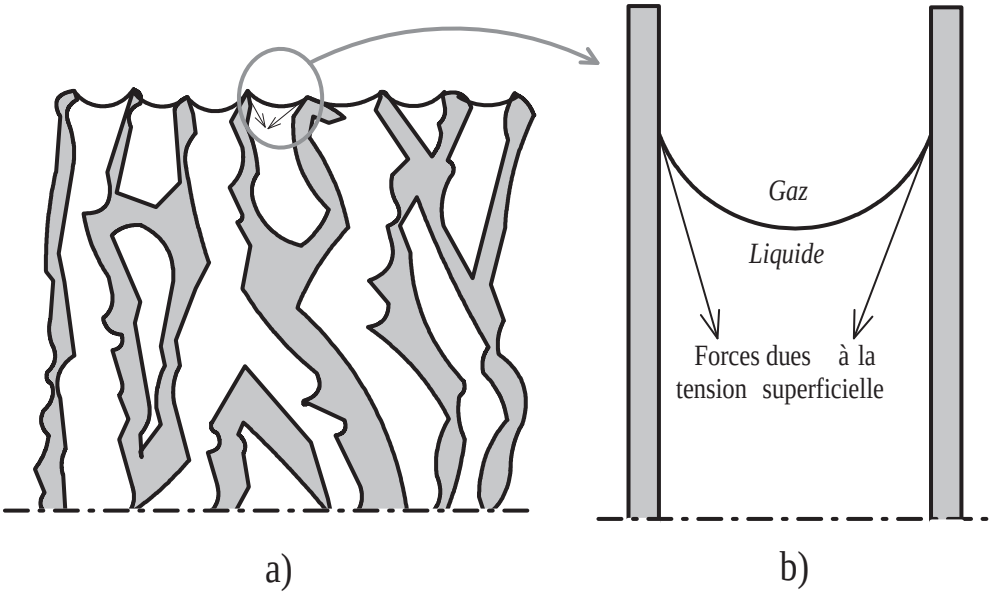


FIG. II.1 – Ménisques a) à l'interface liquide-gaz pour un gel et b) dans le cas d'un liquide mouillant dans un tube

ces solides "aérogels". Les premiers gels étudiés étaient des gels de silice (principal composant du verre ordinaire).

L'étude des aérogels fut ensuite délaissée car le temps de préparation était trop important. Ce n'est qu'au début des années 1960 que Teichner et son équipe de l'université de Lyon ont repris les travaux de Kistler et améliorèrent la synthèse des aérogels. Pour fabriquer un aérogel de silice selon la méthode de Teichner, un liquide incolore appelé TetraMethOxySilane (TMOS) est mélangé à de l'eau et hydrolysé dans une solution de méthanol. Teichner obtint alors un gel appelé "alcogel" puisque le liquide remplissant les pores était un alcool. Le procédé de fabrication de ces gels est appelé "sol-gel".

2.1 Procédé sol-gel pour l'obtention d'un alcogel

Les gels de silice peuvent être synthétisés de deux manières différentes intégrées au procédé sol-gel : la voie minérale ou la voie organique. La première méthode procède à la déstabilisation de solution colloïdale de silice, tandis que la seconde procède à deux réactions successives : l'hydrolyse et la polycondensation d'alcoxysilanes ($Si(OR)_4$) [5].

Les échantillons sur lesquels nous avons travaillé ont été synthétisés par voie organique. Nous ne décrirons en détail que ce dernier procédé.

– *Hydrolyse :*

$$\begin{aligned} Si(OR)_{4(liq.)} + 4H_2O_{(liq.)} &\longleftrightarrow Si(OH)_{4(liq.)} + 4ROH_{(liq.)} \\ alcoxysilane + eau &\longleftrightarrow acide\ silicique + alcool \end{aligned} \tag{II.1}$$

Cette équation est le bilan de la réaction si elle est totale. Or l'hydrolyse se fait progressivement et les quatre sites réactionnels ne sont pas hydrolysés simultanément et systématiquement.

– *Polycondensation :*

$$\begin{array}{rcl} \equiv Si - OH_{(liq.)} + HO - Si \equiv_{(liq.)} & \longleftrightarrow & \equiv Si - O - Si \equiv_{(solid.)} + H_2O_{(liq.)} \\ acide\ silicique + acide\ silicique & \longleftrightarrow & squelette + eau \end{array} \tag{II.2}$$

Durant cette seconde étape a lieu une polymérisation spontanée conduisant à la formation de ponts siloxanes (Si-O-Si) et à la création d'un réseau de silice tridimensionnel. Si l'hydrolyse n'est pas complète, a lieu parallèlement une seconde réaction de polymérisation avec l'alcoxysilane restant :

$$\begin{array}{rcl} \equiv Si - OH_{(liq.)} + RO - Si \equiv_{(liq.)} & \longleftrightarrow & \equiv Si - O - Si \equiv_{(solid.)} + ROH_{(liq.)} \\ acide\ silicique + alcoxysilane & \longleftrightarrow & squelette + alcool \end{array} \tag{II.3}$$

Pour la polycondensation, deux types de précurseurs alcoxysilanes peuvent être utilisés : le TetraEthOxySilane (TEOS) de groupement organique éthanol et le TetraMethOxySilane (TMOS) de groupement organique méthanol. Ces réactions sont généralement réalisées au sein d'un solvant. On utilise le plus souvent l'alcool équivalent au groupement organique du précurseur (i.e. éthanol ou méthanol). Pour la synthèse de nos échantillons, le précurseur choisi est le TMOS ; son alcool normalement associé est le méthanol mais pour des raisons de sécurité (toxicité du méthanol), l'éthanol est privilégié.

2.2 Influence des conditions de synthèse par la voie organique

La concentration en précurseur (agent gélifiant), le pH de la solution d'hydrolyse et la température de gélification sont des facteurs qui modifient les vitesses de réaction et par conséquent, influencent la texture du gel obtenu [6]. De la même manière, les conditions de vieillissement des gels jouent un rôle dans la texture finale de l'alcogel.

2.2.1 Influence de la concentration en agent gélifiant

Le temps de gélification diminue lorsque la concentration en TMOS augmente [7]. Les agrégats étant plus proches les uns des autres, ils se connectent rapidement pour former un squelette réticulé où les agrégats sont de petite taille (puisqu'ils n'ont pas eu le temps de croître) et où les pores sont de petite taille (puisque les agrégats sont proches les uns des autres). Par ailleurs, la masse volumique apparente du gel est inversement proportionnelle au degré de dilution du TMOS dans l'alcool.

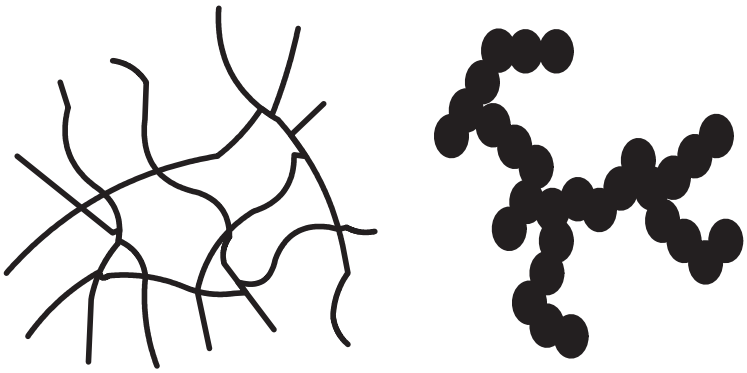
2.2.2 Influence du pH de la solution d'hydrolyse

Les cinétiques des réactions étant lentes à température ambiante, un catalyseur, acide ou basique, est généralement ajouté à la solution. Le type et la proportion du catalyseur influencent grandement les propriétés structurelles des gels. Le pH de la

solution permet de favoriser soit l'hydrolyse, soit la polycondensation.

- *Catalyse acide : l'hydrolyse est favorisée*
  L'hydrolyse est complète avant que la polycondenstion ne débute. Il se forme un réseau polymérique très ramifié, constitué d'entités élémentaires de petite taille (cf. Fig. II.2 a).

- *Catalyse basique : la polycondensation est favorisée*
  Les monomères même partiellement hydrolysés commencent à se condenser. Les agrégats sont donc de grande taille, créant ainsi des espaces vides plus importants et donc un réseau plus fragile (cf. Fig. II.2 b). Le temps de gélification est alors beaucoup plus faible que dans le cas d'une catalyse acide.



a) Catalyse acide b) Catalyse basique

Fig. II.2 – Schématisation de l'effet du catalyseur sur la texture du gel

Les aérogels de silice monolithiques fabriqués pour nos travaux ont été réalisés à partir de gels synthétisés en catalyse basique (solution ammoniacale).

2.2.3 Influence de la température de gélification

L'hydrolyse et la polycondensation sont des réactions thermiquement activées. Ainsi, plus la température de gélification est élevée, plus la solution gélifie rapidement.

2.2.4 Influence du vieillissement

Lorsque l'alcogel est conservé dans l'alcool (pour éviter le séchage à l'air), la réaction de polycondensation peut se prolonger même après gélification. L'apparition de nouvelles liaisons siloxanes (Si-O-Si) rigidifie le réseau. Le gel se contracte et sa masse volumique apparente augmente.

2.3 Séchage supercritique pour l'obtention d'un aérogel

Une fois le gel formé, il existe deux méthodes pour éliminer la phase liquide : le séchage classique et le séchage supercritique.

Le séchage classique, par évaporation de la phase liquide à pression atmosphérique et à température ambiante, conduit à une contraction du gel. En raison des forces capillaires par la création de l'interface liquide-gaz, la contraction induit un retrait irréversible. La texture du xérogel (gel séché) est alors très différente de celle du gel de départ.

Pour conserver la texture poreuse du solide initial, le séchage supercritique permet d'éviter l'apparition de l'interface liquide-gaz. Au-delà du point critique sur le diagramme d'état d'un alcool pur (cf. Fig. II.3), on ne distingue plus la phase liquide de la phase gazeuse. Pour l'éthanol, la pression critique est de 6,3 MPa et la température critique est égale à 240°C. L'énergie interfaciale devient nulle et plus aucun phénomène de capillarité n'apparaît dans le réseau poreux.

Tout d'abord, le gel à sécher est placé dans un autoclave, puis la pression et la température sont augmentées simultanément. Concernant les aérogels de silice monolothiques synthétisés pour ces travaux, la pression maximale dans l'autoclave est égale à 12 MPa et la température maximale est égale à 350°C. L'évacuation du fluide supercritique est ensuite effectuée de manière isotherme jusqu'à la pression atmosphérique. Le matériau obtenu est appelé aérogel [8]. Il est caractérisé par une texture très ouverte, c'est-à-dire un grand volume poreux et une grande surface spécifique. De très grandes porosités peuvent alors être obtenues, jusqu'à 99.85% pour un aérogel de densité égale à 3 kg.m^{-3} [9].

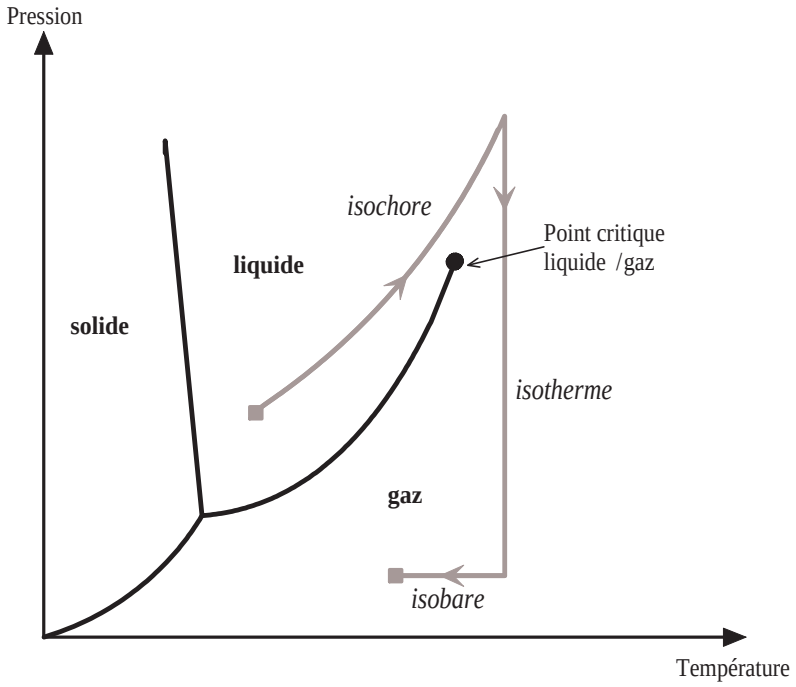


Fig. II.3 – Diagramme de phase pression-température décrivant les phases thermodynamiques suivies lors du séchage supercritique

La figure II.4 résume les étapes nécessaires à la fabrication d'aérogels de silice monolithiques à catalyse basique.

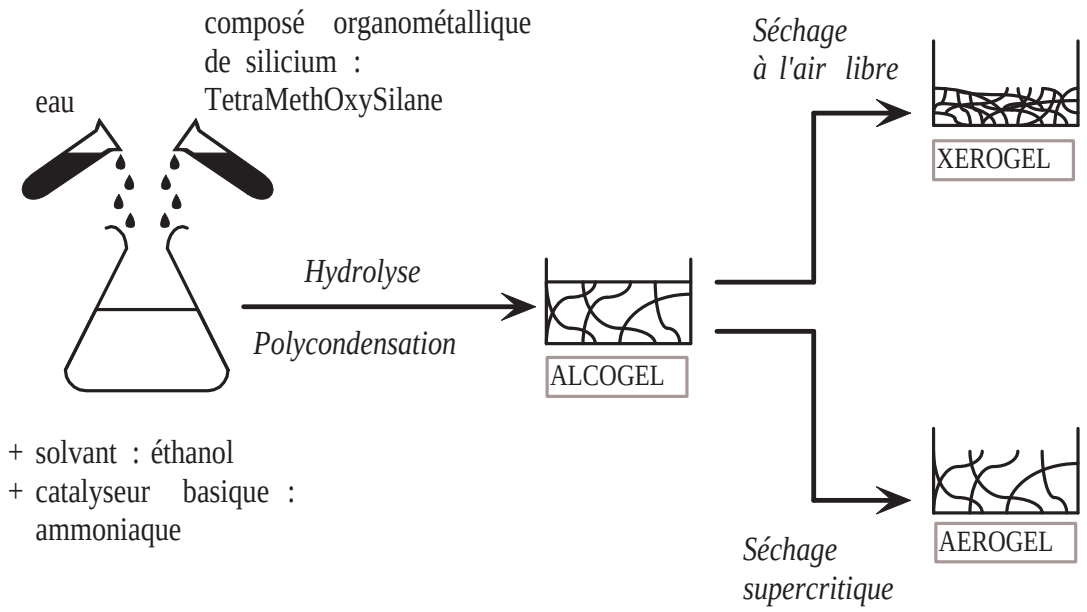


FIG. II.4 – Etapes de synthèse d'un aérogel de silice monolithique à catalyse basique

2.4 Mise en forme

Suivant les applications envisagées des aérogels, les formes requises peuvent être très différentes. La mise en forme des aérogels monolithiques (cf. Fig. II.5) est réalisée soit par moulage, soit par usinage. Ce dernier, suivant la finesse de la découpe, engendre une surface de diffusion plus ou moins prononcée qui peut altérer les propriétés de transparence des aérogels. Une solution pour y remédier consiste à procéder par moulage directement réalisé à partir de la solution avant gélification. La solution liquide est versée dans un moule dont la forme et les dimensions sont calculées préalablement en tenant compte du retrait que subira le gel pendant les opérations conduisant à l'aérogel. Les moules sont souvent réalisés dans des récipients de laboratoire en verre.

Pour des applications thermiques ne nécessitant pas une qualité de transparence, les granules (cf. Fig. II.5) sont préférés aux monolithes. En effet, ils présentent non seulement un coût de production plus faible que celui des monolithes mais également une plus grande facilité de mise en œuvre. Par exemple, ils peuvent directement être insérés entre les parois de l'objet à isoler thermiquement. Ils ont l'aspect de sphères plus ou moins régulières de quelques millimètres de diamètre. Les granules sont formés à partir d'une solution de silicate de soude (produit peu coûteux). Cette solution est pulvérisée avec une solution acide. Les gouttelettes se transforment instantanément en gels. Les granules sont ensuite rincés à l'eau pour enlever les sels alcalins. Ils sont ensuite séchés dans des conditions supercritiques en utilisant le dioxyde de carbone [10]. Il est aussi possible de fabriquer des granules à partir du broyage de monolithes. Les grains sont alors plus anguleux qu'avec une fabrication directe.

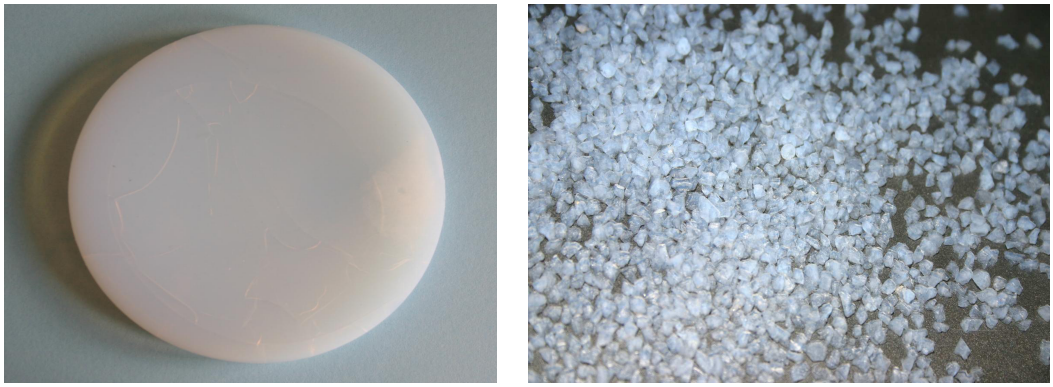


Fig. II.5 – Aérogels de silice monolithique et granulaires

3 Caractéristiques structurelles

Après avoir décrit la fabrication des aérogels de silice, nous allons étudier l'organisation interne de la structure à deux échelles différentes. Ainsi les caractéristiques macroscopiques, puis microscopiques sont décrites dans cette partie et sont le point de départ de l'étude thermique effectuée au cours de cette thèse sur ces matériaux multi-échelles.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux caractéristiques d'aérogels de silice monolithiques synthétisés à partir d'une catalyse basique.

3.1 Caractéristiques macroscopiques

3.1.1 Masse volumique

Nous distinguerons deux masses volumiques pour caractériser l'aérogel :

– la masse volumique du réseau squelettique appelée masse volumique apparente et qui se calcule par cette formule :

$$\rho_{app} = \frac{masse_{squelette}}{volume_{total}}. \tag{II.4}$$

La masse du squelette est mesurable par une simple pesée (la masse de l'air dans les pores est alors négligée) et le volume total de l'échantillon, sous forme cylindrique dans notre cas, est obtenu par mesure directe au pied à coulisse. La masse volumique apparente des aérogels de silice peut varier de 3 à 900 kg.m^{-3} [11] en fonction des proportions de chaque réactif lors de la synthèse.

– la masse volumique de la phase solide est égale à :

$$\rho_{sol} = \frac{masse_{squelette}}{volume_{squelette}}. \tag{II.5}$$

La mesure du volume occupé par le squelette est effectuée par pycnométrie à l'hélium en raison de la porosité totalement ouverte. Le volume du squelette est égal à la différence entre le volume total et le volume d'hélium absorbé correspondant au volume poreux. Nous prendrons comme valeur celle de la silice amorphe c'est-à-dire 2200 kg.m^{-3}.

3.1.2 Porosité

La porosité, notée Π, de l'aérogel est le rapport du volume poreux sur le volume total :

$$\Pi = \frac{volume_{pores}}{volume_{total}} = 1 - \frac{volume_{squelette}}{volume_{total}} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{sol}}. \quad \text{(II.6)}$$

Pour les aérogels de silice les plus légers, de masse volumique égale à 3 kg.m^{-3}, la porosité est de l'ordre de 99.75% et pour les aérogels usuels (autour de 100 kg.m^{-3}), la porosité est de l'ordre de 95%. L'aérogel de silice est souvent comparé à de la fumée solidifiée.

3.1.3 Surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Le principe physique universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datent de 1938 [12]. Dans le cas des aérogels, la surface spécifique mesurée à partir de l'adsorption d'azote sur le principe BET est particulièrement importante puisqu'elle peut atteindre 1000 m^2.g^{-1}.

3.2 Caractéristiques microscopiques

3.2.1 Distribution des tailles de pores

Conformément aux recommendations de l'International Union of Pure and Applied Chemestry (IUPAC), la terminologie concernant les pores est déterminée en fonction de leur taille (cf. Tab. II.1) [13].

Taille des pores (L en nm)	Type de pores
L<2	micropores
2<L<50	mésopores
L>50	macropores

Tab. II.1 – Classification des pores selon leur taille

Il existe trois types de techniques de caractérisation de la porosité :
- visualisation directe des pores par microscopie optique ou électronique,
- méthodes indirectes par introduction d'un corps étranger (adsorption d'azote [12, 14, 15] ou porosimétrie au mercure [16]),
- thermoporométrie [17, 18].

La technique d'adsorption d'azote est décrite dans le chapitre V lorsqu'une caractérisation précise des échantillons est menée.

Les aérogels sont des matériaux ultraporeux si l'on regarde le volume total des pores. Ils sont mésoporeux si l'on regarde la taille des pores. La taille des pores est donc comprise entre 2 et 50 nm (cf. Tab. II.1). Cette dernière propriété conduit au

fait que les aérogels sont des matériaux très peu perméables (perméabilité allant de 1 à 10 nm^2) [19].

3.2.2 Arrangement spatial des agrégats : fractalité

La notion de géométrie fractale introduite par Mandelbrot [20] permet de caractériser des objets présentant des irrégularités à toutes les échelles.

L'autosimilarité est une des propriétés d'un objet fractal. Il s'agit d'une propriété d'invariance d'échelle. Un objet autosimilaire possède une homothétie interne, c'est-à-dire qu'un même élément ou motif, appelé générateur, est présent à toutes les échelles.

Il existe deux types d'autosimilarité :

– l'autosimilarité parfaite pour laquelle, à toutes les échelles, les motifs sont rigoureusement les mêmes, comme par exemple l'ensemble de Cantor (cf. Fig. II.6) ou le flocon de Von Koch (cf. Fig II.7). Il s'agit d'un concept mathématique. A partir d'un élément générateur correspondant à l'ordre 0, un objet fractal est construit en répétant à chaque phase de la construction (ou ordre) la même loi géométrique.

Fig. II.6 – Premiers ordres de construction de l'ensemble de Cantor

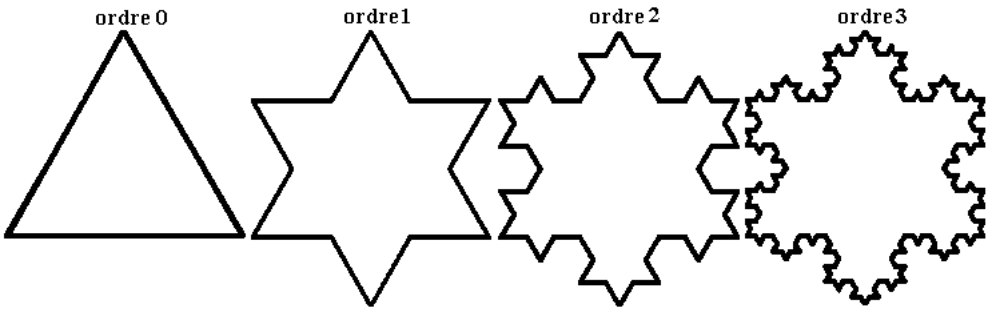


Fig. II.7 – Premiers ordres de construction du flocon de Von Koch

– l'autosimilarité statistique correspond aux objets trouvés dans la nature qui ne présentent pas une structure rigoureusement fractale au sens mathématique. C'est le cas des aérogels issus d'un processus d'agrégation aléatoire qui ne possèdent qu'en moyenne la propriété d'invariance par dilatation d'échelle (cf. Fig. II.8) [21].

Sapoval [22] indique comment la géométrie fractale est devenue le moyen indispensable à la description et à la compréhension des systèmes très irréguliers. De la

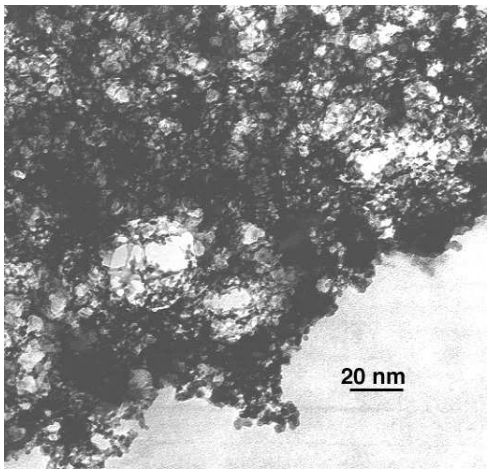


FIG. II.8 – Image d'un aérogel de silice fabriqué à partir d'une catalyse basique, obtenue par Micrographie par Transmission Electronique (TEM) au National Center for Electron Microscopy du laboratoire de Berkeley (image disponible sur le site web : http ://eande.lbl.gov/ecs/aerogels/ sa-photos.html)

même manière, autosimilarité parfaite (fractale déterministe) et autosimilarité statistique (fractale aléatoire) sont deux notions complémentaires qui nous serviront pour représenter la structure interne des aérogels de silice (cf. Chapitre III).

Pour un objet fractal de masse plongé dans un espace de dimension d, la masse m de la structure incluse dans une sphère de rayon l (longueur d'échelle) suit la loi $m \propto l^{D_f}$ où D_f est une valeur non entière appelée dimension fractale de masse qui caractérise l'irrégularité de la distribution en masse de la structure. La masse volumique varie avec la longueur d'échelle l selon la loi $\rho_{app}(l) \propto l^{D_f-3}$ pour un objet placé dans un espace à trois dimensions ($d = 3$).

Il existe aussi des fractales de surface qui sont caractérisées par une répartition en masse homogène et une surface infiniment rugueuse. La dimension fractale de surface D_s traduit l'irrégularité de la surface s et suit la loi $s \propto l^{D_s}$. A une échelle suffisamment petite, toute fractale de masse peut être considérée comme une fractale de surface.

La dimension fractale est déterminée entre deux limites : la taille a_p des particules primaires constituant le réseau de la phase solide et la longueur de corrélation ξ ou taille moyenne des amas [21].

La figure II.9 décrit les différents domaines en fonction de ces limites inférieure et supérieure. Lorsque l devient de l'ordre de grandeur de la particule, le milieu devient dense et la masse devient proportionnelle à l^3. La masse volumique associée correspond alors à la masse volumique de la phase solide ρ_{sol}. Lorsque l devient grande devant la taille des pores et des agrégats, le milieu apparaît à nouveau homogène et la masse devient à nouveau proportionnelle à l^3. La masse volumique associée, moyennant les répartitions de matière et de vide, correspond alors à la masse volumique apparente ρ_{app}. Entre ces deux limites, le domaine fractal n'est pas très important et dépend de la masse volumique apparente de l'aérogel [7].

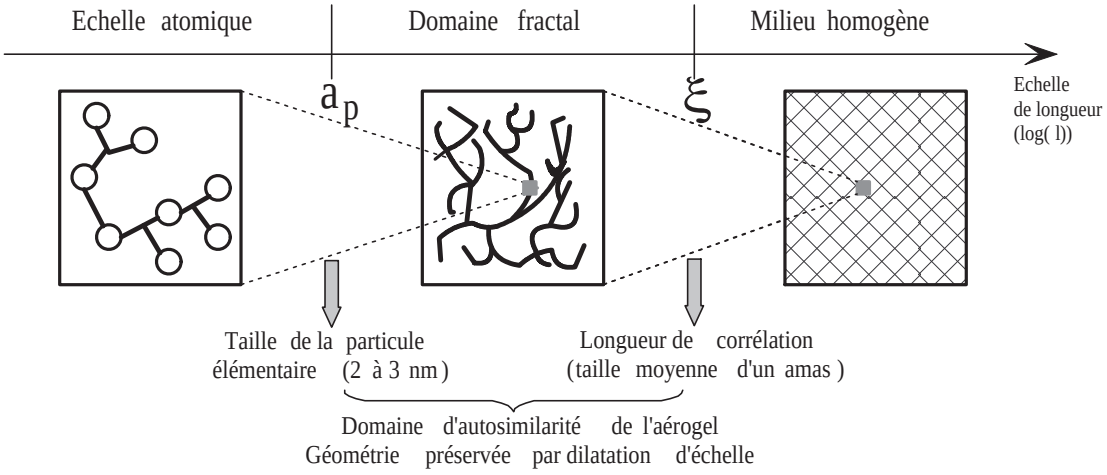


FIG. II.9 – Domaine de fractalité compris entre les deux limites : taille de la particule et longueur de corrélation

Si l'on applique la loi d'échelle à ξ et à a_p, on obtient :

$$\rho(\xi) = \rho(a_p) \left(\frac{\xi}{a_p} \right)^{D_f - 3} . \tag{II.7}$$

$\rho(\xi)$ traduit l'évolution de la masse volumique apparente de l'agrégat et $\rho(a_p)$ est la masse volumique des particules. L'évolution de la masse volumique dans un objet fractal en fonction de la longueur d'échelle est représentée sur la figure II.10. Plus $\rho(\xi)$ est faible et plus le domaine fractal est étendu.

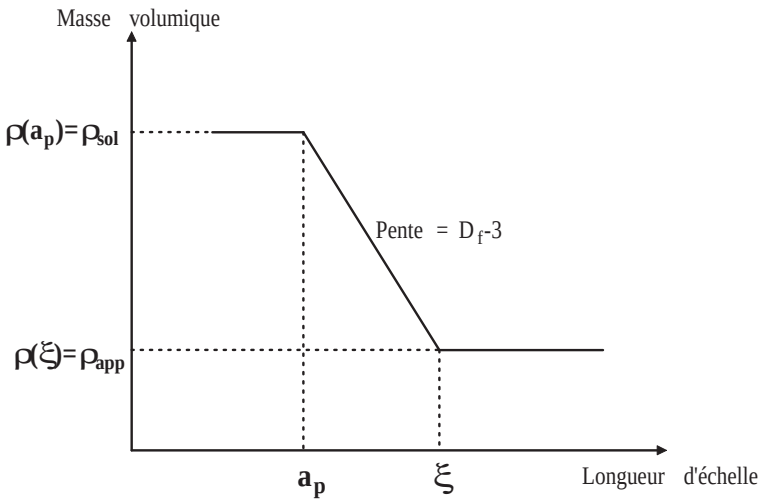


FIG. II.10 – Représentation logarithmique de la masse volumique locale d'un objet fractal en fonction de la longueur d'échelle

Expérimentalement, le domaine de fractalité d'un aérogel est déterminé à partir de la diffusion d'un rayonnement (rayons X ou neutrons) sur les agrégats qui le constituent. Le rayonnement est alors caractérisé par le vecteur de diffusion q_{diff}, égal à la différence des vecteurs d'onde diffusés et incidents et par conséquent proportionnel à l'inverse de la longueur d'onde du rayonnement. On distingue alors, suivant les valeurs de ce vecteur de diffusion, trois domaines d'intensité diffusée $I(q_{diff})$ correspondant aux trois domaines définis précédemment à partir des deux limites qui sont la taille de la particule élémentaire et la longueur de corrélation (cf. Fig. II.11). Dans le domaine fractal, la pente de la droite est l'opposé de la dimension fractale.

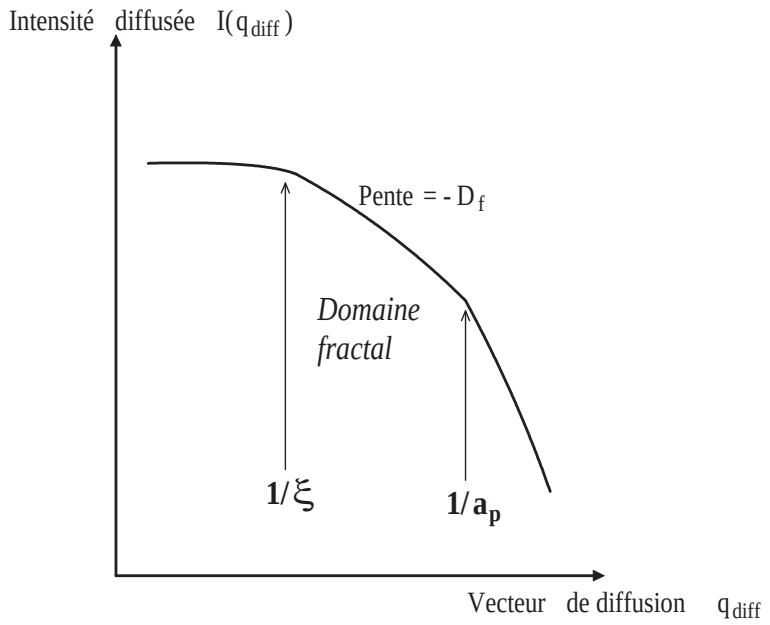


FIG. II.11 – Représentation logarithmique de l'intensité diffusée par un objet fractal en fonction du vecteur de diffusion

Dans le cas de la catalyse basique, il faut élaborer des aérogels de très faible densité pour clairement définir un domaine fractal. La dimension fractale de masse est alors comprise entre 1.8 et 2. Les aérogels basiques sont édifiés à partir de particules dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm. La longueur de corrélation peut être assimilée à la taille moyenne des amas qui s'accolent les uns aux autres pour édifier le matériau macroscopiquement homogène. D'après Phalippou *et al.* [11], la longueur de corrélation est comprise entre 4 et 20 nm.

3.3 Synthèse des caractéristiques structurelles

Dans le tableau II.2, sont récapitulées toutes les caractéristiques qui nous serviront à décrire la structure interne des aérogels de silice à catalyse basique.

Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	3 à 900 (usuel : 50 à 200)	Très léger
Porosité (%)	90 à 99	Ultraporeux
Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	200 à 1000	Grande surface d'échange
Taille des pores (nm)	2 à 50	Mésoporeux
Taille des particules (nm)	2 à 3	Tortueux
Dimension fractale de masse	1.8 à 2	Fractal

TAB. II.2 – Synthèse des caractéristiques structurelles des aérogels de silice à catalyse basique

4 Propriétés physiques et applications

L'attrait de la texture particulière des aérogels incite la communauté scientifique à chercher de nouvelles applications de ces matériaux qui possèdent des propriétés physiques remarquables.

Nous ne décrirons ici que les propriétés qui nous paraissent importantes pour caractériser ce matériau et qui nous serviront dans les chapitres suivants.

4.1 Propriétés mécaniques

Les aérogels étant fragiles, très poreux et développant une grande surface spécifique, pour toute application, il est indispensable de connaître leur comportement dans les conditions de contraintes mécaniques et d'environnement sous lesquelles ils auront à fonctionner.

Le comportement des aérogels en flexion est parfaitement élastique. Les deux grandeurs les plus couramment mesurées directement dans le cas des aérogels sont deux constantes élastiques : le coefficient de Poisson et le module de Young. Il suffit de mesurer ces deux grandeurs pour déterminer l'ensemble des constantes élastiques dans le cas d'un matériau isotrope comme l'aérogel.

4.1.1 Coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson, noté ν, décrit les rapports entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale.

Des mesures de ce coefficient [23, 24] oscillent autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 0.2, proche du coefficient de Poisson de la silice amorphe pure.

4.1.2 Module de Young

Le module de Young d'un matériau, noté E est la propriété habituellement utilisée pour caractériser la rigidité. Plus la valeur de E est élevée, plus le matériau est

rigide. Le module de Young se détermine à partir de la réponse d'un matériau déformé élastiquement par traction.

La méthode de flexion trois points adaptée dans le cas des gels permet d'obtenir le module de Young [25]. Les modules des aérogels sont faibles et restent inférieurs à 1 GPa. Comme le montre la figure II.12, la variation du module de Young avec la masse volumique peut s'écrire sous la forme d'une loi d'échelle de la forme $E \propto \rho_{app}^{\alpha}$ où l'exposant α est compris entre 3.6 et 3.7.

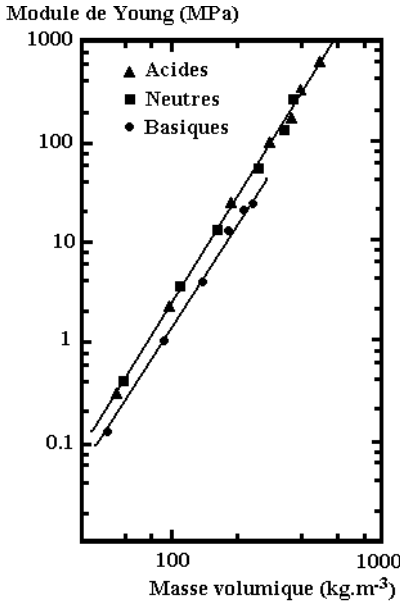


FIG. II.12 – Evolution du module de Young d'aérogels de silice pour différentes catalyses en fonction de la masse volumique apparente d'après [25]

4.2 Propriétés acoustiques

C'est en 1983 que pour la première fois sont publiés des résultats relatant des vitesses du son longitudinales faibles dans les aérogels de silice. Nouailhas *et al.* [26] s'intéressent à la propagation ultrasonore en milieu poreux, et ont en effet mesuré par la méthode traditionnelle d'échos d'impulsions des vitesses du son de 377 m.s^{-1} pour des échantillons de porosité égale à 90%. Cette vitesse, très faible pour un solide, a dès lors suscité de nombreuses études expérimentales, dans différentes plages de fréquence [27].

Dans le domaine ultrasonore, des campagnes de mesures plus vastes, couvrant toute la gamme de porosité (jusqu'à 99,8%), ont par la suite été réalisées [28, 29, 30] et ont permis de mettre en évidence des vitesses du son de l'ordre de 90 m.s^{-1} pour des aérogels de masse volumique égale à 20 kg.m^{-3}. L'aérogel est donc un matériau poreux dont la vitesse du son longitudinale est inférieure à celle de chacun de ces composants puisque la vitesse du son dans la silice pure est à peu près égale à 5900 m.s^{-1} et la vitesse du son dans l'air à 340 m.s^{-1}.

Comme le suggère la figure II.13, il semble que la vitesse du son longitudinale dans un aérogel de silice avec une masse volumique supérieure à 100 kg.m^{-3} peut être décrite par l'intermédiaire d'une loi d'échelle [28] du type $v_l \propto \rho_{app}^{1.3}$. Pour les aérogels

de densité apparente inférieure à 100 kg.m^{-3}, les mesures de vitesse du son sous vide suggèrent une loi d'échelle du type $v_l \propto \rho_{app}^{0.8}$. Il faut tout de même préciser que toutes les mesures effectuées pour ρ_{app} >100 kg.m^{-3} ne sont pas en parfait accord, ceci est en partie dû au fait que la figure II.13 regroupe plusieurs aérogels avec des types de fabrication différents.

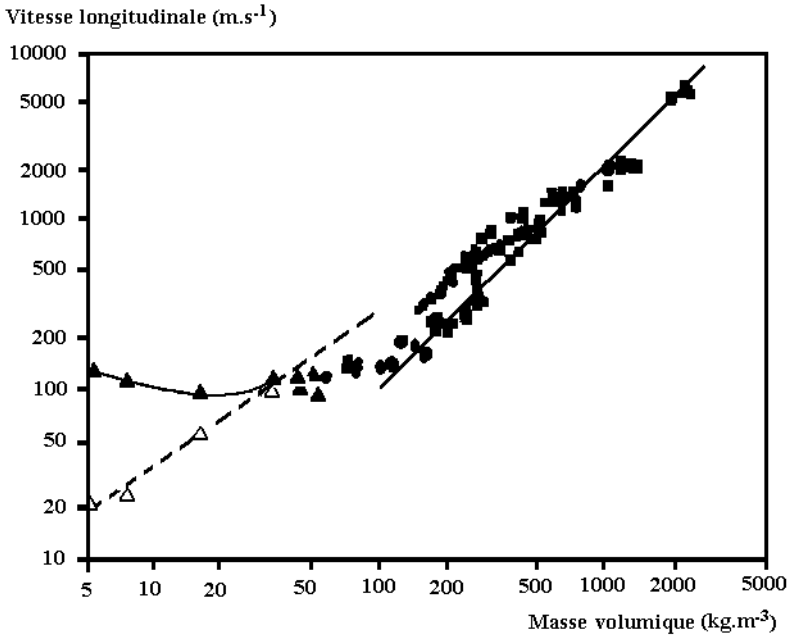


Fig. II.13 – Evolution de la vitesse du son longitudinale en fonction de la masse volumique apparente pour des aérogels provenant de toute sorte de fabrication d'après [28] (les symboles vides représentent les valeurs pour des aérogels sous vide)

Récemment de nouvelles études analytiques et numériques ont été menées pour comprendre les phénomènes physiques dans ces matériaux et trouver des applications possibles dans le domaine de l'acoustique [31]. En raison de la faible vitesse du son, il a été envisagé d'utiliser les aérogels de silice comme absorbant sonore dans des chambres anéchoïques [32, 33] ou adaptateur d'impédance acoustique pour des appareils ultrasonores plus efficaces [34]. Une autre application potentielle concerne l'amélioration des télémètres des appareils photographiques : l'aérogel en raison de sa faible densité et de la faible vitesse du son permettrait un meilleur ajustement d'impédance acoustique entre l'air et le transducteur ultrasonore.

4.3 Propriétés optiques

L'aérogel de silice est un matériau transparent. La transparence des aérogels est directement liée aux conditions de synthèse. L'étape du séchage supercritique joue un rôle mineur par rapport au pH de l'eau d'hydrolyse de la solution d'alcoxysilane initiale [11]. En milieu basique, après séchage supercritique, l'aérogel présente une bonne transparence, ce qui n'est pas le cas pour une catalyse acide.

L'aérogel de silice transmet donc la lumière. Pour une bonne transmission, il faut,

d'une part, que le matériau ne soit pas absorbant dans le domaine spectral considéré et d'autre part, que la diffusion soit faible. Dans les aérogels de silice, seule la diffusion limite la transmission.

La diffusion de la lumière dépend beaucoup de la densité. Les aérogels basiques, de masse volumique apparente comprise entre 50 et 300 kg.m^{-3}, transmettent bien la lumière incidente (cf. Fig. II.14). La diminution de la transmission lorsque la longueur d'onde décroît et tend vers le rayonnement UV est due à la diffusion Rayleigh. La diffusion élastique par une particule neutre est appelée diffusion Rayleigh lorsque les diffuseurs sont très petits devant la longueur d'onde. Cette diffusion se traduit par une légère coloration bleue lorsque l'aérogel est observé à 90° par rapport à la lumière incidente et par une légère coloration jaune lorsqu'il est observé directement en transmission.

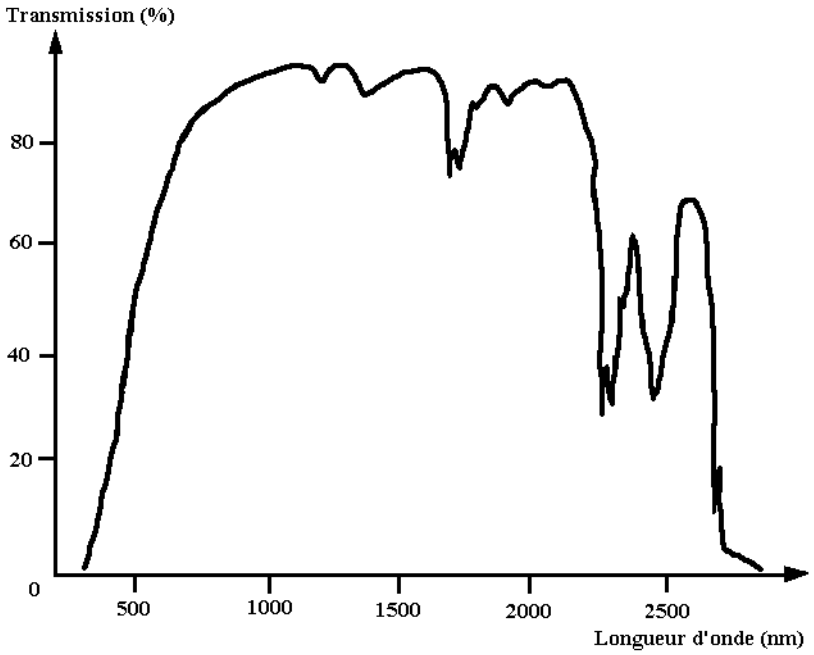


Fig. II.14 – Spectre de transmission d'un aérogel de silice de 3 mm d'épaisseur obtenu par un séchage en milieu alcoolique d'après [3]

La figure II.15 montre une large bande d'absorption dans l'infrarouge typique de la silice amorphe. Le coefficient d'extinction ou d'atténuation d'un matériau mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le milieu. Au-dessous de 7 μm et au-delà de 30 μm, le coefficient d'extinction spécifique est inférieur à 10 m^2.kg^{-1}. Entre 8 et 25 μm, il est supérieur à 100 m^2.kg^{-1}. Le rapport entre le coefficient d'extinction dans le visible et dans l'infrarouge est supérieur à 100 [35]. Par conséquent, l'aérogel peut être considéré comme un matériau isolant transparent aux courtes longueurs d'onde, qui transmet la lumière mais qui bloque le rayonnement thermique infrarouge.

Dans le domaine visible, les aérogels transparents ont un indice de réfraction faible (autour de 1) en raison de leur grande porosité et de leur faible densité.

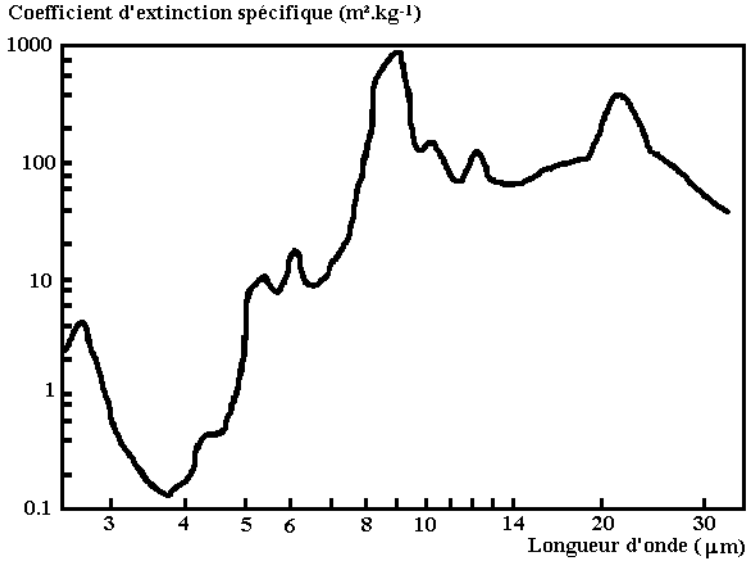


FIG. II.15 – Coefficient d'extinction spécifique dans l'infrarouge pour un aérogel de silice d'après [35]

Une application directement liée à la transparence des aérogels est la capture des poussières cosmiques. L'analyse des poussières cosmiques a été facilitée par la mise en œuvre d'aérogels permettant de capter individuellement les particules. Ainsi la sonde Stardust, envoyée par la NASA en février 1999 et revenue sur Terre en janvier 2006, a pu récupérer des poussières provenant d'une comète [36]. Embarqués dans un véhicule spatial, les aérogels sont déployés lors de la phase de capture. La particule entrant dans l'aérogel est ralentie par la matière, puis finalement piégée. La profondeur de pénétration de la particule permet de calculer la vitesse initiale de la particule. Etant donné que l'aérogel est transparent, la trajectoire de la particule est aisément visualisée.

4.4 Propriétés thermiques

Parmi les propriétés thermiques des aérogels, la plus spécifique est celle qui exprime le caractère d'isolant thermique. En effet, du fait de leur texture, de leur faible densité et du réseau constitué d'une agglomération de particules, les aérogels présentent des conductivités très faibles pouvant être inférieures à la conductivité de l'air. Le matériau est alors considéré comme un superisolant.

Nous ne détaillons les mécanismes du transfert thermique dans les aérogels que dans le chapitre suivant. Nous allons plutôt nous intéresser dans cette partie aux applications de ces matériaux d'exception.

La transparence, alliée aux propriétés d'isolation thermique, est recherchée pour diminuer au maximum les pertes thermiques au niveau des vitrages. Ainsi, l'aérogel de forme monolithique [37] ou de forme granulaire [38] est inséré dans un double vitrage à la place de l'air intersticiel. Isolant thermique très efficace, l'aérogel transparent, permet l'absorption des rayonnements extérieurs par les objets situés à l'intérieur d'une

pièce. Les rayonnements infrarouges émis par ces objets sont réfléchis par les vitrages contenant l'aérogel ce qui produit ainsi un effet de serre particulièrement efficace. Il a été montré que l'aérogel dans ces vitrages améliore la valeur de la résistance thermique et la transmission de la lumière du jour, et réduit la transmission du bruit par rapport à un double vitrage classique [2]. Un des problèmes majeurs reste la tendance à diffuser la lumière transmise de telle manière que les objets vus à travers le vitrage avec l'aérogel soient perçus avec une image troublée. En attendant des améliorations sur les propriétés optiques, ces vitrages peuvent être utilisés dans le cas de fenêtres de toiture (vélux) pour des bâtiments résidentiels, de fenêtres murales pour des bâtiments tertiaires ou pouvant accueillir des personnes (gymnase, écoles, musées par exemple).

De la même manière, l'utilisation passive de l'énergie solaire dans le bâtiment pourrait être améliorée par l'utilisation de plaques d'aérogel devant une paroi opaque. On pourrait alors imaginer des maisons protégées thermiquement par une couche d'aérogel [3]. La figure II.16 montre un mur Trombe modifié. Le rayonnement solaire direct et diffus passe à travers la couche d'aérogel et réchauffe le revêtement noir absorbant du mur. La chaleur réémise se propage préférentiellement à l'intérieur de la pièce. Ce concept a déjà été appliqué à deux maisons en Suisse. Leur consommation d'énergie liée au chauffage est très basse [35]. Leur besoin est équivalent à 300 l de pétrole par an contre 3000 l pour une maison avec un système d'isolation classique [39].

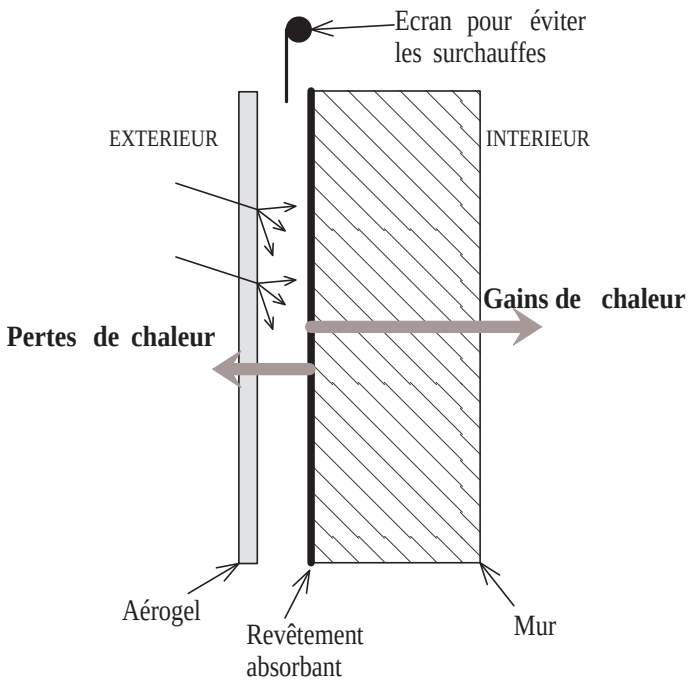


Fig. II.16 – Mur Trombe modifié pour améliorer l'utilisation passive de l'énergie solaire d'après [35]

L'utilisation de l'aérogel comme superisolant dans le bâtiment rentre tout à fait dans la politique énergétique mondiale. Ce matériau non toxique et non polluant aux propriétés thermiques exceptionnelles pourrait apporter une solution pour abaisser les

consommations d'énergie liées, entre autres, au chauffage dans les pays à climat froid et tempéré.

Des panneaux isolants sous vide ou PIV constitués d'une âme en silice nanoporeuse maintenue sous vide par un complexe de barrières multicouches sont en cours de caractérisation [40]. Nous pourrions envisager d'utiliser les aérogels de silice sous forme granulaire (moins coûteux que des monolithes et plus facile à mettre en œuvre) dans ces PIV. Un inconvénient majeur subsiste néanmoins : le coût élevé à la fabrication.

4.5 Synthèse des propriétés physiques et des applications

Du fait de leur structure interne unique et de leurs propriétés physiques remarquables, les applications des aérogels sont de plus en plus nombreuses. Le tableau II.3 permet de résumer les applications majeures de ces matériaux en fonction de leurs propriétés physiques utilisées.

Domaine	**Propriétés utilisées**	**Applications**
Mécanique	Elastique Léger	Absorbant d'énergie Piège à particules hyper-rapides
Acoustique	Plus petite vitesse du son dans un solide	Adaptateur d'impédance pour transducteurs
Optique	Faible indice de réfraction Transparent Multiples compositions	Capture de poussières cosmiques Guide d'ondes Détecteurs d'effets Cherenkov
Thermique	Excellent isolant solide Transparent Léger Supportant hautes températures	Isolation du bâtiment Réfrigérant portable Cryogénie Sondes et véhicules spatiaux
Electrique	Plus faible constante diélectrique Intensité diélectrique importante Surface spécifique importante	Diélectrique pour ordinateur Barre d'espacement pour électrodes sous vide
Densité *Porosité*	Plus léger solide synthétique Homogène Surface spécifique importante Multiples compositions	Catalyseur Confinement de déchets radioactifs Echangeur d'ions Stockage de carburant

Tab. II.3 – Synthèse des applications majeures des aérogels en fonction des propriétés physiques utilisées d'après [41] et [42]

5 Conclusion

Depuis leur découverte récente, les aérogels de silice connaissent une notoriété grandissante. La fabrication sous forme monolithique ou sous forme granulaire s'est fortement améliorée ce qui a permis un essor de ces matériaux dans des applications industrielles diverses.

Du procédé sol-gel de fabrication, naît une structure interne composée de chaînes de silice tortueuse et de mésopores, ce qui engendre des caractéristiques structurelles exceptionnelles. Parmi les plus remarquables, citons leur grande porosité, leur faible

densité et leur fractalité. Tous ces paramètres vont nous permettre dans le chapitre suivant de créer des géométries représentatives originales à partir de fractales déterministes et aléatoires.

Les nombreuses applications de ces matériaux sont liées à cette structure interne remarquable. Nous allons nous intéresser dans les chapitres suivants aux propriétés thermiques des aérogels de silice qui en feraient des superisolants utilisables dans le domaine du bâtiment. La description du transfert thermique dans ces matériaux est la première étape pour les caractériser et pour améliorer leur performance isolante.

Chapitre III

Modélisation numérique des transferts conductifs dans les aérogels de silice monolithiques

1 Introduction

Pour comprendre les mécanismes du transfert thermique dans un matériau nanoporeux, nous allons nous intéresser à des aérogels de silice monolithiques. Il est alors nécessaire de travailler à l'échelle nanoscopique du pore pour pouvoir décrire les phénomènes physiques liés au transfert de chaleur.

Le transfert thermique à travers un aérogel de silice monolithique est dû à la contribution de trois mécanismes : conduction dans la phase solide représentée par les chaînes de silice tortueuse, conduction dans la phase gazeuse (l'air en l'occurrence) et rayonnement [43]. Malgré le couplage de ces trois phénomènes, l'étude faite dans ce chapitre se limitera aux transferts conductifs dans les phases solide et gazeuse. Comme nous verrons dans la suite du chapitre, la part du rayonnement dans le transfert thermique total, à température ambiante, est la plus faible comparée à celles des autres modes de transferts ($\simeq 10\%$).

Il est important de noter que, dans ces matériaux ultraporeux, la convection négligeable est due à la présence de mésopores (cf. Chapitre II) [41]. Le calcul du nombre de Rayleigh permet de confirmer cette hypothèse. Dans une cavité quelconque,

$$Ra = \frac{g\ \beta\ (\Delta T)\ L^3}{a\ \nu_c}, \tag{III.1}$$

où g est l'accélération de la pesanteur, β est le coefficient d'expansion thermique, ΔT est la différence de température entre les parois de la cavité, L est la dimension caractéristique de la cavité, a est la diffusivité thermique et ν_c est la viscosité cinématique.

Dans le cas d'un pore de 50 nm de diamètre rempli d'air à température ambiante et d'une différence de température de 1 K, le nombre de Rayleigh est environ égal à 10^{-14}. Les mouvements convectifs dans une couche fluide horizontale à laquelle un gradient thermique est appliqué sur les parois rigides de la cavité ne débutent que lorsque le nombre de Rayleigh est supérieur à 1700 [44].

Après avoir présenté les études antérieures sur le transfert thermique des aérogels de silice monolithiques, nous décrirons le modèle numérique utilisé pour simuler la conduction dans ces matériaux à l'échelle nanoscopique. L'un des points cruciaux sera ensuite de représenter géométriquement les aérogels de silice à partir de la connaissance de la structure interne. La dernière partie du chapitre sera consacrée aux résultats obtenus à partir des simulations numériques.

2 Modèles de transferts thermiques existants dans la littérature pour des aérogels de silice monolithiques

Deux types de modélisation ont été appliqués aux aérogels de silice monolithiques. Le modèle le plus ancien est un modèle analytique qui fait intervenir les trois mécanismes de transferts thermiques. Il a été initialement proposé par Fricke *et al.* [45] puis repris par de nombreux auteurs [46, 47, 48]. Plus récemment, des modèles numériques ont proposé une autre approche pour décrire les transferts conductifs dans des matériaux nanoporeux.

2.1 Modèle analytique de transferts thermiques proposé par Fricke *et al.* [45]

Dans le modèle analytique de Fricke *et al.* [45], les trois mécanismes de transferts thermiques sont considérés comme découplés. La caractérisation thermique du matériau se fait grâce au calcul de la conductivité thermique équivalente notée k'_{eq}, qui est considérée comme la somme des trois composantes suivantes :

- la conductivité de la phase solide, notée k'_s,
- la conductivité de la phase gazeuse, notée k'_g,
- la conductivité radiative, notée k'_r.

La conductivité thermique équivalente est donc égale à :

$$k'_{eq} = k'_s + k'_g + k'_r. \tag{III.2}$$

Nous allons maintenant expliciter chaque terme de l'équation III.2 pour comprendre chacun des mécanismes de transferts thermiques.

2.1.1 Conductivité de la phase solide

Lorsque nous avons décrit la structure interne de l'aérogel au chapitre II, nous avons vu que la phase solide est composée de chaînes tortueuses de silice. D'après la théorie cinétique des gaz et à l'aide d'un modèle de diffusion de phonons, l'expression de la conductivité thermique s'écrit : $k = \frac{1}{3}c'v_p\lambda_p$ où c' est la capacité calorifique par unité de volume, v_p la vitesse moyenne des particules et λ_p le libre parcours moyen d'une particule entre deux collisions [49]. A partir de cette modélisation, la conductivité de la silice dite "tortueuse" peut s'écrire

$$k'_s = \rho_{app}\ v\ \frac{k_{sol}}{\rho_{sol}\ v_{sol}}, \tag{III.3}$$

où ρ_{app} est la masse volumique apparente de l'aérogel, v est la vitesse du son dans l'aérogel, k_{sol} est la conductivité thermique de la silice (SiO_2), ρ_{sol} est la masse volumique de la silice et v_{sol} est la vitesse du son dans la silice. Les caractéristiques

physiques de la silice nécessaires aux calculs sont récapitulées dans le tableau III.1.

Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	1.34
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	2200 [1]
Vitesse du son ($m.s^{-1}$)	5900

Tab. III.1 – Caractéristiques physiques de la silice

La vitesse du son dans l'aérogel de silice est calculée à l'aide de formules empiriques [29] :

– si la masse volumique apparente est comprise entre 20 et 100 $kg.m^{-3}$ alors

$$v = 8890 \left(\frac{k_{sol}}{\rho_{sol}\ v_{sol}} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_{app}, \tag{III.4}$$

– si la masse volumique apparente est supérieure à 100 $kg.m^{-3}$ alors

$$v = 0.39 \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{sol}} \right)^{0.88} v_{sol}. \tag{III.5}$$

En combinant les équations III.3 et III.4 d'une part et les équations III.3 et III.5 d'autre part, nous obtenons les expressions suivantes pour la conductivité thermique de la silice tortueuse :

– si 20< ρ_{app} <100 $kg.m^{-3}$ alors

$$\begin{aligned} k'_s &= 8890 \left(\frac{k_{sol}}{\rho_{sol}\ v_{sol}} \right)^{\frac{3}{2}} \rho_{app}^2 \\ &= 2.9488 \times 10^{-7} \rho_{app}^2, \end{aligned} \tag{III.6}$$

– si ρ_{app} >100 $kg.m^{-3}$ alors

$$\begin{aligned} k'_s &= 0.39 \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{sol}} \right)^{1.88} k_{sol} \\ &= 2.3704 \times 10^{-7} \rho_{app}^{1.88}. \end{aligned} \tag{III.7}$$

La conductivité de la silice tortueuse est donc fonction de la masse volumique apparente de l'aérogel de silice. Elle est beaucoup plus faible que la conductivité de la silice. La propagation des excitations locales aux chaînes tortueuses de la structure est limitée par la faible quantité de masse solide.

2.1.2 Conductivité de la phase gazeuse

A température et pression ambiante, l'air piégé dans la structure tortueuse de l'aérogel contribue à la conductivité thermique équivalente. Cependant, les pores extrêmement petits qui sont responsables de la suppression du transport convectif sont

[1] Cette valeur de référence de la silice amorphe a été utilisée dans le modèle analytique ainsi que dans notre modèle numérique. Il est intéressant de noter que les valeurs mesurées sur des aérogels de silice sont comprises entre 1800 et 2000 $kg.m^{-3}$, leur structure n'étant pas exclusivement formée de silice [50].

aussi efficaces dans la réduction de la conductivité de la phase gazeuse. En effet, la matrice solide restreint les mouvements des molécules d'air. Le résultat du confinement de ces molécules est donc un effet de raréfaction de gaz [51]. Le nombre de Knudsen caractérise cet effet de raréfaction et s'écrit

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \tag{III.8}$$

où λ est le libre parcours moyen des molécules de gaz (distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs) et L est une longueur caractéristique de la structure. Dans notre cas nous prendrons le diamètre des mésopores comme longueur caractéristique. A pression atmosphérique, le libre parcours moyen des molécules d'air est environ égal à 70 nm, ce qui donne un nombre de Knudsen environ égal à 1.

La conductivité thermique de la phase gazeuse confinée dans les mésopores est donnée par

$$k'_g = \frac{k_{g_0}\ \Pi}{1 + \alpha\ Kn}, \tag{III.9}$$

où k_{g_0} est la conductivité thermique de l'air libre, Π est la porosité de l'aérogel et α est une constante qui est égale à 2 pour l'air (ce qui correspond environ au double du coefficient d'accommodation).

A pression atmosphérique la conductivité du gaz confiné ne dépend que de la porosité de l'aérogel de silice et donc de la masse volumique apparente (car $\Pi = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{sol}}$). Elle est plus faible que la conductivité de l'air libre qui est égale à 0.025 W.m^{-1}.K^{-1} à température ambiante. Si nous considérons une taille moyenne de pores de 50 nm de diamètre, alors l'application numérique de l'équation III.9 donne

$$k'_g = 0.0066 - 2.9904 \times 10^{-6} \rho_{app}. \tag{III.10}$$

2.1.3 Conductivité radiative

La part du rayonnement dans la conductivité thermique équivalente d'un matériau poreux peut s'écrire

$$k'_r = \frac{16\ n^2\ \sigma\ T_r^3}{3\ \rho_{app}\ \frac{K_{sol}}{\rho_{sol}}}, \tag{III.11}$$

où n est l'indice de réfraction de l'aérogel et égal à 1, σ est la constante de Stefan-Boltzmann (5.67×10^{-8} W.m^{-2}.K^{-4}), T_r est la température moyenne radiative et K_{sol} est le coefficient d'extinction moyen de Rosseland de la phase solide. La température moyenne radiative est calculée entre deux températures limites T_1 et T_2 sur le matériau par la formule suivante : $T_r^3 = \frac{1}{4}(T_1^2 + T_2^2)(T_1 + T_2)$.

Le coefficient d'extinction est l'inverse du libre parcours moyen des photons dans le matériau. La plupart des solides sont optiquement épais c'est-à-dire que le libre parcours moyen des photons est plus petit que l'épaisseur du matériau. Cependant, beaucoup de matériaux poreux ne le sont pas, surtout dans les longueurs d'onde infrarouges.

Pour calculer le rapport $\frac{K_{sol}}{\rho_{sol}}$, appelé coefficient d'extinction spécifique, une méthode de moyenne spectrale ou méthode Rosseland peut être utilisée à toutes les températures à partir du spectre d'absorption infrarouge d'un matériau. La figure

II.15 du chapitre II montre le coefficient d'extinction spectral pour un aérogel de silice et la figure III.1 montre le coefficient d'extinction obtenu par la méthode Rosseland en fonction des températures.

Si l'on considère une température moyenne radiative de 300 K et un coefficient d'extinction spécifique égal à 22.7 $m^2.kg^{-1}$ à cette température [47], alors l'application numérique de l'équation III.11 donne

$$k'_r = 0.3597 \times \rho_{app}^{-1}. \tag{III.12}$$

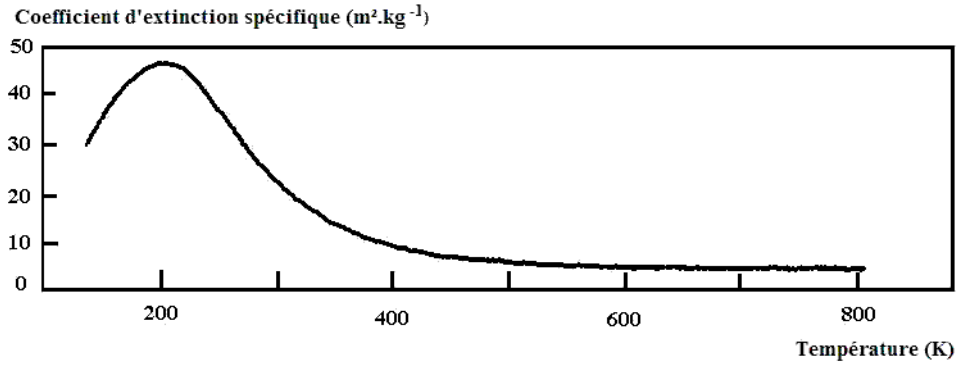


Fig. III.1 – Coefficient d'extinction spécifique moyen de Rosseland d'un aérogel de silice en fonction de la température d'après [47]

La part de la conductivité radiative n'est significative que pour des très faibles masses volumiques apparentes et des hautes températures. Dans le cas de nos travaux, l'utilisation des aérogels de silice se limite à des températures ambiantes rencontrées dans le domaine de l'isolation des bâtiments. Les conductivités thermiques des phases solide et gazeuse seront donc plus importantes. Nous avons choisi de développer l'étude autour de ces deux composantes.

Cependant, il est intéressant de noter que des réductions significatives de la conductivité radiative à haute température sont possibles. Une des méthodes mises en œuvre est l'ajout d'un matériau absorbant dans l'infrarouge lors de la synthèse de l'aérogel. L'ajout de carbone par exemple produit une augmentation du coefficient d'extinction et donc réduit la conductivité radiative [47].

2.1.4 Résultats du modèle analytique

Les équations III.6, III.7, III.10 et III.12 sont représentées sur la figure III.2, ce qui permet de montrer la contribution des trois modes de transfert thermique dans l'aérogel de silice. Il faut noter que la discontinuité de certaines courbes à 100 $kg.m^{-3}$ correspond aux expressions de la vitesse du son (cf. éq. III.6 et III.7).

Les valeurs de conductivité thermique équivalente sont toutes inférieures à la valeur de la conductivité de l'air libre. L'aérogel peut donc être considéré comme un superisolant.

Ce modèle analytique est couramment admis dans la bibliographie. Toutefois, sa validation à partir de valeurs expérimentales n'est pas rigoureusement explicite.

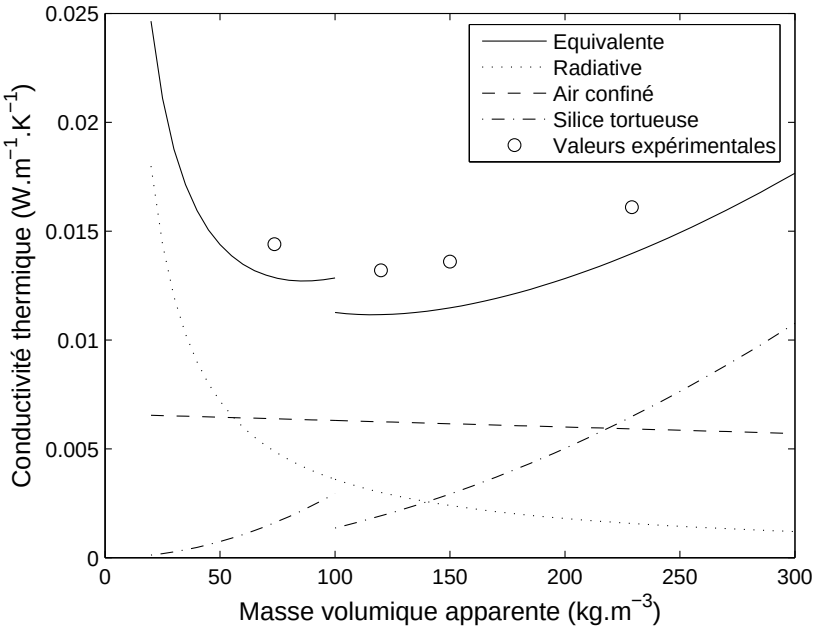


Fig. III.2 – Contributions de chaque mode de transfert thermique et conductivité thermique totale en fonction de la masse volumique apparente d'un aérogel de silice, calculés à partir du modèle analytique. Valeurs expérimentales d'après [35]

Quelques valeurs expérimentales de [35] ont été ajoutées sur la figure III.2 et sont relativement en bon accord avec le modèle.

La figure III.3 montre une validation de ce modèle appliqué à des aérogels organiques. Les valeurs expérimentales sont consistantes avec le modèle sauf pour de fortes masses volumiques [46].

Nous comparerons ce modèle analytique avec nos résultats numériques dans la suite du chapitre.

Il faut souligner que le modèle analytique ne permet pas de comprendre avec précision les phénomènes de transfert thermique à l'intérieur d'un aérogel de silice. Il quantifie les trois contributions : la conduction de la silice tortueuse (basée sur un modèle empirique pour la détermination de la vitesse du son dans l'aérogel), la conduction de l'air confiné et la conduction radiative (basé sur une méthode moyenne de Rosseland). Mais il ne prend pas en compte les spécificités structurelles des aérogels de silice. Pour aller plus loin dans la description du transfert thermique dans les aérogels, de nouveaux modèles numériques sont apparus dans la littérature.

2.2 Modèles numériques de transfert conductif

Dans cette partie, nous allons décrire succinctement quelques modèles numériques à partir desquels notre modèle a pu être élaboré. Tous les modèles suivants sont basés sur l'équation de diffusion de la chaleur, les différences résidant dans la géométrie représentative des milieux poreux. Certains s'appliquent à des matériaux poreux en général, d'autres sont directement appliqués aux aérogels.

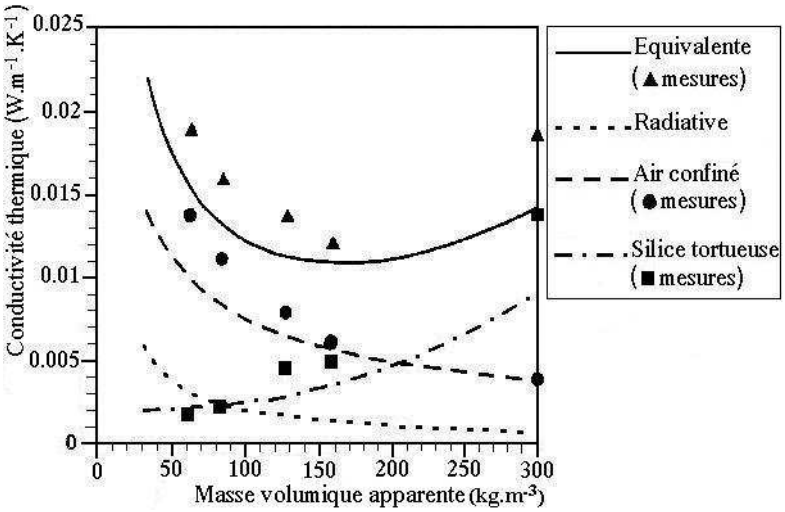


FIG. III.3 – Comparaison entre le modèle analytique et des valeurs expérimentales pour des aérogels organiques d'après [46]

En 1989, Maynard [52] a été le premier à chercher les caractéristiques physiques (mécanique et thermique) d'aérogels de silice à partir de structures hiérarchiques ou autosimilaires. A partir de ses travaux, la représentation géométrique des matériaux poreux a été la préoccupation principale.

Ainsi Thovert et al. [53] ont choisi de représenter des matériaux poreux divisés par des structures fractales déterministes et des structures aléatoires. Parmi les fractales déterministes choisies, le tapis de Sierpinski en deux dimensions (2D) et l'éponge de Menger en trois dimensions (3D) ont été étudiés (cf. Fig. III.4).

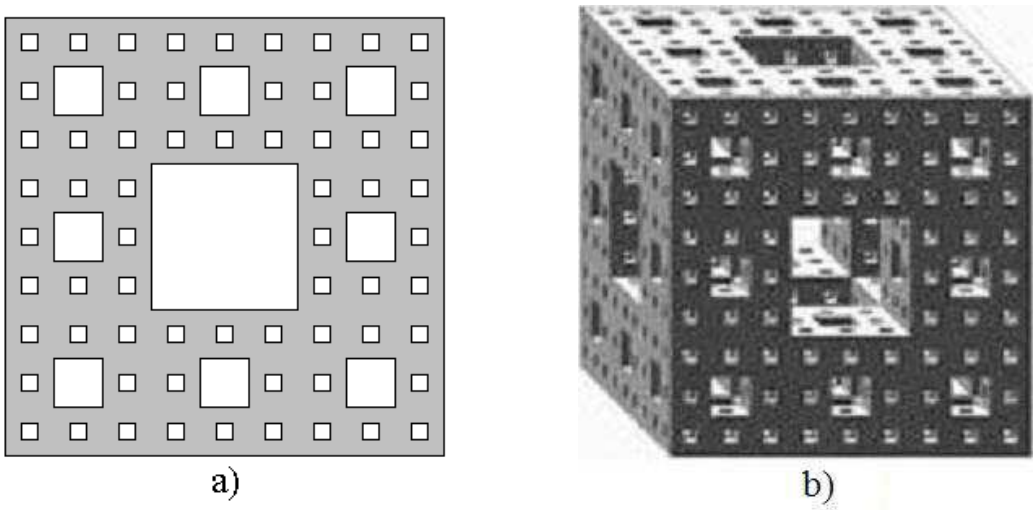


FIG. III.4 – a) Tapis de Sierpinski et b) Eponge de Menger, à l'ordre 3

Le couplage entre la conduction et le rayonnement a été étudié par Heinemann *et al.* [54] dans des aérogels de silice. Son modèle théorique a été développé en une seule dimension. En régime instationnaire, l'équation de transfert thermique utilisée s'écrit

$$\rho_{app}\ c\ \frac{dT}{dt} = -\frac{d}{dx}(q_{cond} + q_{rad}). \tag{III.13}$$

Dans l'équation III.13, le flux conductif est donné par l'équation de Fourier :

$$q_{cond} = -k_{cond}\ \frac{dT}{dx} = -(k_{sol} + k'_g)\ \frac{dT}{dx} \tag{III.14}$$

où k_{sol} est la conductivité thermique de la silice et k'_g est la conductivité thermique de l'air confiné définie par l'équation III.9. Le flux radiatif est calculé à partir de l'équation du transfert radiatif simplifiée. Les équations décrivant les flux conductif et radiatif sont couplées et doivent être résolues numériquement. Le choix d'un milieu monodimensionnel permet une telle résolution sans un temps de calcul trop long et sans se préoccuper de la géométrie représentative du milieu.

Roberts [55] a étudié le transfert conductif dans des aérogels, non pas minéraux comme les aérogels de silice, mais organiques. Les aérogels organiques produits à partir de la polymérisation de resorcinol et de formaldehyde (RF) peuvent aussi être utilisés comme isolant thermique. La microstructure de ces aérogels diffère de celle des aérogels de silice. Nous pouvons souligner en particulier la non fractalité de ces matériaux. Roberts choisit donc de représenter ces aérogels organiques en trois dimensions par des géométries obtenues à partir d'une description statistique. Mais au-delà de cette représentation qui n'est pas valable pour un aérogel de silice, le modèle choisi est basé sur l'équation de conservation de l'énergie où le flux local obéit à la loi de Fourier. Ses résultats numériques sont en bon accord avec des résultats expérimentaux. Roberts conclut que la théorie de Fourier en milieu continu peut convenir même sur des structures à l'échelle nanoscopique. Nous discuterons de cette validité dans la section suivante.

L'une des études les plus récentes a été réalisées par Rochais *et al.* [56] sur des matériaux nanoporeux superisolants constitués d'une matrice nanoporeuse, principal constituant en terme de fraction volumique, d'une faible fraction volumique de particules micrométriques qui confèrent une opacité infrarouge au matériau, et enfin d'une faible fraction volumique de fibres microscopiques pour le renforcement mécanique. Pour la détermination du flux conductif, seule la matrice nanoporeuse rentre en jeu et peut être assimilée à un aérogel de silice. Pour la représentation géométrique de ces structures fractales, Rochais *et al.* utilisent un modèle en trois dimensions basé sur le processus d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion (DLCA) que nous décrirons dans la section 4. L'équation de conservation de l'énergie en régime stationnaire est résolue numériquement dans ce milieu hétérogène. Les résultats obtenus numériquement sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. La conclusion souligne tout de même l'importance du couplage entre le rayonnement et la conduction à ces petites échelles.

A partir de ce contexte bibliographique sur les transferts thermiques dans des matériaux nanoporeux, nous avons pu élaborer notre propre modèle et proposer de nouvelles représentations géométriques à l'échelle nanoscopique.

3 Application de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions

Le modèle en régime stationnaire que nous proposons permet dans un premier temps d'obtenir le champ des températures dans la géométrie représentative considérée. A partir de la carte des températures, nous calculons ensuite la conductivité thermique équivalente. Un modèle instationnaire est aussi développé pour vérifier la solution unique trouvée à partir du modèle stationnaire.

3.1 Modèle de transfert conductif en régime stationnaire

Le modèle en régime stationnaire va nous permettre de calculer la conductivité thermique équivalente des géométries étudiées pour pouvoir les comparer entre elles.

3.1.1 Obtention du champ des températures

Le modèle numérique adopté pour l'étude des transferts conductifs dans les matériaux nanoporeux est basé sur l'application de l'équation de diffusion thermique simplifiée en deux dimensions et en régime stationnaire. L'équation

$$\nabla(-k_i \times \nabla T_i) = 0 \tag{III.15}$$

est résolue dans les deux phases du matériau (l'index i réfère à la phase solide ou gazeuse). L'égalité des flux et des températures est appliquée aux interfaces entre les deux phases.

Conductivité thermique des deux phases :

Dans l'équation précédente, la conductivité thermique de la phase solide (k_{sol}) est égale à la conductivité de la silice c'est-à-dire 1.34 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Quant à la conductivité de la phase gazeuse (k_{gaz}), elle est calculée à partir de l'équation donnant la conductivité de l'air confiné (cf éq. III.9), en utilisant la porosité de la géométrie étudiée et une taille de pores de 50 nm correspondant à la taille maximale d'un pore dans un aérogel de silice.

Schéma numérique et discrétisation :

Une méthode aux différences finies avec un schéma centré en espace est utilisée pour discrétiser le modèle. Le maillage choisi est carré et régulier. Une maille correspond à un pixel de la géométrie considérée, les nœuds se trouvant au centre des pixels. A chaque pixel, sont attribuées les caractéristiques thermiques soit de la phase solide, soit de la phase gazeuse. La programmation a été effectuée à l'aide du logiciel de calcul numérique MATLAB® où l'inversion matricielle se fait à l'aide de la méthode du pivot de Gauss.

La discrétisation de l'équation III.15 en différences finies et en fonction du maillage

défini à la figure III.5 donne :

$$\frac{1}{\Delta x}\left(\frac{k_{i,j}(T_{i-1,j}-T_{i,j})}{\Delta x}-\frac{k_{i+1,j}(T_{i,j}-T_{i+1,j})}{\Delta x}\right)$$
$$+\frac{1}{\Delta y}\left(\frac{k_{i,j}(T_{i,j-1}-T_{i,j})}{\Delta y}-\frac{k_{i,j+1}(T_{i,j}-T_{i,j+1})}{\Delta y}\right)=0.$$

En posant $\Delta x = \Delta y$ et en réorganisant l'équation précédente, nous obtenons :

$$k_{i,j}\ T_{i-1,j}+k_{i+1,j}\ T_{i,j+1}+k_{i,j}\ T_{i,j-1}+k_{i,j+1}\ T_{i,j+1} \qquad \text{(III.16)}$$
$$-(2k_{i,j}+k_{i+1,j}+k_{i,j+1})\ T_{i,j}=0.$$

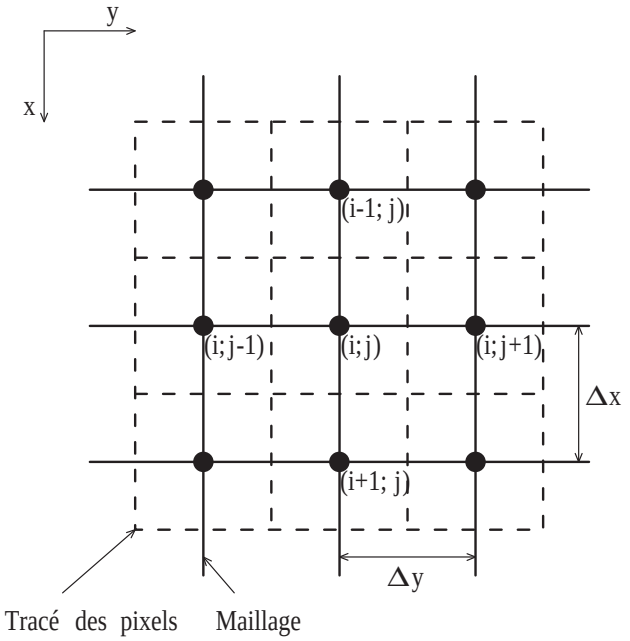


FIG. III.5 – Définition du maillage pour la discrétisation de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions

Conditions aux limites :

Des conditions de Dirichlet sont imposées sur deux faces opposées des géométries : T_{chaud}=295K et T_{froid}=293K. Sur les deux autres faces, nous considérons des conditions adiabatiques (cf. Fig. III.6).

Discussion sur la validité de l'équation de diffusion thermique :

Dans notre approche numérique, l'équation de diffusion thermique de la mécanique continue est utilisée pour décrire des transferts conductifs à l'échelle des mésopores. La question de la validité de notre modèle à ces échelles se pose alors. L'utilisation de cette équation a été motivée par plusieurs facteurs. D'abord l'étude bibliographique a démontré la validité de ce modèle pour des matériaux nanoporeux [55, 56]. Nous

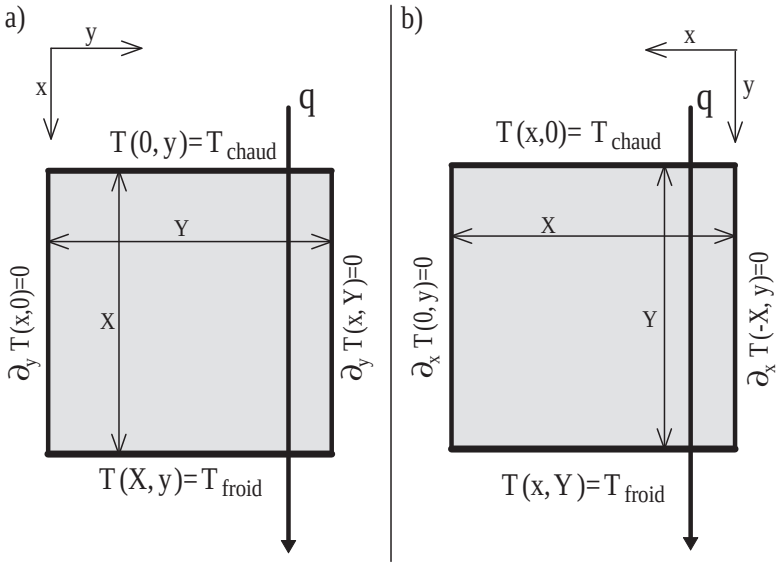


FIG. III.6 – Conditions aux limites utilisées pour toutes les géométries étudiées pour calculer a) la conductivité thermique équivalente dans la direction x et b) dans la direction y

verrons par la suite que nos résultats numériques sont aussi satisfaisants par rapport à des résultats expérimentaux. De plus l'utilisation de ce modèle nous permet de décrire les transferts thermiques dans des géométries complexes pouvant décrire la structure interne d'aérogels de silice, ce qui est rendu très difficile, voire irréalisable par des modèles basés sur l'équation de Boltzmann [57].

Le nombre de Knudsen permet de différencier les régimes d'écoulement et la classification donnée par le tableau III.2 est classiquement retenue (les bornes peuvent légèrement varier selon les auteurs) [58]. Dans les matériaux étudiés, nous avons des nombres de Knudsen environ égaux à 1. Nous nous trouvons donc dans un régime de transition où des modèles adéquats n'ont pas été encore définis. Une journée thématique de la Société Française de Thermique sur la thermique des matériaux nanoporeux s'est tenue en janvier 2005 et vient confirmer ce constat [59].

Bornes	*Régime*	*Modèle*
$Kn<10^{-3}$	Continu	Mécanique continue
$10^{-3}<Kn<10^{-1}$	Glissement	Mécanique continue avec conditions de glissement
$10^{-1}<Kn<10$	Transition	?
$Kn>10$	Moléculaire	Boltzmann

TAB. III.2 – Régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen

3.1.2 Calcul de la conductivité thermique équivalente

A partir du champ des températures obtenu numériquement, la conductivité thermique est alors calculée. Pour cela, nous recherchons la conductivité thermique d'un matériau fictif homogène dont le flux mis en jeu serait le même que pour le matériau hétérogène étudié.

Pour un matériau homogène soumis aux conditions aux limites explicitées dans la section précédente, le flux total peut être écrit de la manière suivante :

$$q = k_{eqx} \, \frac{T_{chaud} - T_{froid}}{X} \, s, \tag{III.17}$$

où k_{eqx} est la conductivité thermique équivalente dans la direction x (cf Fig. III.6) et s est la surface traversée par le flux et est égale à $Y \times b$ (b étant une longueur conventionnelle dans la troisième direction égale à 1).

Pour un matériau hétérogène, le flux traversant la géométrie est la somme de tous les flux locaux se trouvant sur une surface parallèle aux surfaces limites :

$$q = \int_0^Y \left(-k_i \, \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) dy. \tag{III.18}$$

L'application de cette formule doit se faire sur des surfaces bien particulières. Du fait de la géométrie bidimensionnelle, nous avons deux composantes du flux. Seule la composante dans la direction x nous intéresse. Nous avons donc choisi de rajouter deux lignes de pixels composées d'une seule phase (en l'occurrence solide) en haut et en bas de chaque géométrie, matérialisant ainsi la condition aux limites. Le flux est donc calculé sur ces deux surfaces chaude et froide. Nous vérifions bien la conservation du flux dans tous les cas testés.

Les deux flux calculés avec les équations III.17 et III.18 sont égaux et nous obtenons la relation qui permet de calculer la conductivité thermique équivalente dans la direction x :

$$k_{eqx} = \frac{X}{Y(T_{chaud} - T_{froid})} \int_0^Y \left(-k_i \, \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) dy. \tag{III.19}$$

La géométrie étudiée est ensuite pivotée de 90°. Le calcul du champ des températures est alors effectué en gardant les mêmes conditions aux limites (cf. Fig. III.6). Puis nous calculons la conductivité thermique équivalente dans la direction y à l'aide de la formule suivante :

$$k_{eqy} = \frac{Y}{X(T_{chaud} - T_{froid})} \int_0^X \left(-k_i \, \frac{\partial T_i}{\partial y} \right) dx. \tag{III.20}$$

3.2 Modèle de transfert conductif en régime instationnaire

Nous avons aussi développé un modèle instationnaire basé sur l'équation de diffusion de la chaleur en deux dimensions dans le but de vérifier la solution trouvée en régime stationnaire.

L'équation utilisée pour le modèle numérique en régime instationnaire s'écrit :

$$-\nabla(-k_i \times \nabla T_i) = \rho_i \; c_i \; \frac{\partial T_i}{\partial t}. \tag{III.21}$$

Dans cette équation la conductivité thermique k, la masse volumique ρ et la capacité calorifique c s'écrivent soit dans la phase solide, soit dans la phase gazeuse.

Les conditions aux limites sont les mêmes que celles du modèle en régime stationnaire. La condition initiale est égale à la moyenne entre les conditions aux limites ($T_{init} = (T_{chaud} + T_{froid})/2 = 294K$).

Nous avons opté pour un schéma numérique implicite en temps pour s'affranchir d'un critère de stabilité, le schéma implicite étant inconditionnellement stable. L'équation discrétisée suivant le même maillage s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\Delta x}\left(\frac{k_{i,j}(T^{n+1}_{i-1,j} - T^{n+1}_{i,j})}{\Delta x} - \frac{k_{i+1,j}(T^{n+1}_{i,j} - T^{n+1}_{i+1,j})}{\Delta x}\right)\\
&+\frac{1}{\Delta y}\left(\frac{k_{i,j}(T^{n+1}_{i,j-1} - T^{n+1}_{i,j})}{\Delta y} - \frac{k_{i,j+1}(T^{n+1}_{i,j} - T^{n+1}_{i,j+1})}{\Delta y}\right)\\
&= (\rho c)_{i,j} \; \frac{(T^{n+1}_{i,j} - T^{n}_{i,j})}{\Delta t}.
\end{aligned}$$

Nous posons $A = \Delta t/((\rho c)_{i,j} \; \Delta x^2)$ et nous obtenons ainsi l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
&T^{n+1}_{i,j} + A(k_{i,j} \; T^{n+1}_{i-1,j} + k_{i+1,j} \; T^{n+1}_{i,j+1} + k_{i,j} \; T^{n+1}_{i,j-1} + k_{i,j+1} \; T^{n+1}_{i,j+1} \\
&-(2k_{i,j} + k_{i+1,j} + k_{i,j+1}) \; T^{n+1}_{i,j}) = T^{n}_{i,j}.
\end{aligned} \tag{III.22}$$

4 Géométries représentatives

Le point crucial d'une modélisation d'un matériau poreux est sa représentation géométrique. Pour déterminer une représentation simple en deux dimensions d'un aérogel de silice idéalisé, nous avons tenu compte d'un maximum de caractéristiques structurelles présentées dans la section 3 du chapitre II.

L'approche originale proposée dans ces travaux est la représentation de matériaux nanoporeux par des géométries périodiques basées sur différents éléments générateurs. Trois types ont été retenus :

- à partir de briques, nous avons construit des géométries de type "mur de briques" ;
- à partir de fractales déterministes de type flocons de Von Koch, nous avons défini des pavages de flocons ;
- le dernier type de géométries est créé à partir de fractales aléatoires obtenues par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion.

Pour toutes les géométries, la partie noire du schéma correspond à la partie solide c'est-à-dire aux chaînes de silice pour un aérogel de silice. Quant au fond blanc, il s'agit de la partie gazeuse, l'air confiné dans des pores en l'occurrence.

Chaque géométrie diffère selon des critères qui nous permettrons d'analyser les résultats : la masse volumique, la porosité, la taille et la distribution des pores, la tortuosité et la fractalité.

Toutes les géométries ont été pixelisées. A chaque pixel, soit noir, soit blanc, ont été attribuées les caractéristiques thermiques de la phase considérée, soit solide, soit gazeuse.

La **masse volumique** est alors calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{\rho_{sol}\ NbPixNoir}{NbPixTot}, \tag{III.23}$$

où $NbPixNoir$ et $NbPixTot$ sont respectivement les nombres de pixels noir et total, et ρ_{sol} est la masse volumique du squelette solide (2200 kg.m^{-3}). Pour une géométrie donnée, nous faisons varier sa masse volumique apparente en augmentant ou en diminuant l'épaisseur du trait noir c'est-à-dire en changeant l'épaisseur du squelette de silice. L'épaisseur des chaînes de silice dans les géométries représentatives peut varier de 2 à 6 nm environ.

La **porosité** des géométries est calculée par la formule suivante :

$$\Pi = \frac{NbPixBlanc}{NbPixTot} = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{sol}}. \tag{III.24}$$

La **distribution des pores** est imposée par la construction de la géométrie et nous allons essayer de trouver un type de géométrie qui nous permettra de maîtriser cette distribution. Pour la **taille des pores**, nous nous imposons la taille du plus grand pore égale à 50 nm, ce qui impose ainsi la taille d'un pixel du schéma.

Lors de la présentation des résultats à la section 5, nous verrons que la notion de **tortuosité** sera nécessaire pour décrire les géométries. La tortuosité est souvent utilisée pour décrire le chemin parcouru par un fluide à travers une matrice solide [60]. Nous ne retiendrons que la définition la plus citée dans la littérature [61] en l'appliquant à notre étude. Dans nos travaux, la tortuosité sera donc définie comme le rapport entre le plus court chemin parcouru par le flux dans le squelette solide entre deux points se trouvant sur les surfaces chaude et froide où les conditions aux limites sont appliquées, et la ligne droite entre ces deux points. La tortuosité est donc un nombre sans dimension supérieur à 1. Plus ce nombre est élevé, plus la tortuosité est grande et le flux doit donc parcourir un plus long chemin.

Pour les géométries déterministes, le calcul de la tortuosité est exact. Par contre pour les géométries aléatoires, un traitement d'image a été effectué à l'aide du logiciel ImageJ [62]. La figure III.7 illustre le calcul de la tortuosité d'après la définition donnée au paragraphe précédent.

Nous avons vu au chapitre II que les aérogels de silice sont fractals dans un domaine bien défini. Les géométries obtenues par un procédé DLCA sont aussi fractales. En deux dimensions, ce type de géométries a une **dimension fractale** d'environ 1.4 [63, 64].

Il existe plusieurs méthodes de calcul des dimensions fractales de masse et de surface (cf. Section 3.2.2 du chapitre II) [65]. La plus connue, et celle utilisée pour déterminer la dimension fractale des géométries obtenues par un procédé DLCA, est la méthode du comptage des boîtes (ou "box counting"). En deux dimensions, des maillages carrés sont utilisés pour couvrir la surface. Chaque maillage est caractérisé par une taille de maille. Le nombre de mailles nécessaire pour couvrir la partie solide

Fig. III.7 – Illustration du calcul de la tortuosité, le chemin réel parcouru par le flux de chaleur entre deux points dans le solide est en blanc et la droite entre les deux mêmes points est grise

de la géométrie est tracé en fonction de la taille de la maille utilisée dans un graphe logarithmique. La dimension fractale est égale à 1-p, p étant la pente de la droite obtenue.

4.1 Murs de briques

Pour ce type de géométries, le motif élémentaire est la brique carrée et est répété plusieurs fois pour former un mur. La figure III.8 montre un mur de briques 3 par 3 (3 briques horizontalement et 3 briques verticalement) et 9 par 9.

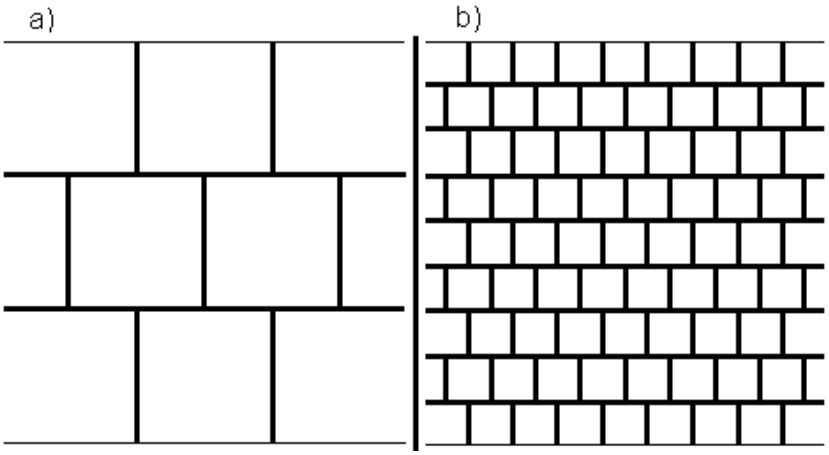


Fig. III.8 – Mur de briques a) 3 par 3 et b) 9 par 9

L'inconvénient de ces géométries est principalement le fait qu'il n'y ait qu'une seule taille de pores. En effet l'intérieur de chaque brique est un pore de 50 nm. Ces géométries sont aussi faiblement tortueuses. Par exemple, la tortuosité est égale à 1.33 pour un mur de briques 3 par 3.

4.2 Pavages de flocons de Von Koch

L'élément générateur de ce type de géométries est le flocon de Von Koch supposé représenter une projection de la structure interne des aérogels de silice monolithiques en deux dimensions.

Comme l'illustre la figure II.7 de la page 33, le flocon à l'ordre 1 est obtenu à partir d'un triangle équilatéral dont le tiers central de chaque arête a été remplacé par deux autres arêtes de même dimension que l'arête supprimée et formant un nouveau triangle équilatéral dont la base est l'arête retirée. Le même processus est alors répété pour obtenir les ordres suivants. Un flocon de Von Koch d'ordre infini a une dimension fractale égale à 1.26. Aux premiers ordres, une dimension fractale ne peut pas être définie et les flocons de Von Koch sont considérés comme des éléments préfractals. Nous nous arrêterons dans notre étude à l'ordre 4, ordre à partir duquel l'épaisseur du trait noir correspondant à la silice ne permet plus de distinguer les nouvelles arêtes rajoutées.

Le flocon préfractal de Von Koch est utilisé pour paver la surface représentative du matériau nanoporeux. Nous considérerons soit des pavages 3 par 3, pavages constitués de trois flocons horizontalement et de trois flocons verticalement, ou des pavages 9 par 9 (cf. Fig. III.9).

Dans ces géométries, le plus gros pore (intérieur d'un flocon) a un diamètre de 50 nm. Grâce à la répartition des flocons sur la surface, on obtient alors 2 tailles différentes de pores pour un pavage de flocons d'ordre 1, 3 tailles de pores pour des flocons d'ordre 2, etc. L'un des avantages de ces pavages est donc la maîtrise de la taille et de la distribution des pores.

Ces géométries peuvent atteindre des masses volumiques et des porosités équivalentes à celles des aérogels de silice. Leur tortuosité va dépendre de l'ordre du flocon considéré. Le tableau III.3 donne les valeurs calculées de tortuosité pour des flocons et des pavages de flocons 3 par 3. Plus l'ordre augmente et plus la tortuosité est élevée puisque le passage d'un ordre à un autre est obtenu en ajoutant des arêtes noires et allonge donc le chemin parcouru par le flux de chaleur.

	Ordre 1	*Ordre 2*	*Ordre 3*	*Ordre 4*
1 flocon	1.73	2.31	3.08	4.11
Pavage 3 par 3	1.62	2.16	2.87	3.83

Tab. III.3 – Tortuosité de flocons de Von Koch et de pavages de flocons 3 par 3 en fonction de l'ordre

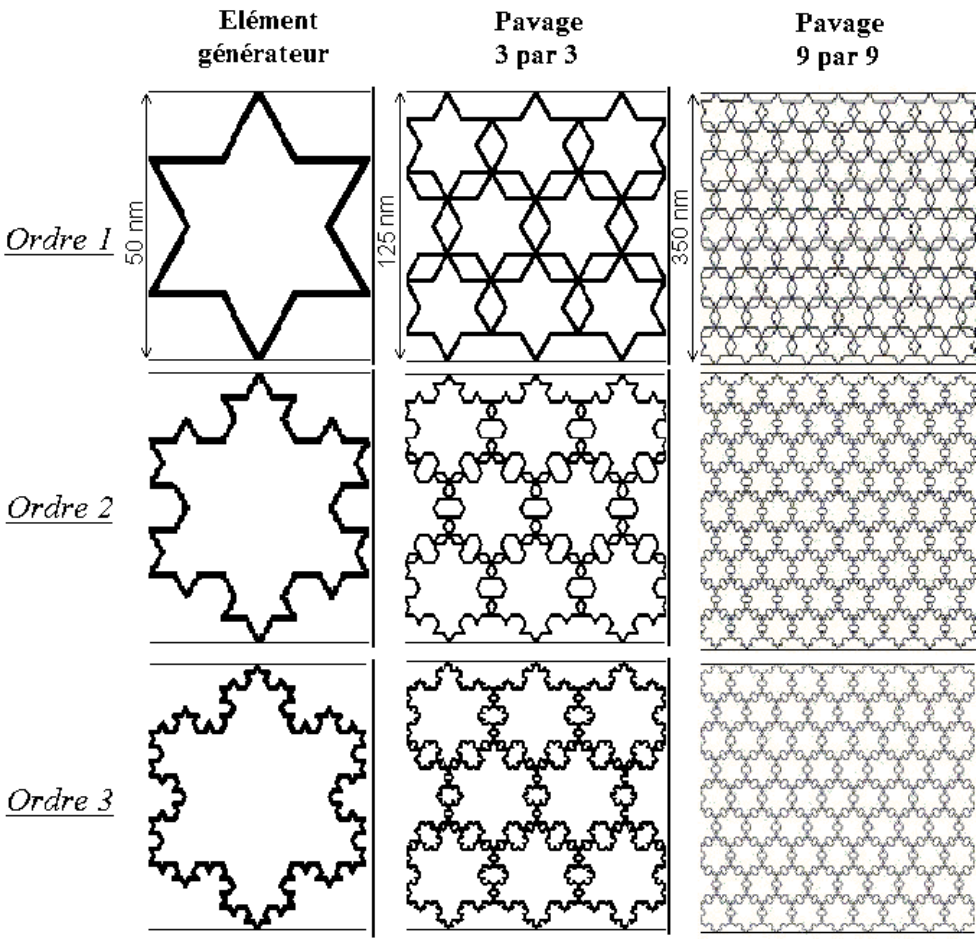


FIG. III.9 – Pavages 3 par 3 et 9 par 9 obtenus à partir de flocons de Von Koch à différents ordres

4.3 Fractales aléatoires obtenues par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion

En 1983, Kolb *et al.* [63] et Meakin [66] proposent une nouvelle méthode pour construire des géométries fractales et démontrent que ce procédé peut représenter la formation d'un gel.

Ces géométries sont basées sur un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion (Diffusion Limited Cluster-cluster Aggregation ou DLCA). Pour obtenir ces géométries, nous avons utilisé un programme écrit en Fortran. Les étapes de construction pour des géométries en deux dimensions sont les suivantes :

- Les données de départ sont la taille de la surface, celle-ci est carrée et a pour dimension N×N (ce qui représente le nombre de sites possibles pour positionner une particule solide), et la concentration C en particules solides, de telle manière que le nombre de particules est égal à $C \times N^2$. Les conditions aux limites sont périodiques de façon à considérer la géométrie comme infinie.
- Les particules solides sont réparties aléatoirement sur la surface. La figure III.10 montre un cas simple de distribution de particules.
- La formation du gel commence alors en déplaçant aléatoirement les particules ; huit sites sont possibles autour de chacune. Pour le cas particulier des particules se trouvant à côté d'une frontière de la surface, elles peuvent toujours se déplacer dans toutes les directions. Si la particule franchit la frontière, elle se retrouve alors sur la frontière opposée (cf. Fig. III.10).
- Lorsque deux particules sont sur deux sites voisins, elles se collent et se déplacent alors ensemble.
- La simulation s'arrête lorsque toutes les particules sont collées entre elles et ne forment plus qu'un seul amas.

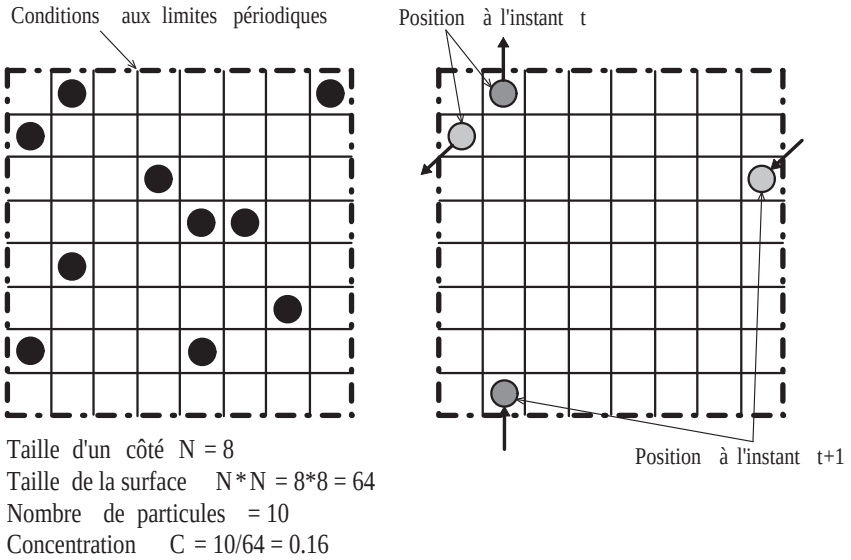


Fig. III.10 – A gauche : Première étape de la construction d'une géométrie obtenue par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion. A droite : Exemple de déplacement de deux particules à la frontière

Plusieurs simulations sont lancées pour les mêmes conditions de départ (N,C) et seules les géométries percolées sont retenues. Une géométrie obtenue par ce procédé est dite percolée lorsqu'au moins une chaîne de particules s'étend entre deux surfaces opposées sans interruption. Ainsi le flux de chaleur peut traverser la matrice solide selon les conditions aux limites de Dirichlet que nous nous sommes fixées.

La figure III.11 représente des géométries étudiées pour différentes concentrations C et pour lesquelles la taille d'un côté du carré délimitant la surface de la géométrie N est égal à 100.

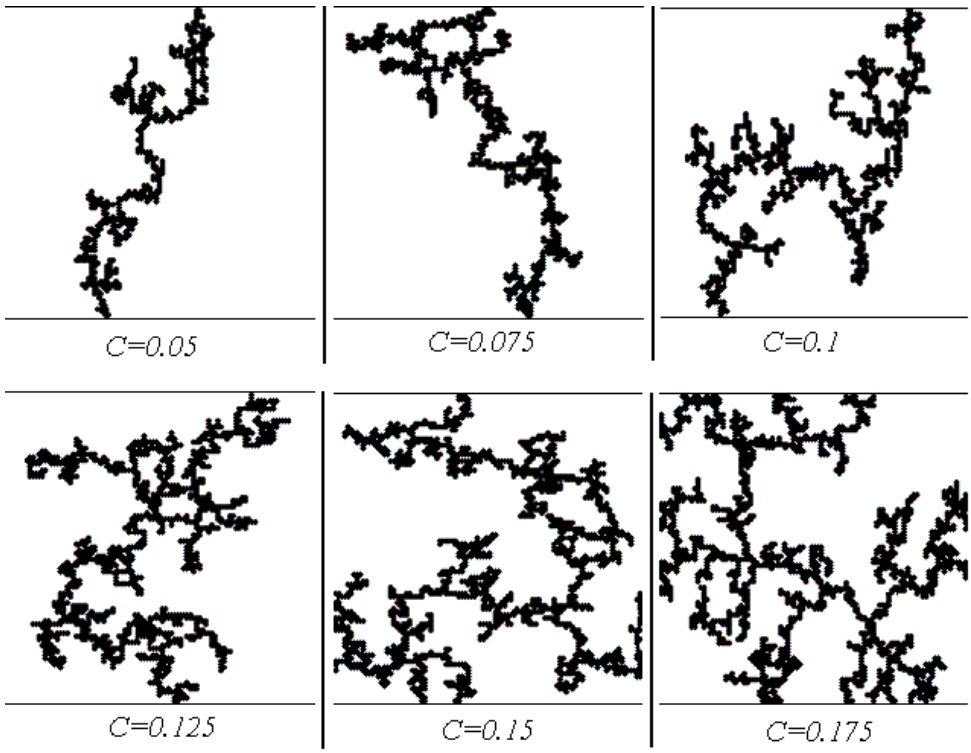


Fig. III.11 – Géométries obtenues par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion pour différentes concentrations et pour N=100

Le tableau III.4 donne les tortuosités des géométries présentées à la figure III.11. La tortuosité augmente si la concentration augmente jusqu'à une valeur critique de concentration égale à 0.15. Au-delà de cette concentration, la tortuosité diminue. Le nombre de particules devient trop important et des chemins plus courts pour le flux dans la phase solide se forment alors.

	Concentration (C)					
	0.05	*0.0725*	*0.1*	*0.125*	*0.15*	*0.175*
Tortuosité	1.36	1.35	1.76	1.88	2.57	1.35

Tab. III.4 – Tortuosité des géométries présentées à la figure III.11

Il est aussi possible avec ces géométries de créer des pavages périodiques. La figure III.12 montre un exemple de pavage périodique créé à partir de la géométrie de la figure III.11 dont la concentration est égale à 0.15.

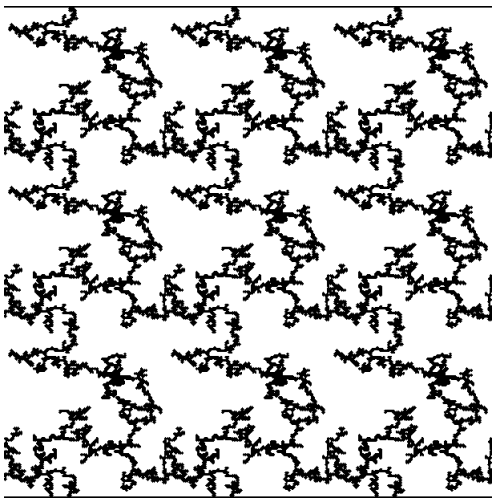


Fig. III.12 – Pavage périodique 3 par 3 créé à partir d'une géométrie fractale obtenue par un procédé d'agrégation amas-amas limitée par la diffusion avec une concentration égale à 0.15

5 Résultats des simulations numériques sur les différentes géométries représentatives

Après avoir décrit le modèle numérique en régime stationnaire et instationnaire, et les géométries sur lesquelles les simulations sont effectuées, nous allons présenter les résultats obtenus en terme de conductivités thermiques équivalentes en fonction de la masse volumique des géométries représentatives des matériaux nanoporeux. Certains de ces résultats peuvent être retrouvés dans l'article de Spagnol *et al.* [67].

5.1 Validation du code numérique en régime stationnaire

Nous allons valider le modèle numérique développé sous MATLAB grâce à plusieurs cas tests. Nous allons comparer les conductivités thermiques de géométries simples obtenues analytiquement avec une méthode d'analogie électrique et numériquement avec notre code numérique. Puis nous comparerons quelques résultats obtenus à partir d'autres codes numériques.

5.1.1 Analogie électrique sur des géométries simples

La validation du code numérique a été faite sur deux géométries simples
- avec deux résistances en série,
- avec deux résistances en parallèle.

Ces géométries sont présentées dans le tableau III.5 ainsi que les résultats obtenus par analogie électrique et par notre modèle numérique stationnaire. Les résultats avec les deux méthodes sont exactement les mêmes.

	k des différents matériaux	k_{eq} avec l'analogie électrique	k_{eq} avec notre modèle numérique stationnaire
	Noir : 1.34 Blanc : 0.025	$k_{eq_{serie}} = \frac{e_{total}}{\frac{e_{noir}}{k_{noir}} + \frac{e_{blanc}}{k_{blanc}}}$ $= 0.0505$	0.0505
	Noir : 1.34 Blanc : 0.025	$k_{eq_{parallele}} = \frac{k_{noir}\ S_{noir} + k_{blanc}\ S_{blanc}}{S_{total}}$ $= 0.0683$	0.0683

Tab. III.5 – Comparaison sur deux géométries simples des conductivités thermiques équivalentes obtenues avec une méthode d'analogie électrique et avec notre modèle numérique stationnaire (les conductivités thermiques sont exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$)

5.1.2 Comparaison avec d'autres modèles numériques

Pour valider le modèle numérique en régime stationnaire, nous allons comparer les résultats avec ceux obtenus à l'aide de trois autres modèles numériques :

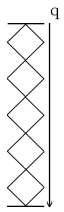
- avec le modèle numérique proposé par Rochais *et al.* [56], nous comparerons la conductivité thermique équivalente de deux géométries,
- avec le logiciel FEMLAB®, nous comparerons les champs de températures sur des géométries simples,
- avec le modèle numérique instationnaire, nous vérifierons que la solution trouvée en régime stationnaire est unique.

Comparaison avec le modèle de Rochais *et al.* [56] :

Le tableau III.6 montre les résultats sur deux géométries étudiées par Rochais *et al.* [56]. Les conductivités thermiques obtenues avec les deux modèles sont quasiment identiques. La différence peut provenir de la différence de porosité entre les géométries étudiées. Celles de Rochais ont une porosité égale à 0.95 alors que les nôtres ont une porosité plus faible de 0.93. Notons que la stricte égalité des porosités est difficile à obtenir compte tenu de notre méthode de pixellisation pour calculer ces porosités (cf. éq. III.24).

Elle peut aussi provenir du calcul même de la conductivité thermique équivalente. Dans les deux modèles, elle est calculée à partir d'une méthode qui fait intervenir le calcul du flux local sur une ligne parallèle aux conditions aux limites de températures imposées (cf. Section 3). Dans notre modèle le flux local est calculé dans une bande de

solide représentant les conditions aux limites des températures chaude et froide pour avoir un flux le plus unidirectionnel possible. En ce qui concerne celui de [56], le flux local est calculé dans chaque ligne de la maille et ensuite moyenné sur toutes les lignes.

	k des différents matériaux	k_{eq} d'après [56]	k_{eq} avec notre modèle numérique stationnaire
	Noir : 1 Blanc : 0	0.0130	0.0137
	Noir : 1 Blanc : 0	0.0200	0.0208

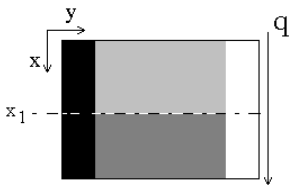
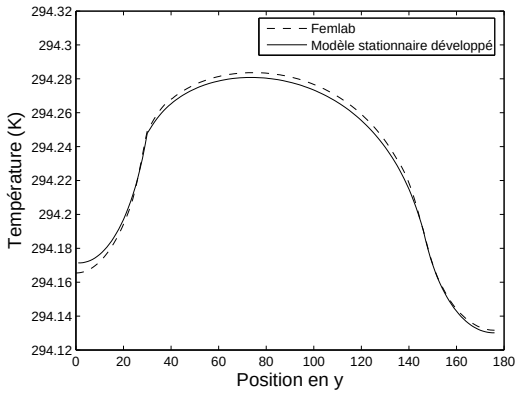
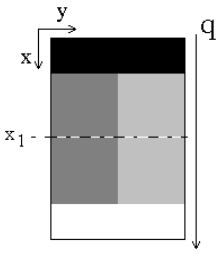
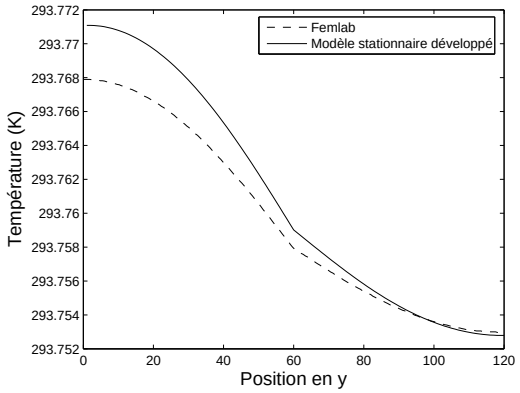
Tab. III.6 – Comparaison des conductivités thermiques équivalentes de deux géométries, obtenues avec le modèle développé par Rochais *et al.* [56] et avec notre modèle numérique stationnaire (les conductivités thermiques sont exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$)

Comparaison avec FEMLAB :

Nous allons maintenant comparer les profils de températures obtenus avec le logiciel FEMLAB et notre modèle numérique stationnaire. FEMLAB est un logiciel à interface graphique et permet de résoudre des systèmes d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis.

Les simulations ont été effectuées sur des géométries simples constituées de quatre matériaux de forme rectangulaire. Les résultats sont donnés dans le tableau III.7.

Pour les deux géométries, les champs de températures ainsi que le profil des températures en x_1 sont identiques. L'erreur relative entre les deux profils obtenus soit avec FEMLAB, soit avec notre modèle numérique est de l'ordre de 0.19% pour la première figure et de 0.10% pour le deuxième. L'infime différence peut provenir du maillage différent dans les deux cas. En effet notre premier nœud se trouve au centre de la première maille. Les conditions aux limites se trouvent alors en retrait d'une demi maille par rapport à la limite géométrique. Dans FEMLAB, les conditions aux limites se trouvent exactement sur la limite géométrique.

	k des différents matériaux ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Profil des températures le long d'une coupe en x_1
	Noir : 1 Gris foncé : 2 Blanc : 3 Gris clair : 4	
	Noir : 1 Gris foncé : 2 Blanc : 3 Gris clair : 4	

TAB. III.7 – Profils des températures pour deux géométries simples, obtenus avec le logiciel FEMLAB et avec notre modèle numérique stationnaire

Comparaison avec notre modèle numérique en régime instationnaire :

Nous allons enfin comparer les résultats obtenus à l'aide de nos deux modèles numériques stationnaire et instationnaire. Nous avons effectué des simulations sur deux géométries présentées à la section 4 : un flocon de Von Koch à l'ordre 1 et un pavage de flocons 3 par 3 à l'ordre 1.

Avec le modèle en régime instationnaire, la simulation s'arrête lorsque l'état stationnaire est atteint. Le critère de convergence vers l'état stationnaire est :

$$\frac{max(resultat_{instationnaire} - resultat_{stationnaire})}{max(resultat_{stationnaire})} < 10^{-8}. \tag{III.25}$$

Le modèle instationnaire converge toujours vers l'état stationnaire : après 10^{-8} s pour un flocon seul à l'ordre 1 et après 10^{-7} s pour un pavage de flocons. Les résultats donnés dans le tableau III.8 montrent que la solution du modèle instationnaire a bien convergé vers celle du modèle stationnaire puisque les profils de températures issus des deux modèles sont superposés. De plus, les conductivités thermiques équivalentes calculées avec les deux modèles sont aussi identiques.

5.2 Vérification de l'isotropie des propriétés thermiques

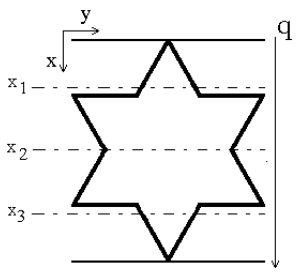
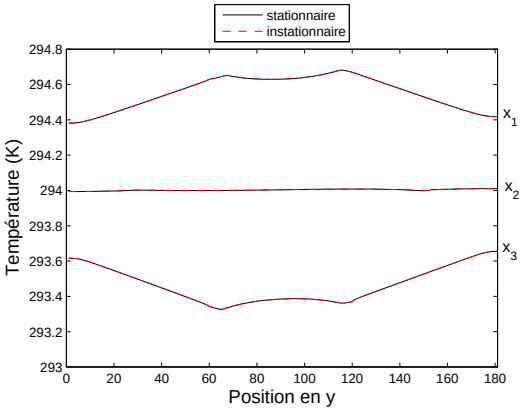
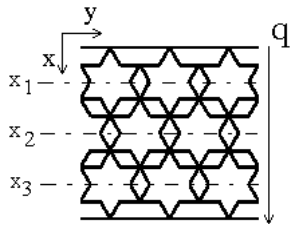
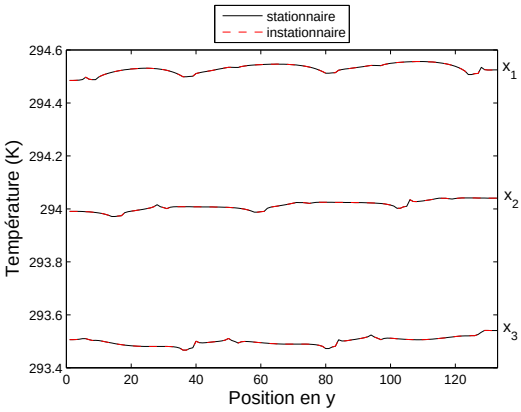
Lors de la description du modèle numérique (cf. Section 3), nous avons établi que nous trouvions tout d'abord le champ des températures dans la géométrie étudiée, puis que nous calculions les conductivités thermiques équivalentes dans deux directions perpendiculaires. Les figures III.13 et III.14 montrent les résultats obtenus en terme de champ de températures et de conductivités thermiques équivalentes pour un flocon de Von Koch et un pavage 3 par 3 de flocons à l'ordre 1 respectivement.

Les conductivités thermiques équivalentes calculées dans les deux directions diffèrent de moins de 15% pour tous les types de géométries étudiées, ce qui est en bon accord avec l'isotropie des propriétés thermiques des aérogels de silice. En effet, les géométries étudiées ne sont pas totalement symétriques, ce qui explique cette différence. Dans la suite, les résultats donnés ne feront alors figurer qu'une seule conductivité thermique équivalente, moyenne des deux conductivités calculées dans les deux directions.

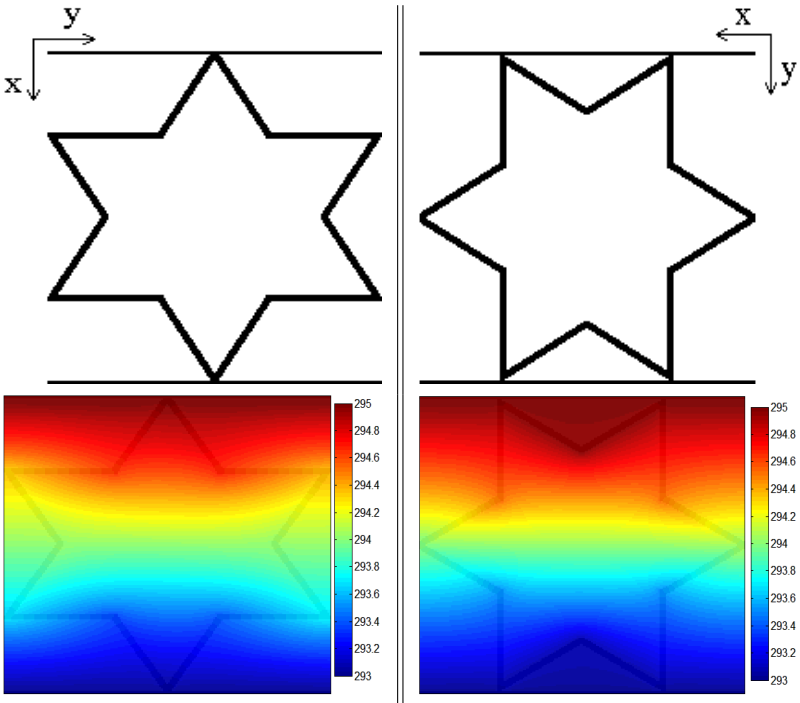
5.3 Détermination du volume de contrôle optimal

Avant de commencer à analyser les influences de différents paramètres, nous allons tout d'abord déterminer le volume de contrôle optimal sur lequel nous allons travailler. Pour cela, nous allons étudier la conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique pour :

- deux murs de briques 3 par 3 et 9 par 9 (cf. Fig. III.8),
- un flocon de Von Koch, des pavages de flocons 3 par 3 et 9 par 9, à l'ordre 1 (cf. Fig. III.9).

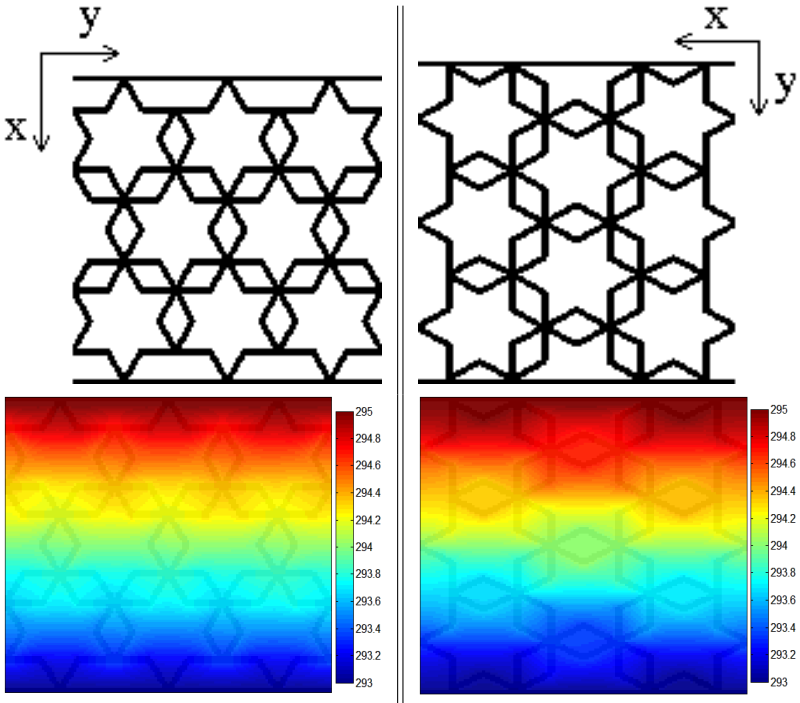
	k des différents matériaux ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Profil des températures en x_1, x_2 et x_3
	Noir : 1.34 Blanc : 0.0061	
	Noir : 1.34 Blanc : 0.0050	

TAB. III.8 – Profils des températures pour un flocon de Von koch à l'ordre 1 et un pavage de flocons 3 par 3 obtenus avec notre modèle numérique stationnaire et la solution convergée de notre modèle instationnaire



$k_{eqx} = 0.0399\ W.m^{-1}.K^{-1}$ $k_{eqy} = 0.0457\ W.m^{-1}.K^{-1}$

FIG. III.13 – Champs de températures et conductivités thermiques équivalentes dans les directions x et y pour un flocon de Von Koch à l'ordre 1



$k_{eqx} = 0.1208\ W.m^{-1}.K^{-1}$ $k_{eqy} = 0.1404\ W.m^{-1}.K^{-1}$

FIG. III.14 – Champs de températures et conductivités thermiques équivalentes dans les directions x et y pour un pavage de flocons 3 par 3 à l'ordre 1

Les résultats sont représentés sur la figure III.15. Le premier résultat important issu de cette figure est l'influence de la masse volumique sur la conductivité thermique équivalente. Afin d'obtenir une faible conductivité thermique, il faut avoir une masse volumique la plus faible possible. Pour optimiser le pouvoir isolant des matériaux nanoporeux, le maximum d'air doit être piégé dans les mésopores les plus petits possibles pour que la conductivité de l'air confiné soit la plus faible possible, associé à une masse solide la plus faible possible.

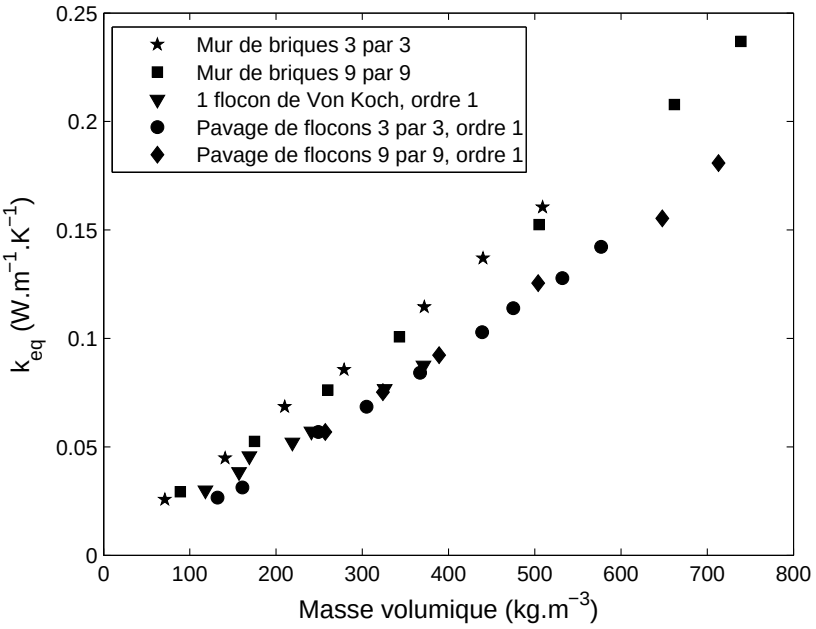


FIG. III.15 – Conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique à pression atmosphérique pour différents volumes de contrôle, dans le cas de murs de briques et de flocons à l'ordre 1

Concernant le volume de contrôle représentatif, nous remarquons que les points correspondant au mur de briques 3 par 3 et 9 par 9 sont quasiment alignés. Il en est de même pour le flocon seul et les pavages de flocons. D'après ces résultats, les conductivités thermiques équivalentes d'une géométrie périodique et de son élément générateur sont identiques. L'élément générateur nous suffirait donc à obtenir les propriétés thermiques. Cependant, nous voulons trouver la meilleure représentation possible de la structure d'un matériau nanoporeux. Il semble alors judicieux d'étudier plutôt des pavages de flocons 3 par 3 pour nous permettre de maîtriser la distribution et la taille des pores. Les études suivantes se feront donc sur des structures périodiques 3 par 3 quel que soit l'élément générateur (brique, flocon, fractale aléatoire).

5.4 Comparaison entre des murs de briques et des pavages de flocons

D'après la figure III.15, pour une même masse volumique, les conductivités thermiques équivalentes sont plus faibles pour un pavage de flocons à l'ordre 1 que pour un mur de briques. Apparaît alors l'importance d'un autre paramètre qu'est la tortuosité.

En effet, rappelons qu'un mur de briques 3 par 3 a une tortuosité égale à 1.33 alors que celle d'un pavage de flocons à l'ordre 1 est égale à 1.62 (cf. Tab. III.3). Dans le cas du pavage de flocons, le flux a un plus long chemin à parcourir, entraînant ainsi une plus faible conductivité thermique de la représentation.

Les géométries de type "mur de briques" n'ont pas été davantage étudiées car deux critères ne conviennent pas pour représenter la structure interne d'un matériau nanoporeux :

– la tortuosité est faible et il est impossible de l'augmenter ;
– il n'y a qu'une seule taille de pores.

Par contre, nous allons poursuivre l'étude des pavages de flocons qui semblent mieux adaptés.

5.5 Influence de l'ordre des flocons de Von Koch

L'influence de l'ordre du flocon préfractal générateur des géométries périodiques est intéressante à examiner. Des pavages de flocons 3 par 3 ont été étudiés à l'ordre 1, 2, 3 et 4. Les résultats sont tracés sur la figure III.16.

Les résultats sont présentés à pression atmosphérique où les composantes de la conduction dans la phase solide et gazeuse sont couplées, et sous vide parfait où la conductivité thermique de la phase gazeuse est nulle et où seule la conduction dans la phase solide est présente.

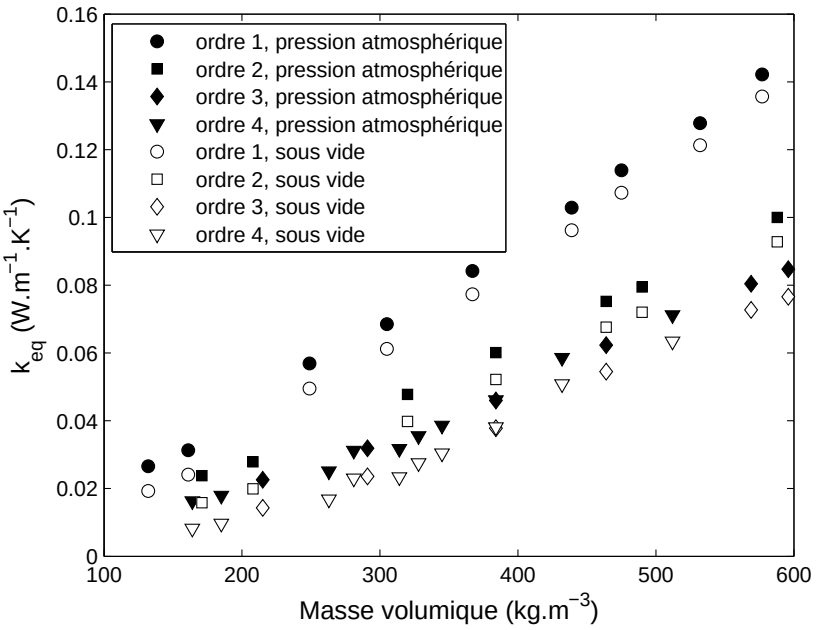


Fig. III.16 – Conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique pour des pavages de flocons 3 par 3 pour différents ordres

A pression atmosphérique ou sous vide parfait, et pour une même masse volumique, la conductivité thermique équivalente diminue lorsque l'ordre du flocon générateur

augmente. Quand l'ordre augmente pour une fractale déterministe, les irrégularités de la géométrie sont plus nombreuses, ce qui augmente la tortuosité (cf. Tab. III.3). Nous retrouvons ici l'importance de ce paramètre dans la représentation géométrique de la structure de matériaux nanoporeux par des flocons de Von Koch.

Il est intéressant de noter qu'il n'y a presque plus de différence entre les pavages de flocons à l'ordre 3 et à l'ordre 4. Les détails des irrégularités ajoutées lors du passage à l'ordre supérieur commencent à être indiscernables à cause de l'épaisseur du trait représentant les chaînes de silice. Le maillage - 1 pixel représente 1 maille - n'est alors plus assez fin pour capter ces irrégularités.

La figure III.17 ne reprend que les résultats des pavages de flocons à l'ordre 4 - puisque ce sont les géométries à plus grande tortuosité - afin de les comparer au modèle analytique proposé par Fricke *et al.* [45] et présenté à la section 2.1.

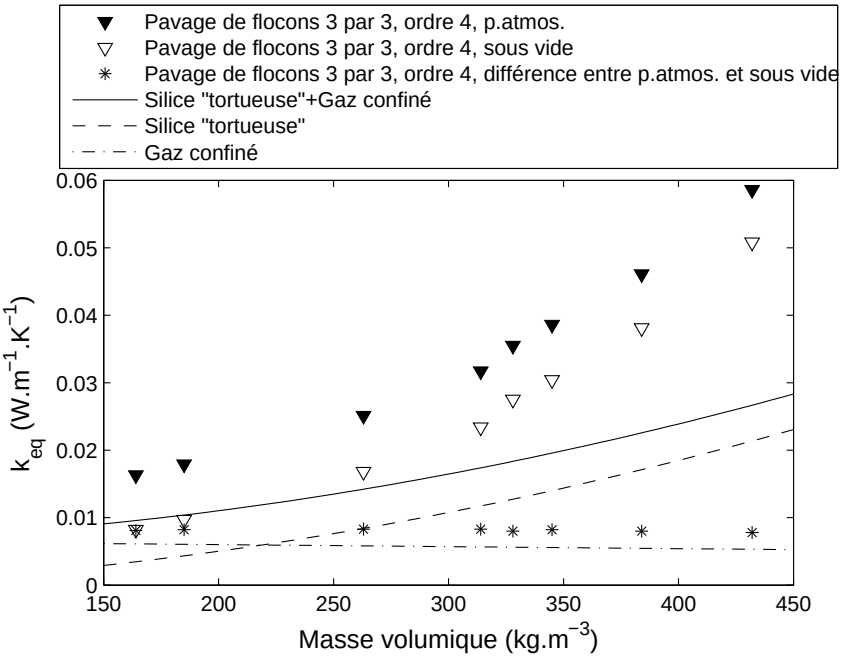


Fig. III.17 – Comparaison entre des pavages de flocons 3 par 3 à l'ordre 4 et le modèle analytique de Fricke *et al.* [45] présenté à la section 2.1

Quantitativement les deux points correspondant à la conductivité thermique à pression atmosphérique et dont la masse volumique est inférieure à 200 kg.m^{-3} ont des conductivités thermiques inférieures à 0.02 W.m^{-1}.K^{-1}, ce qui est plus faible que la conductivité thermique de l'air libre immobile. Ces conductivités sont de l'ordre de celles des aérogels de silice pour les mêmes masses volumiques [35]. Sous vide parfait, ces mêmes géométries peuvent avoir des conductivités thermiques plus faibles que 0.01 W.m^{-1}.K^{-1}, ce qui correspond uniquement à la conduction dans la phase solide.

La composante de la phase gazeuse, calculée en faisant la différence entre les valeurs à pression atmosphérique et celles sous vide parfait, varie linéairement avec la

masse volumique et a tendance à légèrement diminuer lorsque la masse volumique augmente. Pour un même volume, si la masse volumique augmente, alors la quantité de matière solide augmente et la porosité diminue, ce qui fait diminuer légèrement la conductivité thermique de la phase gazeuse. A l'inverse, la composante de la phase solide augmente significativement avec la masse volumique. Par conséquent, pour obtenir une conductivité thermique la plus basse possible, il faut optimiser trois paramètres :

- une masse volumique faible,
- une tortuosité élevée,
- une pression de gaz dans les pores faible.

Si nous comparons nos résultats numériques avec ceux du modèle analytique proposé par Fricke *et al.* [45], nous observons que le comportement de la conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique est le même. Les conductivités thermiques équivalentes obtenues par notre modèle sont cependant plus élevées que celles du modèle analytique. Les valeurs des deux modèles se rapprochent pour des faibles masses volumiques correspondant à celles des aérogels de silice couramment utilisés.

Il est important de noter que le modèle analytique ne prend aucunement en compte la structure interne de l'aérogel imposée par les paramètres de fabrication : catalyse acide ou basique, vieillissement, type de séchage, etc. A l'inverse, notre modèle numérique considère les spécificités de cette structure à travers les géométries représentatives.

5.6 Comparaison entre des pavages de fractales déterministes et aléatoires

L'étude du transfert thermique dans des géométries obtenues à partir d'un procédé DLCA est plus complexe qu'avec des pavages de flocons à cause de leur caractère aléatoire. En effet, pour une concentration de particules donnée, nous pouvons obtenir une infinité de géométries avec des mêmes masses volumiques mais des tortuosités différentes.

Pour pouvoir comparer avec des pavages de flocons, nous avons choisi de ne garder qu'une seule fractale aléatoire par concentration étudiée et de faire varier sa masse volumique en faisant varier l'épaisseur des chaînes de silice.

La figure III.18 montre des résultats numériques pour les géométries présentées à la figure III.11. Nous avons tracé la conductivité thermique équivalente en fonction de la tortuosité pour différentes épaisseurs de chaîne solide, à pression atmosphérique et sous vide parfait.

Nous retrouvons le même comportement pour ces géométries que pour les pavages de flocons. Pour une même géométrie et donc une même tortuosité, la conductivité thermique équivalente augmente lorsque l'épaisseur de la chaîne de silice augmente et donc lorsque la masse volumique augmente. Pour une même épaisseur de solide, elle diminue lorsque la tortuosité augmente. Pour la tortuosité la plus élevée et l'épaisseur de la chaîne de silice la plus faible, nous obtenons une conductivité thermique inférieure à 0.01 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sous vide parfait, ce que nous trouvions pour des pavages de flocons à ordre élevé et à faible masse volumique.

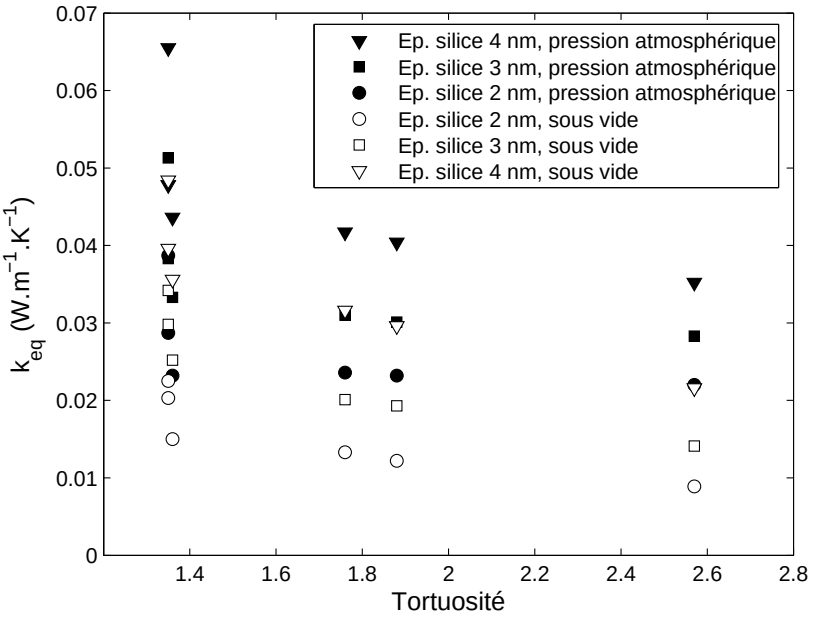


FIG. III.18 – Conductivité thermique équivalente de géométries obtenues à partir d'un procédé DLCA en fonction de la tortuosité et de l'épaisseur de la chaîne de silice

La figure III.19 permet de comparer des résultats entre des pavages de flocons (fractales déterministes) à ordre élevé et des pavages de fractales aléatoires obtenues par un procédé DLCA. Nous avons choisi de comparer les géométries ayant la plus haute tortuosité dans les deux cas.

Pour une même masse volumique, la conductivité thermique équivalente est plus faible dans le cas d'un pavage de fractales aléatoires. Cependant l'inconvénient majeur de ces géométries est l'impossibilité de créer des géométries percolées à faible masse volumique et à haute tortuosité. Par exemple, le point avec la plus faible conductivité thermique équivalente correspond à une géométrie avec une épaisseur de chaîne de silice égale à 2 nm et une masse volumique de 406 kg.m^{-3}. Une étude à paraître de Rochais *et al.* propose une solution à ce problème. Il s'agit de diminuer l'épaisseur du trait de silice et de forcer le passage du flux à travers le squelette solide pour éviter les interruptions du chemin parcouru.

Un autre inconvénient par rapport à cette représentation est l'incapacité de maîtriser les tailles et la distribution des pores. En effet, il est difficile de définir une taille de pores pour la phase gazeuse.

Il se dégage donc de ces résultats que les pavages de flocons à ordre élevé semblent être un bon compromis entre les différentes caractéristiques structurelles des aérogels de silice et les conductivités thermiques équivalentes obtenues par les simulations numériques. Nous pouvons enfin souligner des comportements thermiques similaires entre des pavages de fractales déterministes et aléatoires.

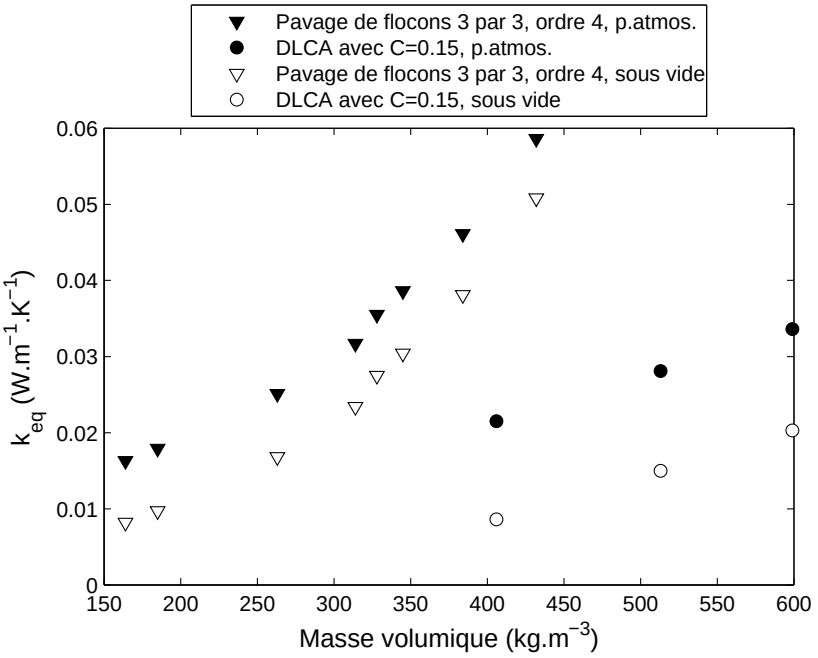


FIG. III.19 – Comparaison entre des pavages de flocons à l'ordre 4 et des pavages de fractales aléatoires obtenues par un procédé DLCA et de concentration égale à 0.15, à pression atmosphérique et sous vide parfait

5.7 Prise en compte des différentes tailles de pores dans les pavages de flocons

Dans notre méthode numérique proposée, les géométries sont pixellisées et à chaque pixel, nous attribuons les caractéristiques thermiques du solide ou du gaz. En ce qui concerne la conductivité thermique de la phase gazeuse, nous la déterminons à partir d'une relation qui donne celle de l'air confiné dans des pores (cf. éq. III.9).

Le calcul de la conductivité thermique de l'air confiné implique la connaissance de la taille du pore dans lequel l'air est emprisonné car le nombre de Knudsen est calculé à partir de la dimension caractéristique de la structure. Pour toutes les géométries étudiées jusqu'ici, nous avions considéré une taille moyenne de pores égale à 50 nm. Dans les pavages de flocons où nous maîtrisons la distribution des pores, nous pouvons envisager de calculer une conductivité gazeuse par taille de pores.

Ainsi, un pavage de flocons à l'ordre 1 possède 2 tailles de pores différentes (cf. Fig. III.20 a). Les plus grands pores ont une taille de 50 nm (en blanc sur la figure) et les autres pores ont une taille de 25 nm (en gris clair sur le figure). A l'ordre 2, il y a 3 tailles de pores (cf. Fig. III.20 b) : 50 nm (blanc), 25 nm (gris clair) et 12.5 nm (gris foncé).

La figure III.21 montre les résultats des simulations numériques effectuées sur des pavages de flocons à l'ordre 1 et 2 avec une seule taille de pores (50 nm pour tous) et sur les mêmes pavages avec plusieurs tailles de pores comme indiqué sur la figure III.20.

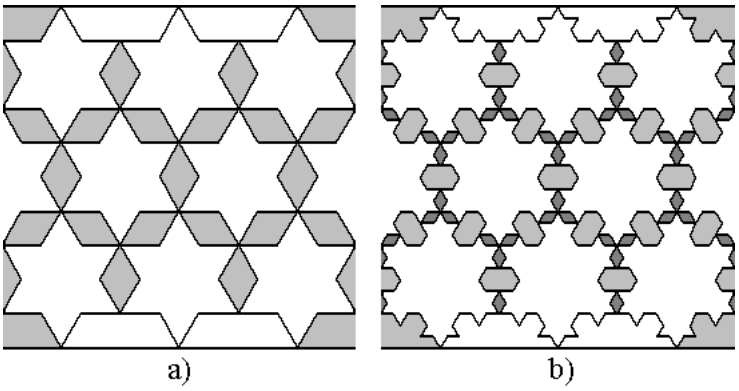


Fig. III.20 – Pavages de flocons avec différentes tailles de pores : a) 2 tailles à l'ordre 1 et b) 3 tailles à l'ordre 2

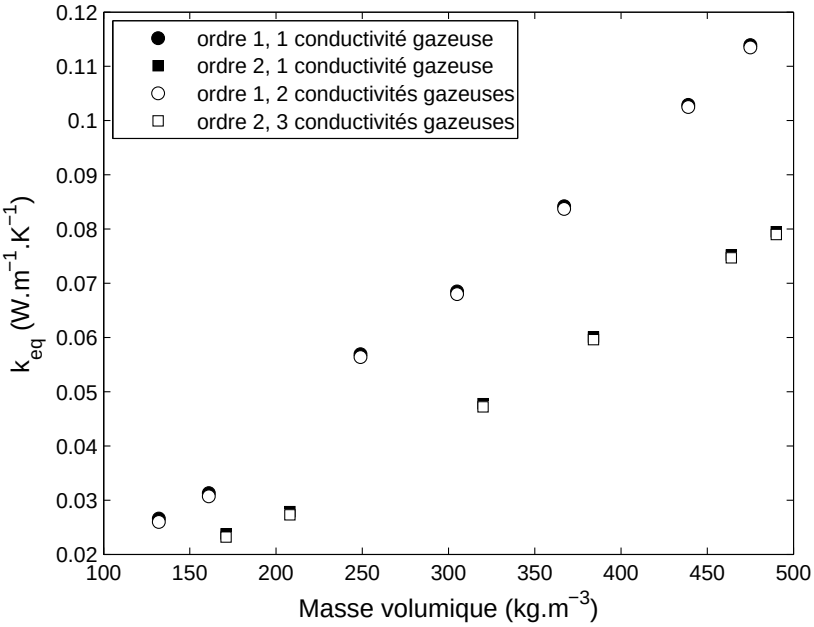


Fig. III.21 – Conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique lorsque plusieurs conductivités gazeuses sont prises en compte en fonction de la taille des pores pour des pavages de flocons à l'ordre 1 et 2

Les valeurs de conductivité thermique équivalente sont légèrement plus faibles lorsque plusieurs tailles de pores sont prises en compte. En effet, l'air dans les pores plus petits se voit attribuer des conductivités thermiques plus faibles (cf. Tab. III.9). Plus l'air est confiné dans des petits pores, plus il y a raréfaction du gaz et plus la conductivité thermique diminue. Cependant la différence entre les deux cas est minime (de l'ordre de 2%). Ceci s'explique par le fait que la surface des plus petits pores (de 25 et/ou 12.5 nm) où la conductivité thermique du gaz a été remplacée par une conductivité plus faible est moins importante que celle des grands pores de 50 nm où la conductivité thermique reste inchangée. Par exemple, pour un pavage de flocons à l'ordre 2, les petits et moyens pores représentent 20% de la surface totale de la géométrie alors que les grands pores représentent 71%. Ainsi nous commettons une faible erreur en ne tenant compte que d'une seule conductivité thermique pour la phase gazeuse dans les résultats présentés précédemment.

Taille du pore (nm)	*k air confiné* $(W.m^{-1}.K^{-1})$
50	0.0052
25	0.0030
12.5	0.0016

Tab. III.9 – Conductivité thermique de l'air confiné selon la taille du pore

6 Conclusion

Le transfert conductif dans différentes géométries en deux dimensions pouvant représenter des matériaux nanoporeux à deux phases a été étudié dans ce chapitre. Cette étude a été menée à l'échelle nanoscopique des pores et nous avons montré que l'équation de diffusion thermique simplifiée de la mécanique continue pouvait s'appliquer dans notre cas.

Ainsi, à partir du modèle numérique en régime stationnaire que nous avons validé au préalable avec plusieurs méthodes, nous avons déterminé quelle pouvait être la meilleure de ces représentations en considérant des critères structurels et des critères d'optimisation vis-à-vis de leur pouvoir isolant.

Parmi les géométries étudiées, les géométries périodiques à base de fractales déterministes de type flocons de Von Koch à ordre élevé ont révélé le meilleur compromis entre tous les critères fixés.

Ces géométries peuvent être considérées comme ayant des propriétés isotropes. L'ordre élevé des flocons permet d'avoir une grande tortuosité et donc de diminuer la conductivité thermique, contrairement aux murs de briques. Nous pouvons obtenir des pavages de flocons dont la masse volumique se rapproche de celle des aérogels de silice usuels, ce qui n'est pas le cas des géométries obtenues à partir d'un procédé DLCA. Un avantage majeur est aussi la possibilité de maîtriser la taille et la distribution des pores.

Nous avons démontré que l'élément générateur et la géométrie périodique associée ont les mêmes caractéristiques thermiques. Nous avons tout de même préféré travailler

avec des pavages 3 par 3 pour garder une distribution plus réaliste des pores.

Le modèle numérique développé peut d'ailleurs prendre en compte différentes tailles de pores en attribuant à chacune une conductivité thermique gazeuse différente. Nous avons montré que l'influence de ce paramètre est faible sur la conductivité thermique équivalente.

Finalement, pour optimiser le pouvoir isolant des matériaux nanoporeux, nous pouvons retenir certains paramètres essentiels :

- une faible masse volumique,
- une forte porosité,
- une tortuosité de la phase solide élevée,
- une faible pression dans la phase gazeuse.

Cette étude nous a permis de comprendre les mécanismes mis en jeu dans le transfert conductif dans les aérogels de silice monolithiques. Cependant, l'utilisation de ces matériaux dans le secteur du bâtiment paraît compromise à cause de leur faible tenue mécanique et de la difficulté à synthétiser des échantillons de grandes dimensions. Ces matériaux sont plutôt utilisables sous forme granulaire. Ainsi dans le chapitre IV, nous allons étudier le transfert conductif dans des empilements granulaires à l'échelle macroscopique en utilisant les résultats obtenus dans ce chapitre à l'échelle nanoscopique.

Chapitre IV

Modélisation numérique des transferts conductifs dans les aérogels de silice granulaires

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons travailler à l'échelle macroscopique sur des empilements réguliers de billes sphériques. Ces billes représentent les grains d'aérogel de silice, ou plus précisément sont constituées d'un matériau homogène qui aurait les mêmes caractéristiques thermiques qu'un aérogel de silice monolithique. Pour étudier ces empilements, nous allons utiliser les résultats déterminés à l'échelle nanoscopique du pore (cf. Chapitre III) pour obtenir les caractéristiques thermiques des grains à l'échelle macroscopique. Devant la complexité du système, l'étude proposée est basée sur un modèle numérique bidimensionnel.

Le calcul de la conductivité thermique dans des milieux poreux divisés a fait l'objet de nombreuses études. Le point essentiel de ces études est le calcul de la résistance de contact entre les grains.

L'approche originale de notre étude vient de la prise en considération de cette résistance de contact de manière analytique dans le modèle numérique. Cette étape s'effectue avant le début de la simulation, lors de la préparation de la géométrie à étudier. La résistance de contact est prise en compte par l'intermédiaire d'une zone de contact de longueur $2r_c$ affectée d'une conductivité thermique de contact k_c (cf. Fig. IV.1).

Il nous faut donc déterminer les valeurs de la conductivité thermique de contact k_c et du rayon de contact r_c au préalable de l'étude numérique.

Nous allons dans un premier temps faire une synthèse sur les modèles de conductivités thermiques d'empilements de grains qui nous serviront à justifier l'élaboration de notre modèle. Nous appliquerons ensuite ce modèle sur des empilements réguliers de billes. Les résultats nous permettront enfin de dégager l'influence de plusieurs paramètres sur les propriétés thermiques d'empilements de grains.

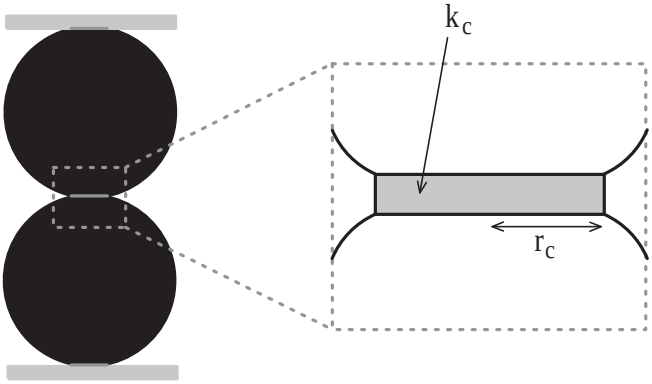


Fig. IV.1 – Schématisation de la zone de contact entre deux billes où la résistance de contact est considérée

2 Etudes antérieures sur le calcul de la conductivité thermique équivalente de matériaux granulaires

La littérature est riche en modèles analytiques de calcul de la conductivité thermique équivalente de matériaux granulaires. Une liste exhaustive de ces modèles serait fastidieuse et sans intérêt dans ce travail. Nous allons plutôt situer l'étude dans son contexte, citer les études les plus utilisées et en développer quelques-unes qui nous aideront à établir notre propre modèle. Pour compléter cette étude bibliographique, la thèse de Filali [68] et le livre de Kaviany [1] (voir particulièrement le tableau récapitulatif au chapitre 3, page 129-130 de ce livre) font chacun une liste très riche de tous les modèles existants.

De manière générale, les modèles décrits dans la littérature doivent répondre à trois objectifs :
- faire intervenir des phénomènes physiques différents (loi de contact entre particules, conduction, convection),
- vérifier la structure du milieu (taille, forme des particules),
- étudier l'état des constituants du milieu (phases conductrices).

Les modèles proposés ne concernent que des milieux granulaires diphasiques où la phase solide est constituée d'une seule phase et où les pores sont remplis d'air. Plusieurs classifications des modèles sont possibles. Nous avons décidé de les distinguer en regardant dans un premier temps les modèles analytiques, obtenus par analogie électrique le plus souvent, avec ou sans prise en compte de la résistance de contact entre deux particules, puis les modèles appliqués aux aérogels de silice granulaires. Les études par modèles numériques sont moins nombreuses ; elles sont souvent basées sur la résolution de l'équation de diffusion thermique [69].

2.1 Modèles analytiques sans contact

Pour commencer la liste des modèles existants sur la conductivité thermique équivalente, il est intéressant de noter que, quel que soit le modèle utilisé, la conductivité thermique du milieu est toujours comprise entre deux valeurs extrêmes :

– la borne inférieure correspond à un modèle en série (cf. Fig. IV.2 a) et la conductivité thermique équivalente s'écrit :

$$k_{serie} = \frac{1}{\frac{\Pi}{k_f} + \frac{\mathcal{C}}{k_{sol}}}, \tag{IV.1}$$

où k_{sol} est la conductivité thermique de la phase solide, k_f celle de la phase gazeuse, Π est la porosité et $\mathcal{C}$ est la compacité égale à (1-Π) ;
– la borne supérieure correspond à un modèle en parallèle (cf. Fig. IV.2 b), la conductivité thermique équivalente s'écrit alors :

$$k_{parallele} = \Pi\ k_f + \mathcal{C}\ k_{sol}. \tag{IV.2}$$

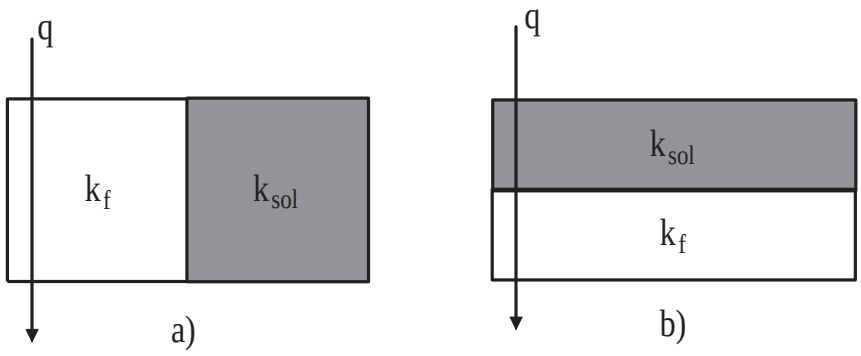


Fig. IV.2 – Schématisation des structures pour a) le modèle en série et b) le modèle en parallèle

Dans ces deux modèles, il a été montré que la conductivité thermique équivalente dépend étroitement du rapport entre k_{sol} et k_f.

2.1.1 Modèles de type Maxwell

Le modèle de Maxwell [70] concerne les milieux granulaires à forte porosité où il n'y a pas d'interaction entre les particules solides. Les particules sont sphériques et de même diamètre. Il est basé sur la méthode de prise de moyennes. L'expression de la conductivité thermique équivalente donnée par Maxwell est la suivante :

$$k_{eq} = \frac{\Pi\ k_f\ (2\ k_f + k_{sol}) + 3\ \mathcal{C}\ k_{sol}\ k_f}{\Pi\ (2\ k_f + k_{sol}) + 3\ \mathcal{C}\ k_f}. \tag{IV.3}$$

D'autres modèles découlent de celui de Maxwell. Notamment celui de Hamilton *et al.* [71] qui concerne des particules de formes aléatoires en introduisant un facteur géométrique appelé sphéricité. De la même manière, De Vries [72] s'est intéressé à la conductivité thermique de sols humides et a étendu le modèle de Maxwell à des particules ellipsoïdales. Enfin, Hashin-Shtrikman [73] ont appliqué le modèle de Maxwell aux modèles en série et en parallèle et ont trouvé deux autres bornes inférieure et supérieure.

2.1.2 Modèles de milieux périodiques

Les modèles concernant les milieux périodiques sont aussi basés sur l'analogie électrique. Le calcul de la conductivité thermique équivalente repose sur la discrétisation du milieu en cellules élémentaires où se succèdent des résistances en parallèle ou en série. La différence entre tous les modèles dépend de la cellule élémentaire prise en compte.

La figure IV.3 montre la représentation schématique de la cellule élémentaire pour les modèles de Willey *et al.* [74] et de Krischer *et al.* [75] à partir de laquelle l'analogie électrique est écrite.

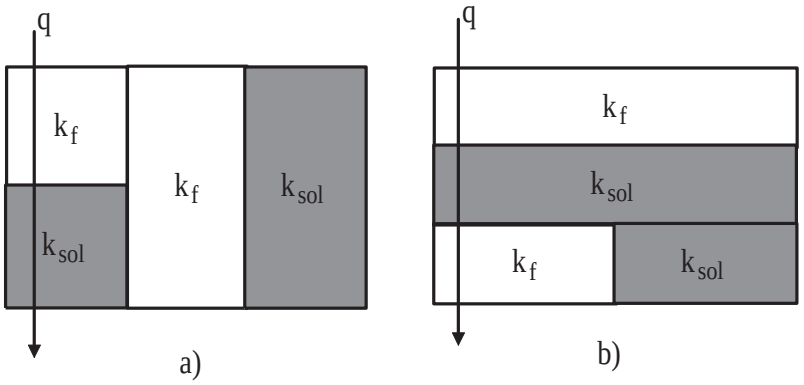


Fig. IV.3 – Schématisation des cellules élémentaires pour le modèle de a) Willey *et al.* [74] et b) Krischer *et al.* [75]

Nous pouvons citer également le modèle de Russel [76] qui fait un découpage avec des cellules dont les isothermes sont parallèles et celui de Frey [77] avec l'hypothèse d'un flux parallèle uniforme.

2.1.3 Modèles statistiques

Dans ce type de modèles, le milieu granulaire est toujours constitué de particules sans contact mais réparties de manière aléatoire dans la phase fluide. Il est alors admis que la distribution du nombre et/ou de la position des particules est statistique.

Par exemple, Crane *et al.* [78] considèrent un milieu granulaire découpé en tranches d'épaisseur inférieure à celle des particules et tendant vers 0, soit perpendiculaires au flux pour trouver la borne inférieure de la conductivité thermique équivalente, soit parallèles au flux pour calculer la borne supérieure. Pour déterminer les conductivités, il faut alors trouver la fonction de distribution de la fraction solide.

Nous pouvons aussi citer le modèle de Zarichniak *et al.* [79] qui découpe le milieu en colonnes et en cubes, ainsi que le modèle de Huang [80] qui repose sur une approche probabiliste du passage du flux dans la phase solide ou fluide.

2.2 Modèles analytiques avec contact

Les modèles analytiques de la partie précédente ont été présentés succinctement car ils ne prennent pas en compte le transfert à travers les zones de contact entre particules qui joue un grand rôle dans des milieux granulaires.

Nous allons présenter maintenant quatre modèles qui tiennent compte de la zone de contact. Tous les modèles calculent la conductivité thermique équivalente d'une cellule élémentaire constituée de deux demi billes en contact parfait et de même diamètre.

Dans les modèles de Yagi et Kunii [81] et de Kunii et Smith [82], la surface de contact est ponctuelle. La figure IV.4 montre la cellule élémentaire étudiée ainsi que l'analogie électrique à partir de laquelle Kunii et Smith [82] ont dérivé l'expression de la conductivité thermique équivalente de la cellule. Le transfert thermique s'effectue dans une première zone constituée de la couche fluide avec une résistance R_f. Une deuxième zone de transfert se trouve au voisinage du point de contact, où les résistances dans le solide R_{sol} et dans la zone de contact R_c sont en série.

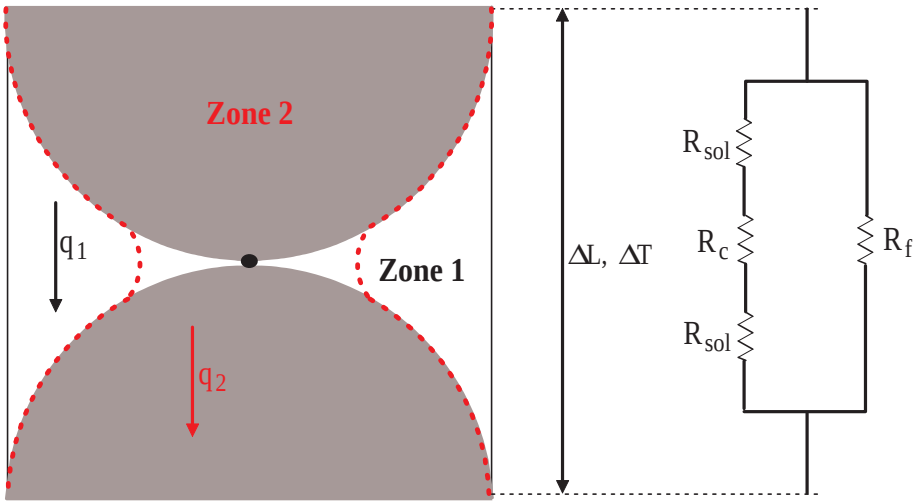


FIG. IV.4 – Schématisation de la cellule élémentaire avec contact ponctuel, utilisée dans le modèle de Kunii et Smith [82] et analogie électrique associée

Hayashi [83] et Filali [68] utilisent le même cellule élémentaire mais avec une surface de contact (cf. Fig. IV.5). Le transfert thermique au sein de la cellule s'effectue à travers trois zones en parallèle :

- la première zone n'est formée que de fluide,
- une autre zone est constituée de solide et de la zone fluide au voisinage de la surface de contact,
- enfin la troisième zone comprend du solide et la surface de contact en série.

Tous les modèles analytiques que nous avons choisis d'exposer n'ont qu'un seul diamètre de billes. Certains auteurs ont étendu ces modèles au cas de lits de particules de diamètres différents en intégrant une homogénéisation du milieu et ont aussi inséré différents types de surfaces de contact entre particules [84].

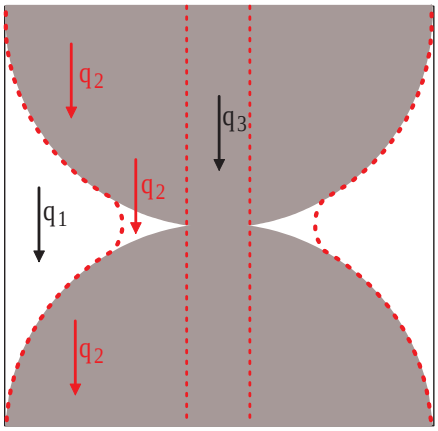


FIG. IV.5 – Schématisation de la cellule élémentaire avec zone de contact, utilisée dans les modèles de Hayashi [83] et Filali [68]

2.3 Surface et résistance de contact

La recherche des propriétés thermiques de milieux granulaires peut aussi se faire par résolution numérique de l'équation de diffusion thermique. Dans ce cas et dans le cas des modèles analytiques avec résistance de contact, deux étapes dans la modélisation sont indispensables :

- il faut tout d'abord traiter le problème structurel qui permet de fixer la géométrie au niveau des zones de contact,
- puis résoudre le problème thermique en ayant déterminé au préalable la résistance thermique de contact.

2.3.1 Zone de contact

Nous considérons que la zone de contact entre deux billes sphériques est un disque de rayon r_c. Nous avons trouvé dans la littérature deux méthodes principales pour déterminer ce rayon de contact :

- soit la surface de contact est calculée par un modèle numérique de mécanique [85, 86],
- soit la formule de Hertz est appliquée, sous certaines hypothèses [1, 68].

Nous allons uniquement nous intéresser à l'application de la théorie du contact de Hertz publiée en 1881 [87] et qui traduit la déformation des billes dans la zone de contact sous l'action d'une force de compression. Cette formulation s'écrit selon les cas suivants :

- contact entre une paroi et une sphère de rayon r_s de nature différente :

$$r_c = \left(\frac{3\ F\ r_s}{4\ E_{ps_{eq}}} \right)^{1/3}, \tag{IV.4}$$

  avec F la force appliquée sur la zone de contact et $E_{ps_{eq}}$ le module d'Young équivalent pour un contact paroi-sphère égal à $\left(\frac{1-\nu_p^2}{E_p} + \frac{1-\nu_s^2}{E_s} \right)^{-1}$ où ν est la coefficient de Poisson ;

– contact entre deux sphères de même diamètre et de même nature :

$$r_c = \left(\frac{3}{4} \, \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \, F \, r_s \right)^{1/3} ; \tag{IV.5}$$

– contact entre deux sphères de diamètre différent et de même nature :

$$r_c = \left(\frac{3}{4} \, \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \, F \, r_{s_{eq}} \right)^{1/3} , \tag{IV.6}$$

avec $r_{s_{eq}}$ le rayon équivalent égal à $\left(\frac{1}{r_{s1}} + \frac{1}{r_{s2}} \right)^{-1}$, où r_{s1} et r_{s2} sont les rayons des deux sphères ;

– contact entre deux sphères de même diamètre et de nature différente :

$$r_c = \left(\frac{3 \, F \, r_s}{4 \, E_{ss_{eq}}} \right)^{1/3} , \tag{IV.7}$$

avec $E_{ss_{eq}}$ le module d'Young équivalent pour un contact sphère-sphère égal à $\left(\frac{1-\nu_{s1}^2}{E_{s1}} + \frac{1-\nu_{s2}^2}{E_{s2}} \right)^{-1}$.

La théorie du contact de Hertz ne s'applique que sous certaines hypothèses :
– les surfaces de contact sont circulaires ;
– la déformation entre deux particules est élastique ;
– la force exercée est normale (compression pure) ;
– la pression est considérée uniforme sur la surface de contact.

2.3.2 Résistance de contact

La question du calcul de la résistance de contact peut s'appliquer à plusieurs problèmes en thermique, notamment celui de la mesure des températures de surface par contact, ou encore, comme dans notre cas, celui du transfert de chaleur entre deux matériaux en contact. De nombreuses études ont été publiées ou sont encore publiées à ce sujet. Nous allons rappeler ici la théorie de la résistance de contact la plus répandue dans la littérature.

Nous allons considérer le cas où deux solides identiques avec des irrégularités de surface sont en contact et où le milieu intersticiel entre les zones de contact est un fluide peu conducteur comme du gaz à pression atmosphérique ou sous vide.

La zone de contact est située à proximité immédiate de l'interface théorique et constitue une couche de transition hétérogène dans laquelle les phénomènes de transport sont assez complexes (cf. Fig. IV.6 a). Quand un flux thermique passe d'un solide à l'autre, cette couche joue le rôle d'une barrière et le champ de températures connaît des perturbations locales. L'épaisseur de la zone perturbée est aussi large que la couche hétérogène mais reste mince en comparaison avec l'épaisseur du milieu.

Le calcul de la résistance thermique de contact est différent selon la géométrie de la zone à l'interface. Nous ne décrirons que le modèle où les zones de contact solide-solide et les aspérités sont distribuées uniformément et ont la même forme et la même taille, dans le cas de deux billes en contact (cf. Fig. IV.6 b).

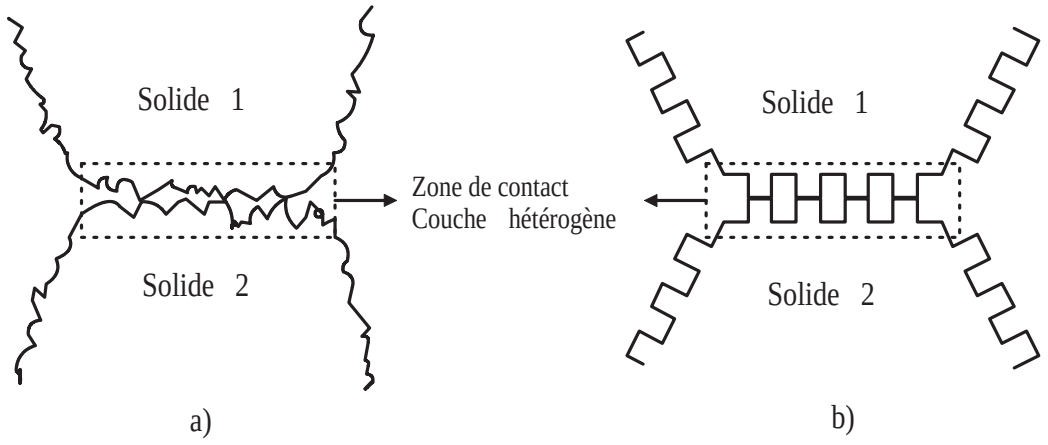


FIG. IV.6 – Schématisation de la zone de contact entre deux solides, dans le cas a) d'un contact réel et b) d'un modèle uniforme à l'interface

La résistance thermique de contact notée $R_{c_{tot}}$ (K.W^{-1}) comporte deux résistances en série [88, 89, 90] :

- la résistance de macro-constriction R_{c_M} due à la convergence des lignes de flux au voisinage de l'interface ;
- la résistance à l'interface R_{c_I} due à l'état de la surface de contact ; cette résistance est négligée dans le cas d'un contact parfait ; dans le cas d'un contact imparfait, les microporosités ou aspérités tendent à réduire la section de la surface de contact.

La résistance de contact totale est donc égale à :

$$R_{c_{tot}} = R_{c_M} + R_{c_I}. \tag{IV.8}$$

Résistance de macro-constriction (R_{c_M})

La résistance de macro-constriction est donnée par la théorie de Batchelor [91]. Pour un contact entre deux sphères identiques avec une interface isotherme, elle est égale à :

$$R_{c_M} = \frac{1}{2\ r_c\ k_{sol}}, \tag{IV.9}$$

où r_c est le rayon de contact et k_{sol} est la conductivité thermique des deux billes en contact.

Résistance à l'interface (R_{c_I})

La figure IV.7 montre le modèle géométrique adopté à l'interface pour décrire la résistance dans cette zone [89].

La résistance de contact à l'interface peut être considérée comme deux résistances en parallèle :

$$R_{c_I} = \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_f}\right)^{-1}, \tag{IV.10}$$

où R_s est la résistance de micro-constriction due au transfert de chaleur par contact solide-solide et R_f est la résistance thermique de la couche fluide intersticielle.

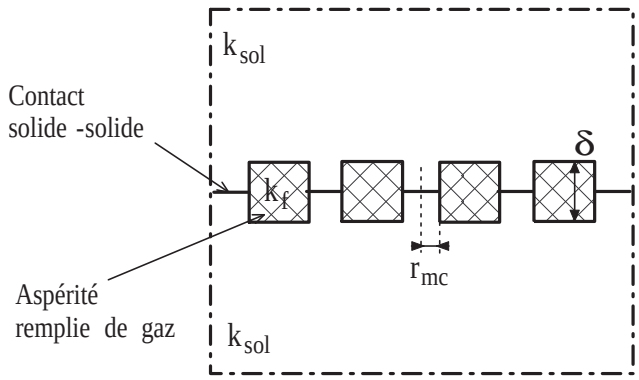


FIG. IV.7 – Représentation schématique de l'interface entre deux billes en contact pour décrire la résistance à l'interface

La résistance de micro-constriction est similaire à celle de macro-constriction et s'écrit :

$$R_s = \frac{1}{2\ n_{mc}\ r_{mc}\ k_{sol}}, \tag{IV.11}$$

où r_{mc} est le rayon du micro-contact (cf. Fig. IV.7) et n_{mc} est le nombre de micro-contacts.

Lorsque la taille de l'espace intersticiel est de l'ordre du libre parcours moyen des molécules de gaz, la conduction peut être affectée par les effets d'accommodation moléculaire. La conductivité thermique n'est donc pas la conductivité classique k_f obtenue pour une large épaisseur de gaz. Au voisinage des parois, il y a un saut de température dû à l'accommodation moléculaire (raréfaction des molécules de gaz) et la conductivité thermique dans le fluide s'écrit :

$$k_{f_{am}} = \frac{k_f}{1 + (\kappa_1 + \kappa_2)\ \frac{\lambda}{\delta}}, \tag{IV.12}$$

où λ est le libre parcours moyen des molécules de gaz, et κ_1 et κ_2 sont les coefficients d'accommodation thermique sur les surfaces des deux solides en contact, souvent pris égaux à 0.9 pour l'air.

La résistance thermique de la couche fluide est alors donnée par l'expression :

$$R_f = \frac{\delta}{k_{f_{am}}\ S_c}, \tag{IV.13}$$

où S_c est la surface de contact égale à πr_c^2.

2.4 Etudes antérieures sur des aérogels de silice granulaires

Des études spécifiques ont été faites sur des aérogels de silice granulaires. Quatre types de modèles ont été développés pour étudier ces matériaux :

– les modèles les plus simples utilisés pour valider des résultats expérimentaux font intervenir des modèles analytiques décrits précédemment sans prendre en compte la résistance de contact. Par exemple Bisson *et al.* [92] calculent les conductivités thermiques en série et en parallèle comme décrit à la figure IV.2.

– un autre modèle analytique [93] est dérivé à partir du modèle analytique de Hrubesh *et al.* [41] pour les aérogels monolithiques présenté au chapitre III, en ajoutant un terme pour la conduction dans la phase gazeuse intergranulaire.

– de nombreux modèles sont aussi basés sur des cellules élémentaires et une analogie électrique. Ceux-ci prennent généralement en compte la résistance de macroconstriction entre grains (cf. éq. IV.9) [94, 95, 96].

– enfin, un des modèles analytiques les plus utilisés est celui de Kaganer [45, 97]. Ce modèle définit une conductivité thermique de la phase solide dans un matériau divisé, qui est différente de la conductivité thermique équivalente de l'empilement prenant aussi en compte la conductivité thermique du gaz intergranulaire. A partir de ce modèle, les auteurs trouvent que les aérogels de silice sous forme granulaire ont une conductivité thermique équivalente de la phase solide inférieure à celle des mêmes aérogels sous forme monolithique. Nous pouvons aussi noter que cette conductivité est indépendante du diamètre des billes mais augmente avec la pression exercée sur l'empilement granulaire.

2.5 Conclusion sur les études antérieures

La bibliographie est riche en études sur le transfert thermique dans des milieux granulaires. Pour réduire le nombre de cas très nombreux que nous pourrions étudier, nous allons nous concentrer sur le calcul de la conductivité thermique équivalente d'empilements réguliers de billes sphériques. Pour cela nous allons utiliser une modélisation numérique de l'équation de diffusion thermique en intégrant un modèle analytique pour déterminer la résistance de contact.

Dans un premier temps, nous utiliserons la formule de Hertz pour calculer la surface de contact, puis la méthode proposée par Bardon [89] pour calculer la résistance de contact associée. Nous ferons enfin une analyse approfondie de l'influence des principaux paramètres de notre modèle.

3 Géométries représentatives

Avant de décrire notre modèle numérique, nous allons donner les différents types de géométries représentatives étudiées. Notre étude se limite à des empilements réguliers de billes sphériques en deux dimensions. Les grains d'aérogels ont naturellement des formes quelconques mais il est plus simple de travailler avec des billes sphériques pour une première approche.

3.1 Empilements de billes sphériques

3.1.1 Une taille de billes

Il existe deux méthodes d'empilement de sphères :

– l'empilement triangulaire : pour le réaliser, il faut former un pavage de telle sorte que trois billes en contact ont leurs centres de gravité qui forment un triangle équilatéral (cf. Fig. IV.8 a). Le nombre de contacts d'une sphère ou coordinence (N_c) est égal à 6.

– l'empilement carré : chaque coin d'un carré est occupé par le centre de gravité d'une bille (cf. Fig. IV.8 b). La coordinence est égale à 4.

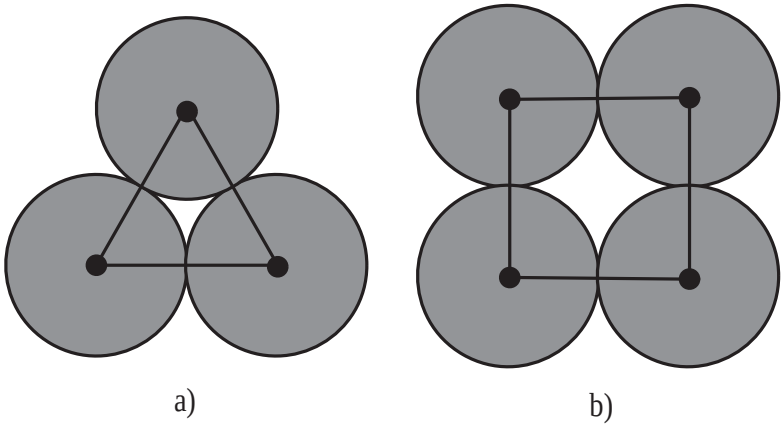


Fig. IV.8 – Empilements de billes sphériques de même diamètre a) triangulaire et b) carré

L'empilement carré est moins stable et intuitivement moins compact que l'empilement triangulaire. Si les billes sont disposées dans un récipient carré ou rectangulaire, l'empilement carré est nécessairement présent dans les coins.

Pour l'empilement carré, nous avons choisi de comparer plusieurs tailles de géométries et nous avons retenu des empilements 1 par 2 (1 bille horizontale et 2 billes verticales), 2 par 2, 3 par 3 et 4 par 4 (cf. Fig. IV.9). Concernant l'empilement triangulaire, nous étudierons seulement une géométrie 3 par 3 (cf. Fig. IV.10). Pour toutes les géométries, une bille a un diamètre de 3 mm.

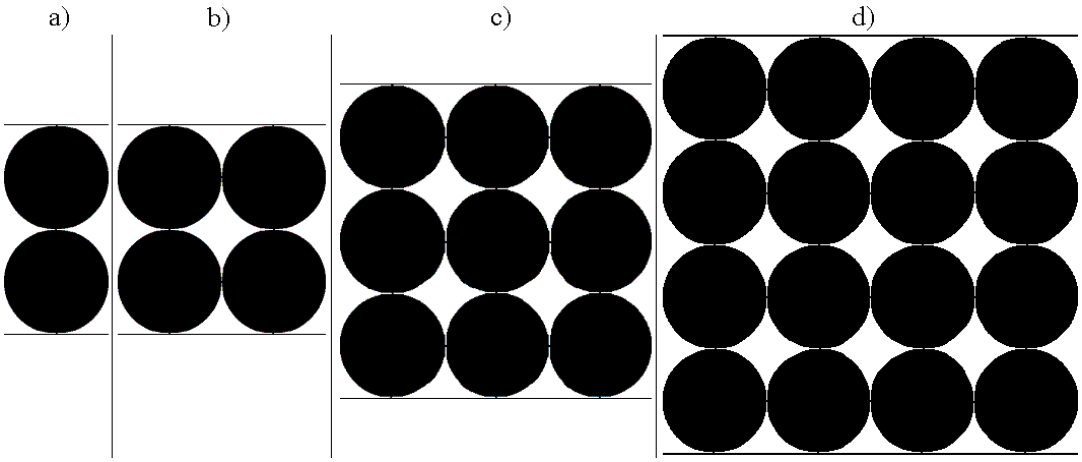


Fig. IV.9 – Empilements carrés étudiés a) 1 par 2, b) 2 par 2, c) 3 par 3 et d) 4 par 4

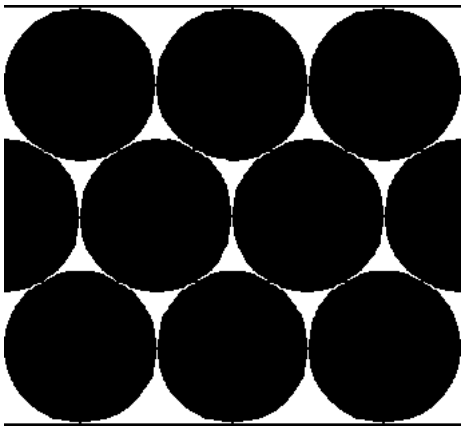


FIG. IV.10 – Empilement triangulaire 3 par 3 étudié

La partie noire représente la phase solide constituée d'un matériau homogène. Les propriétés thermiques imposées à cette phase sont celles calculées au chapitre III. Nous avons démontré que les pavages de flocons de Von Koch d'ordre élevé sont les géométries qui apparaissent avec le meilleur compromis sur tous les critères fixés de représentativité de la structure interne de matériaux nanoporeux.

Nous avons choisi d'étudier des empilements constitués de grains de masse volumique les plus faibles possibles. Ainsi, nous avons retenu des pavages de flocons 3 par 3, soit d'ordre 3, soit d'ordre 4. Le tableau IV.1 donne les masses volumiques apparentes des pavages de flocons 3 par 3 retenus qui deviennent les masses volumiques du matériau homogène équivalent, constituant des billes sphériques. Il présente aussi leurs conductivités thermiques équivalentes calculées à pression atmosphérique et sous vide qui sont désormais les conductivités thermiques de la phase solide homogène.

Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Conductivité thermique à pression atmosphérique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Conductivité thermique sous vide parfait ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Ordre
164	0.0163	0.0082	4
185	0.0179	0.0097	4
215	0.0226	0.0143	3
263	0.0251	0.0168	4
281	0.0312	0.0230	4

TAB. IV.1 – Masses volumiques et conductivités thermiques des billes sphériques constituées d'un matériau homogène équivalent

Quant à la partie blanche des géométries, elle représente la phase gazeuse constituée d'air. La conductivité thermique attribuée à cette phase est celle de l'air libre au repos à pression atmosphérique c'est-à-dire 0.025 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Elle est égale à 0 dans le cas du vide parfait.

3.1.2 Deux tailles de billes

Il est possible d'augmenter la compacité des empilements en intégrant dans les pores remplis d'air des billes plus petites à la manière d'un empilement fractal apollonien ou "baderne d'Apollonius" (cf. Fig. IV.11).

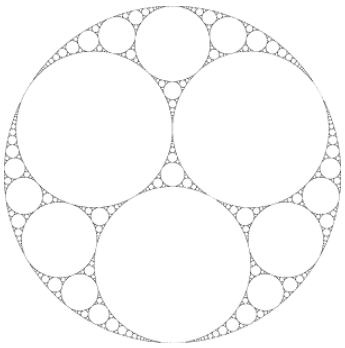


Fig. IV.11 – Empilement apollonien

En s'inspirant de cet empilement fractal, nous avons décidé de travailler sur des empilements carrés et triangulaires 3 par 3 avec deux tailles de billes pour voir l'influence de la compacité sur le transfert thermique (cf. Fig. IV.12). Sur les schémas présentés, les grandes billes ont un diamètre de 3 mm. Dans un empilement carré, les petites billes ont alors un diamètre égal à 1.24 mm. Dans un empilement triangulaire, elles ont un diamètre égal à 0.23 mm.

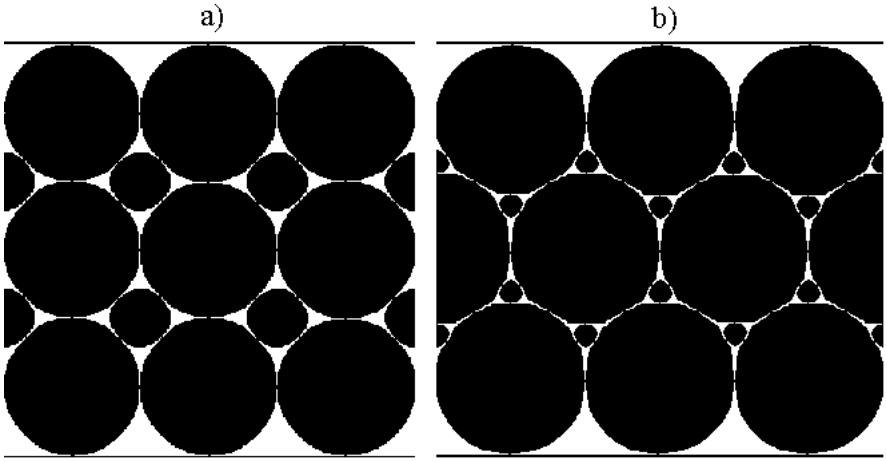


Fig. IV.12 – Empilement 3 par 3 avec deux tailles de billes a) carré et b) triangulaire

3.2 Calcul de la surface de contact

Nous allons dans un premier temps faire une étude sur le rayon de contact à partir de la théorie de Hertz en l'appliquant à des aérogels de silice granulaires. Puis nous donnerons les résultats sur les géométries étudiées.

3.2.1 Etude du rayon de contact sur un cas simple

Pour l'étude du rayon de contact, nous allons travailler sur un empilement de deux billes ou de n billes de même diamètre, avec ou sans force externe (cf. Fig. IV.13).

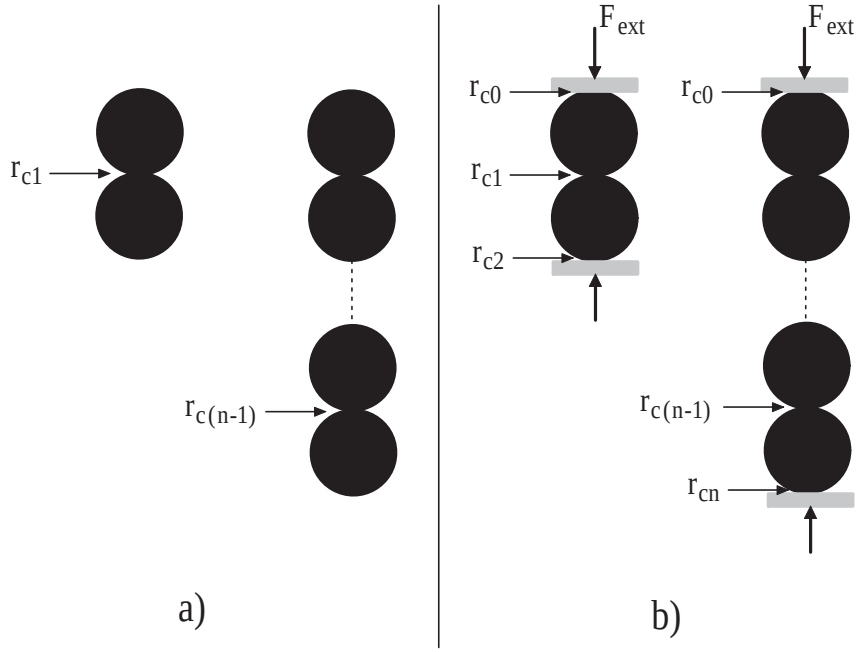


FIG. IV.13 – Etude du rayon de contact sur un empilement de deux ou n billes a) avec force externe et b) sans force externe

Empilement de deux billes sans force externe

Le rayon de contact r_c est calculé entre les deux billes à partir de la formule de Hertz, dans laquelle F est égale au poids de la bille au-dessus du contact :

$$r_c = \left(\frac{3}{4}\,\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s}\,F\,r_s\right)^{1/3}, \tag{IV.14}$$

$$F = \frac{4}{3}\,\pi\,r_s^3\,\rho_{app}\,g. \tag{IV.15}$$

Le rayon de contact entre les deux billes s'écrit donc :

$$r_{c1} = \left(\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s}\,\pi\,\rho_{app}\,g\,r_s^4\right)^{1/3}. \tag{IV.16}$$

Pour l'application numérique, nous avons $\nu_s = 0.2$, $E_s = 5\,MPa$ [1], $g = 9.81\,N.kg^{-1}$ et $\rho_{app} = 100$ à $300\,kg.m^{-3}$. Trois diamètres de billes ont été retenus : 1 mm, 3 mm et 5 mm.

La figure IV.14 montre l'évolution du rayon de contact en fonction de la masse volumique apparente des billes pour différents diamètres de billes.

[1] Cette valeur est celle proposée dans [97]. D'après la figure II.12, les valeurs du module de Young pour un aérogel basique sont comprises entre 1 et 50 MPa dans la gamme de masse volumique considérée.

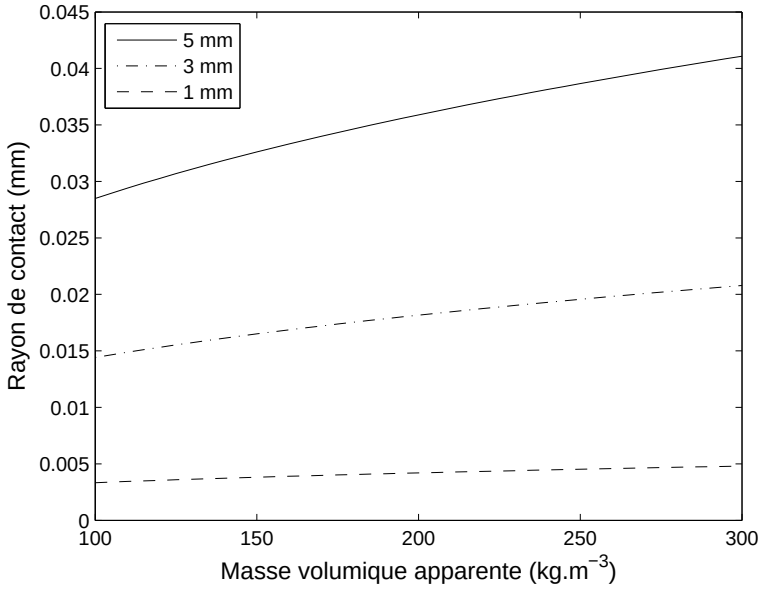


FIG. IV.14 – Rayon de contact entre deux billes en fonction de la masse volumique apparente et du diamètre des billes, sans force externe

Lorsque le poids seul de la bille au-dessus est pris en compte, le rayon de contact est très faible et quasi-ponctuel. Il augmente lorsque la masse volumique apparente augmente ; ce phénomène est plus accentué pour des diamètres de billes élevés.

Empilement de n billes sans force externe

Soit (n-1) le nombre de billes au-dessus du contact étudié (cf. Fig. IV.13). Seul le poids des billes est pris en compte. Le rayon de contact s'écrit alors :

$$r_{c(n-1)} = \left(\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \; \pi \; (n-1) \; \rho_{app} \; g \; r_s^4 \right)^{1/3} . \qquad \text{(IV.17)}$$

Nous avons calculé le rayon de contact pour des empilements de 2 à 11 billes de trois diamètres différents, pour une masse volumique apparente de 164 kg.m^{-3} (cf. Fig. IV.15). Cette masse volumique correspond à une des masses volumiques présentées dans le tableau IV.1 et étudiées dans les géométries représentatives au chapitre III. Le rayon de contact est calculé pour chaque cas sur la bille se situant le plus bas dans l'empilement, ce qui correspond au cas le plus défavorable.

Plus il y a de billes au-dessus du contact, plus le rayon de contact s'agrandit. Cette tendance est plus marquée pour des billes avec un grand diamètre. Les valeurs du rayon de contact restent tout de même faibles.

Empilement de 2 billes avec force externe

Nous considérons le cas d'un empilement de deux billes sur lesquelles une force externe est appliquée par l'intermédiaire d'une plaque en laiton (en concordance avec le montage expérimental du chapitre V). La force exercée au niveau du contact (r_{c0})

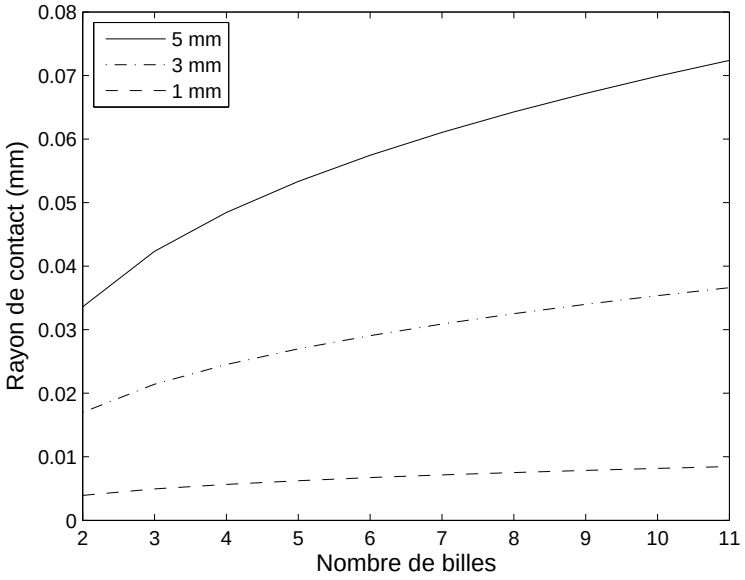


FIG. IV.15 – Rayon de contact (n-1) pour un empilement de n billes en fonction du diamètre des billes, sans force externe

entre la plaque haute de laiton et la bille est égale à la force externe comprenant aussi le poids de la plaque en laiton. Celle entre les deux billes (r_{c1}) est égale à la somme du poids de la bille au-dessus et de la force externe. Enfin le contact bas (r_{c2}) reçoit la force externe et le poids des deux billes au-dessus. Les rayons de contact ont pour formulation :

$$r_{c0} = \left[\frac{3}{4}\left(\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p}\right) F_{ext}\ r_s\right]^{1/3}, \tag{IV.18}$$

$$r_{c1} = \left[\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s}\left(\pi\ r_s^3\ \rho_{app}\ g + \frac{3}{4}\ F_{ext}\right) r_s\right]^{1/3}, \tag{IV.19}$$

$$r_{c2} = \left[\left(\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p}\right)\left(\pi\ r_s^3\ \rho_{app}\ g + \frac{3}{4}\ F_{ext}\right) r_s\right]^{1/3}. \tag{IV.20}$$

Les propriétés mécaniques de la plaque en laiton sont représentées par le module d'Young E_p et le coefficient de Poisson ν_p qui sont respectivement égaux à 103.4 GPa et 0.34. La figure IV.16 montre l'évolution du rayon de contact r_{c1} en fonction de la force exercée sur le contact pour deux billes en contact dont la masse volumique apparente est égale à 164 kg.m^{-3}. Nous nous limitons à une force externe de 1.5 N pour que le rayon de contact ne dépasse pas la moitié du rayon de la bille ; au-delà les billes seraient trop écrasées pour former une sphère.

Plus la pression exercée sur les billes augmente, plus le rayon de contact augmente. Celui-ci s'accroît rapidement dès qu'une charge est appliquée. Il faut aussi noter que les trois rayons de contact étudiés r_{c0}, r_{c1} et r_{c2} sont égaux puisque $\frac{(1-\nu_s^2)}{E_p} \gg \frac{(1-\nu_p^2)}{E_p}$ et puisque le poids des billes peut être négligé devant la force externe.

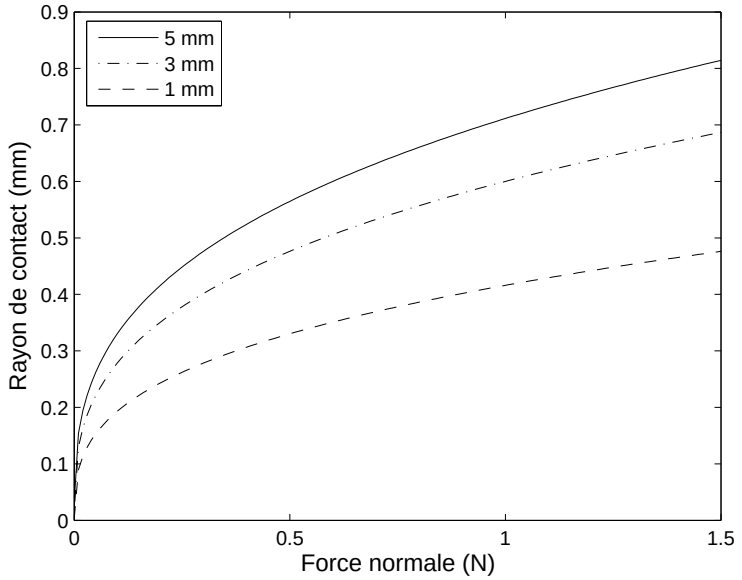


FIG. IV.16 – Rayon de contact entre deux billes en fonction de la force exercée sur la zone de contact et en fonction du diamètre des billes, pour une masse volumique apparente de 164 kg.m^{-3}

Empilement de n billes avec force externe

Avec un empilement de plusieurs billes, nous retrouvons les mêmes résultats que précédemment. Cependant, le rayon de contact reste constant quel que soit le nombre de billes au-dessus du contact (test effectué jusqu'à 11 billes). Le poids des billes au-dessus peut alors être négligé.

3.2.2 Rayon de contact pour les géométries étudiées

Compte tenu de l'étude faite sur le rayon de contact, nous allons appliquer la formule de Hertz dans le cas des géométries présentées au début de cette section.

Cas des géométries avec une seule taille de billes

Toutes les billes ont un diamètre égal à 3 mm. Pour chaque géométrie étudiée, nous allons calculer le rayon de contact en distinguant deux cas :

- si la force externe est nulle, alors nous utilisons la formule suivante (n=2, 3 ou 4 billes) :

$$r_c = \left(\frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \, \pi \, (n-1) \, \rho_{app} \, g \, r_s^4 \right)^{1/3}, \tag{IV.21}$$

- si la force externe est non nulle, alors le poids des billes est négligé et nous utilisons la formule suivante :

$$r_c = \left(\frac{3}{4} \, \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \, F_{ext} \, r_s \right)^{1/3}. \tag{IV.22}$$

Dans le cas où la force externe est nulle, il faut différencier les cas selon la masse volumique apparente (cf. Tab. IV.1) et selon le nombre de billes au-dessus du contact. Quelle que soit la combinaison de ρ_{app} et de n, le rayon de contact varie très peu (de 0.017 à 0.029 mm). Pour tous les cas où la force est nulle, on prendra alors la même valeur de rayon de contact, celle qui correspond à la masse volumique la plus grande et le nombre de billes le plus élevé, c'est-à-dire 0.029 mm.

Lorsque la force externe est non nulle et que le poids des billes est négligé, nous obtenons un rayon de contact pour chaque valeur de force prise en compte allant de 0.15 à 0.6 N. Cet intervalle est le même que celui pris dans Büttner *et al.* [97] et limite le rayon de contact à un tiers du rayon de la bille.

Le tableau IV.2 donne les diamètres de contact ou longueurs de la zone de contact - puisque le modèle numérique est bidimensionnel - et les nombres de pixels associés pour des empilements carrés 1 par 2. Pour traduire la longueur de contact en nombre de pixels sur la géométrie représentative, il faut connaître la taille du pixel. Pour cela, il faut diviser le diamètre d'une bille (3 mm) par la taille d'une bille en pixels.

Force externe (N)	Longueur de contact (mm)	Longueur de contact (pixels)
0	0.058	4
0.15	0.64	44
0.3	0.80	56
0.45	0.92	64
0.6	1.01	70

Tab. IV.2 – Longueur de contact pour un empilement carré 1 par 2 en fonction de la force externe de compression

La figure IV.17 montre des empilements carré 1 par 2 en fonction de la force externe. Les longueurs de contact représentées en gris sont celles données dans le tableau IV.2. Notons que l'augmentation de la force sur un empilement a pour unique effet d'augmenter cette longueur de contact. Le volume du système reste inchangé, ce n'est pas le cas expérimentalement.

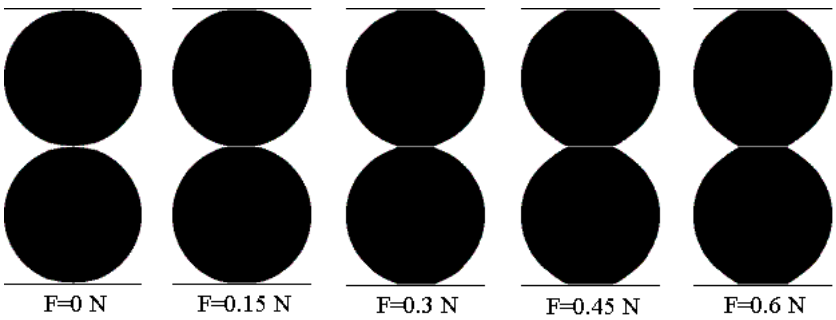


Fig. IV.17 – Empilement carré 1 par 2 en fonction de la force externe

De la même manière, nous calculons la longueur de contact pour les autres types de géométries. Il est important de rappeler qu'il n'y a qu'une seule longueur de contact pour une géométrie donnée et que celle-ci est la même sur toutes les zones de contact entre billes, ainsi qu'entre billes et parois haute et basse. Cette longueur est aussi appliquée à deux billes disposées côte à côte dans un empilement carré et à trois billes en contact dans un empilement triangulaire, bien que la force ne soit pas uniquement normale (cf. Fig. IV.18).

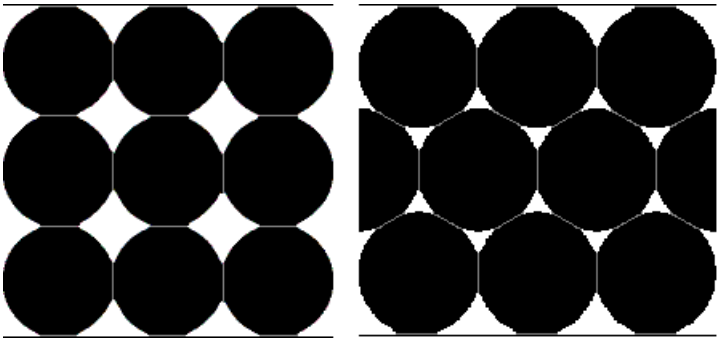


Fig. IV.18 – Empilement carré et triangulaire 3 par 3 pour une force externe égale à 0.6 N et une seule taille de billes

Cas des géométries avec deux tailles de billes

Le même raisonnement est appliqué aux géométries avec deux tailles de billes. Nous utilisons les mêmes formules (cf. éq. IV.21 et IV.22) mais le rayon de la bille r_s est remplacé par un rayon équivalent $r_{s_{eq}} = \left(\frac{1}{r_{s1}} + \frac{1}{r_{s2}}\right)^{-1}$.

Un empilement carré et un empilement triangulaire 3 par 3 avec deux tailles de billes et une force externe égale à 0.6 N sont montrés sur la figure IV.19 avec les zones de contact en gris.

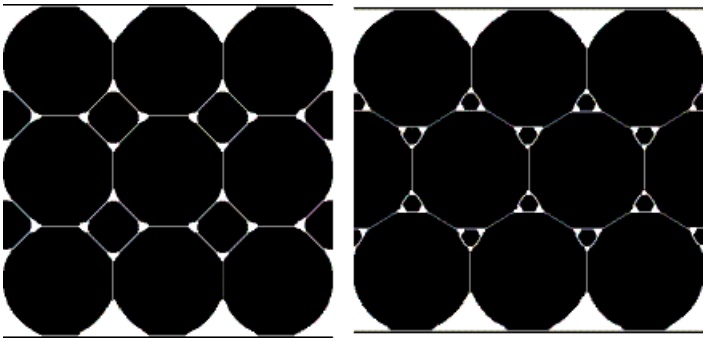


Fig. IV.19 – Empilement carré et triangulaire 3 par 3 pour une force externe égale à 0.6 N et deux tailles de billes

4 Application de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions avec ou sans résistance de contact

Sur les géométries présentées à la section précédente, nous allons appliquer l'équation de diffusion thermique en deux dimensions et en régime stationnaire pour déterminer la conductivité thermique équivalente de l'empilement. L'approche originale de notre étude réside dans la méthode pour la prise en compte de la résistance de contact.

4.1 Modélisation numérique du transfert conductif

La modélisation numérique du transfert conductif dans les empilements granulaires est basée sur le même modèle que celui utilisé pour des matériaux monolithiques et présenté à la section 3 du chapitre III.

L'obtention du champ des températures se fait à partir de la même équation (cf. éq. III.15) et de la même discrétisation. Les conditions aux limites sont aussi identiques. Par contre, dans l'équation III.15, la conductivité thermique de la phase solide est la conductivité thermique équivalente du matériau monolithique obtenue au chapitre III et rappelée dans le tableau IV.1 pour différentes masses volumiques du matériau. La conductivité thermique de la phase gazeuse est celle de l'air libre immobile (0.025 $W.m^{-1}.K^{-1}$) à pression atmosphérique et est égale à zéro sous vide parfait.

Le calcul de la conductivité thermique équivalente de l'empilement est aussi effectué de la même façon qu'au chapitre précédent. Nous n'allons cependant calculer que la conductivité dans une seule direction, correspondant à la direction dans laquelle la force externe est exercée sur l'empilement. Il s'agit en fait de la même conductivité thermique mesurée à l'aide du montage expérimental présenté au chapitre V.

4.2 Prise en compte de la résistance de contact

A partir du rayon de contact calcul, les géométries avec les zones de contact peuvent être créées. La zone de contact entre deux billes est représentée par une ligne de pixels. Le nombre de pixels de cette ligne est trouvé grâce au rayon de contact calculé et à la taille de la maille élémentaire qui équivaut à un pixel dans notre modèle. Lorsque la géométrie est créée, nous devons ensuite donner à chaque maille ou pixel les caractéristiques thermiques du matériau.

Dans le modèle proposé au chapitre III, un pixel pouvait avoir les caractéristiques de la phase solide ou de la phase gazeuse. Désormais, la zone dite de contact aura les caractéristiques de la phase solide avec, pour conductivité thermique, celle de la conductivité thermique de contact équivalente (cf.Fig. IV.20).

Nous allons donc calculer la résistance de contact pour chaque cas étudié, pour en déduire la conductivité thermique :

$$R_{c_{tot}} = \frac{e}{k_c\ S_c} \Rightarrow k_c = \frac{e}{R_{c_{tot}}\ \pi\ r_c^2}, \tag{IV.23}$$

où e est l'épaisseur de la zone de contact égale à la taille d'un pixel, k_c est la conductivité thermique de la zone de contact, r_c est le rayon de contact calculé par la théorie de Hertz.

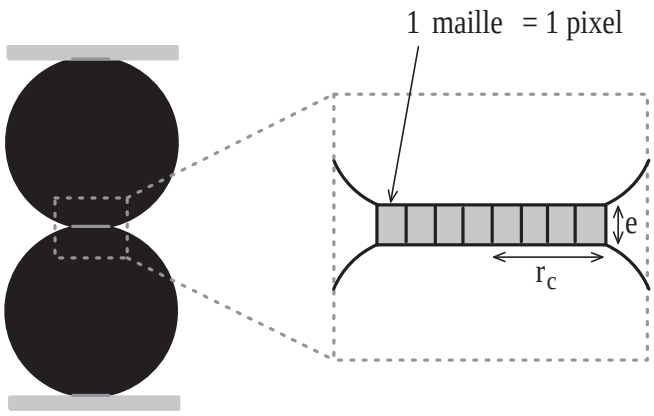


FIG. IV.20 – Schématisation de la zone de contact entre deux billes où la conductivité thermique de contact est calculée

Nous avons vu que la résistance de contact totale est la somme de deux composantes. Nous allons expliciter le calcul de chaque composante appliqué à nos géométries représentatives.

4.2.1 Résistance de macro-constriction (R_{c_M})

La résistance de macro-constriction est présente lorsque le contact est parfait (surfaces parfaitement lisses) comme imparfait (surfaces rugueuses). Dans notre modèle numérique, elle est prise en compte implicitement. En effet, nous pouvons voir les lignes de flux se resserrer à partir du champ des températures. Il n'est donc pas nécessaire de rajouter la composante de la résistance de macro-constriction au niveau de la zone de contact.

La figure IV.21 montre un champ de températures et un champ de densité de flux obtenus sur un empilement de billes 1 par 2 sous vide parfait dont la masse volumique est égale à 164 kg.m^{-3} et où aucune force externe est appliquée - cas correspondant à la constriction maximale. La conductivité de la phase solide est donc égale à 0.0082 W.m^{-1}.K^{-1} (cf. Tab. IV.1) et la longueur de contact est égale à 0.059 mm (cf. Tab. IV.2). Le contact est considéré dans ce cas comme parfait. Nous remarquons que les isothermes se courbent en direction des contacts, ce qui se traduit par un resserrement des lignes de flux au niveau des zones de contact à cause de la résistance de macro-constriction.

4.2.2 Résistance à l'interface (R_{c_I})

La résistance à l'interface entre en jeu lorsque le contact est considéré comme imparfait. Nous avons vu à la section 2.3.2 que le calcul de cette résistance doit s'effectuer sur un modèle géométrique représentant les zones de micro-contact solide-solide et les aspérités remplies de gaz (cf. Fig. IV.7).

Il est important de noter que l'échelle des aspérités est la même que celle du mésopore à laquelle nous avons travaillé au chapitre III pour décrire les transferts thermiques au niveau de la structure interne du matériau nanoporeux. Nous avons

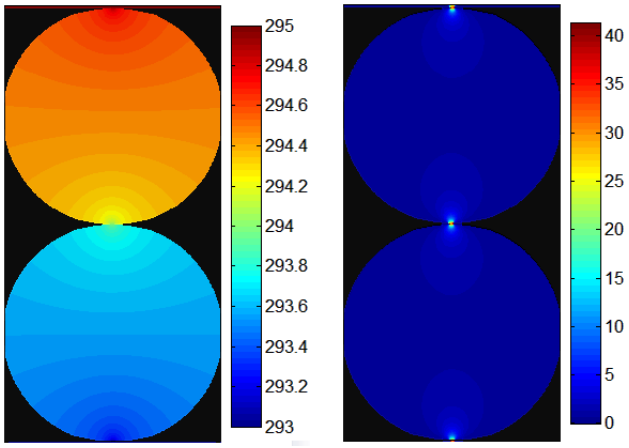


FIG. IV.21 – Champ de températures (en K, à gauche) et champ de densités de flux (en W.m^{-2}, à droite) pour un empilement de billes 1 par 2 sous vide parfait lorsque le contact est considéré comme parfait

donc décidé de prendre un modèle géométrique à l'interface constitué de flocons de Von Koch accolés les uns aux autres. Il y a plusieurs façons d'accoler ces flocons. Nous avons choisi le positionnement tel que les flocons se touchent uniquement par l'extrémité des pointes. La figure IV.22 permet de faire l'analogie du schéma géométrique à l'interface utilisé par rapport au schéma de la figure IV.7 qui nous a permis d'écrire les formules pour calculer la résistance de contact à l'interface.

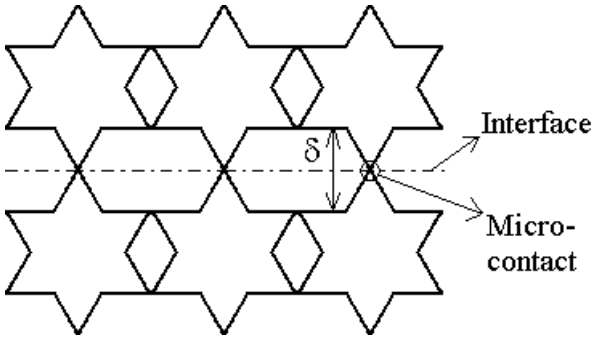


FIG. IV.22 – Représentation schématique de l'interface entre deux billes à l'échelle des mésopores lorsque la structure interne est représentée par des flocons de Von Koch

Dans notre modèle géométrique d'interface, nous avons :
- la hauteur des aspérités δ égale à un demi mésopore c'est-à-dire 25 nm car l'intérieur du flocon représente le plus grand pore dont la taille est prise égale à 50 nm,
- le rayon de micro-contact r_{mc} égal à 1 nm puisqu'il s'agit de la moitié de l'épaisseur de la chaîne solide qui est égale à 2 nm minimum,
- le nombre de contacts n_{mc} qui dépend du nombre de flocons pouvant contenir dans la zone de contact.

A partir des données précédentes, nous pouvons calculer la résistance de micro-constriction R_s par la formule IV.11, puis la résistance de la couche fluide R_f avec l'équation IV.13 et enfin trouver la résistance de contact à l'interface R_{c_I} par la formule IV.10. Le calcul s'achève enfin par l'obtention de la conductivité thermique de contact k_c en appliquant la formule IV.23.

Pour toutes les géométries et les cas étudiés, la résistance thermique de contact à l'interface est faible à pression atmosphérique et est quasiment égale à la résistance de la couche fluide (de 7.74 à 2268 K.W^{-1}). La conductivité thermique de contact est peu élevée et correspond à une valeur typique des matériaux de construction (de 2 à 5 W.m^{-1}.K^{-1}).

A l'inverse, dans le vide parfait, la résistance thermique de contact à l'interface est très élevée. La résistance de micro-constriction dans le solide est cette fois prépondérante (de 1.08*10^6 à 5.17*10^7 K.W^{-1}). La conductivité thermique de contact est alors très faible comme celle d'un matériau superisolant (cf. Tab. IV.3).

Force externe (N)	Résistance à l'interface (K.W^{-1})		Conductivité thermique de contact (W.m^{-1}.K^{-1})	
	P. atmosphérique	Vide parfait	P. atmosphérique	Vide parfait
0	2268	5.17*10^7	2.36	1.03*10^{-4}
0.15	19.27	4.74*10^6	2.36	9.53*10^{-6}
0.3	12.33	3.81*10^6	2.36	7.62*10^{-6}
0.45	9.33	3.31*10^6	2.36	6.63*10^{-6}
0.6	7.74	3.02*10^6	2.36	6.04*10^{-6}

Tab. IV.3 – Résistance et conductivité thermique de contact pour un empilement carré 1 par 2 et pour une masse volumique apparente de l'aérogel de 164 kg.m^{-3}

5 Analyse paramétrique des résultats des simulations numériques

Dans cette section, les résultats des simulations numériques vont être traités et analysés en faisant apparaître l'influence des différents paramètres étudiés. Nous avons classé ces paramètres en six catégories :

- **la résistance de contact** : soit les simulations sont effectuées avec des géométries sans résistance de contact, auquel cas la zone de contact a la conductivité thermique de la phase solide, soit les simulations sont faites avec des géométries intégrant la résistance de contact dont le calcul est présenté à la section 4.2 ;
- **la géométrie représentative** : nous en avons choisi cinq différentes, des empilements cubiques de billes 1 par 2, 2 par 2, 3 par 3, 4 par 4 et des empilements triangulaires 3 par 3 (cf. Fig. IV.9 et IV.10) - rappelons que le diamètre des grains est de 3 mm ;
- **le nombre de taille de billes** : soit l'empilement est construit à partir d'une seule taille de billes, soit avec deux tailles de billes (cf. Fig. IV.12) ;
- **la masse volumique de la phase solide** : nous en avons retenu cinq, elles sont récapitulées dans le tableau IV.1 ;

– **la force externe** : nous avons choisi cinq valeurs de force externe qui sont données dans le tableau IV.2 ;
– **la pression du gaz** : nous considérerons les cas où l'air est à pression atmosphérique et où l'empilement est sous vide parfait.

Après avoir étudié l'influence de chacun de ces paramètres séparément, nous ferons une synthèse de leurs influences relatives à l'aide d'un plan d'expériences.

5.1 Influence de chaque paramètre

Pour étudier l'influence d'un paramètre particulier, nous allons fixer les autres et analyser, en fonction du seul paramètre étudié, les variations de la conductivité thermique équivalente de l'empilement.

5.1.1 Résistance de contact

Nous commençons par étudier l'influence de la résistance de contact sur les conductivités thermiques équivalentes des empilements. Les figures IV.23 et IV.24 montrent les résultats obtenus sur des empilements carrés 3 par 3 pour les cas avec ou sans résistance de contact. Le cas nommé "sans résistance de contact" concerne les simulations où la valeur de la conductivité thermique sur la surface de contact est égale à celle de la phase solide. Dans ce cas la résistance de macro-constriction est toujours présente implicitement (cf. Section 4.2). Dans le cas "avec résistance de contact", les valeurs des conductivités thermiques de contact sont calculées à partir du modèle à l'interface. Le comportement entre les deux cas est différent selon la pression du gaz considérée.

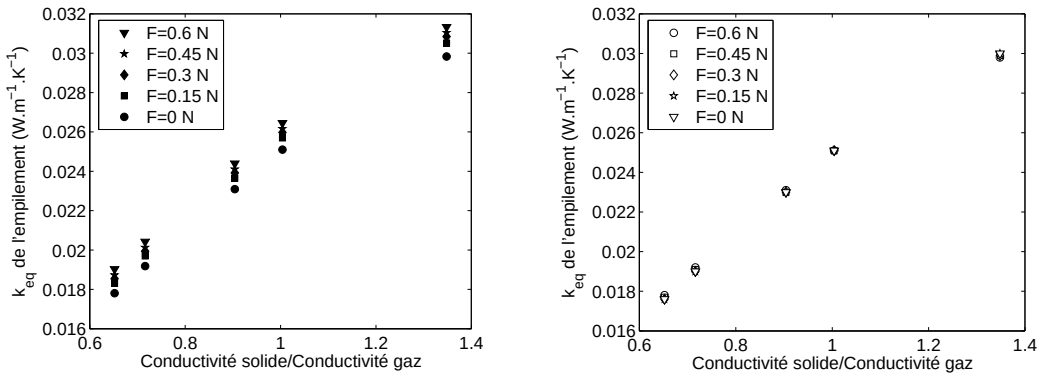


Fig. IV.23 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction du rapport des conductivités solide et gazeuse pour des empilements carrés 3 par 3, à gauche : avec résistance de contact (symboles pleins), à droite : sans résistance de contact (symboles vides), **à pression atmosphérique**

A pression atmosphérique (cf. Fig. IV.23), les conductivités thermiques équivalentes augmentent de la même manière lorsque la résistance de contact est prise en compte dans le calcul quelle que soit la force exercée sur l'empilement.

Sans résistance de contact, l'influence de la force est faible. Lorsque $k_{sol} < k_{gaz}$, alors la conductivité thermique équivalente diminue légèrement quand la force exercée augmente. En effet, lorsque la force augmente, la surface de contact est plus grande. La phase solide s'élargit donc et participe à l'augmentation du pouvoir isolant de l'empilement. Si $k_{sol} > k_{gaz}$, alors la conductivité thermique équivalente augmente avec la force. Le phénomène s'inverse puisque la phase solide en plus est légèrement plus conductrice que la phase gazeuse. Enfin si $k_{sol} = k_{gaz} = 0.025$ W.m^{-1}.K^{-1}, alors la conductivité thermique équivalente est aussi égale à 0.025 W.m^{-1}.K^{-1}.

En conclusion, la résistance de contact joue un rôle conducteur à pression atmosphérique. Elle contribue à augmenter la conductivité thermique équivalente de l'empilement. Nous avons d'ailleurs vu à la section précédente que la valeur de la conductivité thermique de contact est équivalente à celle d'un matériau de construction qui est plus conducteur que la phase solide et gazeuse de l'empilement.

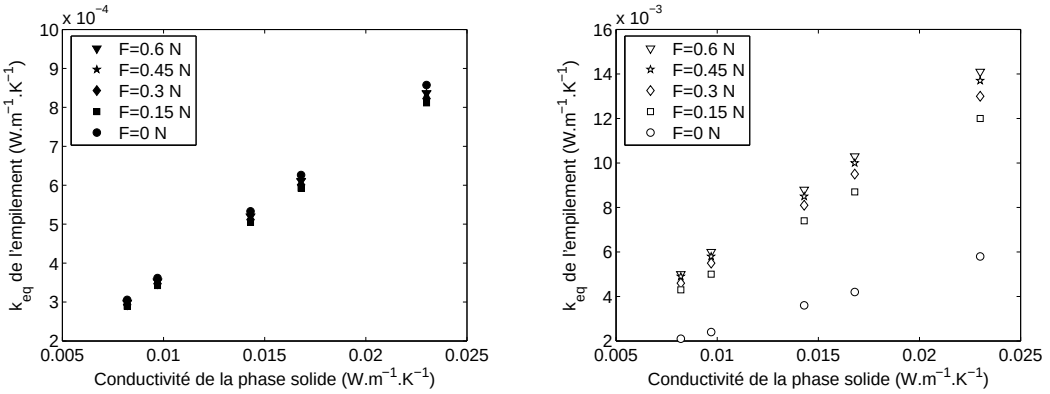


FIG. IV.24 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la conductivité de la phase solide pour des empilements carrés 3 par 3, à gauche : avec résistance de contact (symboles pleins), à droite : sans résistance de contact (symboles vides), **sous vide parfait**

Sous vide parfait (cf. Fig. IV.24), la totalité du flux de chaleur passe par la phase solide. Plus la force augmente, plus la surface de contact augmente.

Sans résistance de contact, le flux traverse alors plus facilement l'empilement. La conductivité thermique équivalente est donc la plus faible pour des valeurs de conductivité thermique solide faibles et pour des faibles forces externes. Dans le cas avec résistance de contact, la conductivité thermique équivalente est très faible. Les valeurs des conductivités thermiques de contact sont celles d'un matériau très isolant et inhibent le passage du flux quelle que soit la force exercée. Sous vide parfait, les conductivités thermiques équivalentes seront toujours faibles car les conductivités de contact très faibles empêchent le passage du flux.

De manière générale, les conductivités thermiques équivalentes de l'empilement de grains sont plus faibles que celles de la phase solide, et donc plus faibles que celles de l'aérogel de silice sous forme monolithique.

Nous avons ensuite tracé les conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la longueur totale de contact sur la figure IV.25, pour des empilements carrés 3 par 3. La longueur de contact totale est calculée à partir de la longueur d'un

seul contact obtenue par la méthode de Hertz et du nombre de contacts sur l'empilement considéré.

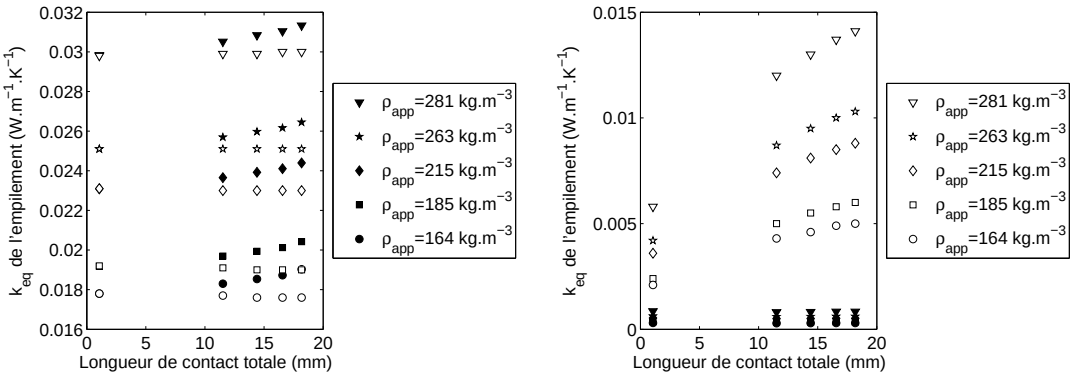


FIG. IV.25 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la longueur totale de contact pour des empilements carrés 3 par 3, avec résistance de contact (symboles pleins) et sans résistance de contact (symboles vides), à gauche : **à pression atmosphérique**, à droite : **sous vide parfait**

Nous retrouvons les résultats obtenus sur les figures précédentes et les mêmes influences de la résistance de contact.

A pression atmosphérique, sans résistance de contact, la conductivité thermique équivalente de l'empilement est quasiment constante en fonction de la longueur de contact totale. Par contre, dans le cas avec résistance de contact, la conductivité thermique équivalente de l'empilement augmente avec la longueur de contact totale.

Sous vide parfait, avec résistance de contact, la longueur de contact n'a pas d'influence sur la conductivité thermique équivalente. A l'inverse, sans résistance de contact, la conductivité thermique équivalente de l'empilement augmente fortement avec la longueur de contact totale.

En conclusion, le comportement de la conductivité thermique équivalente de l'empilement est fortement influencé par la présence de la résistance de contact et sa valeur, faible à pression atmosphérique et élevée sous vide parfait. Désormais, nous n'allons considérer que des cas avec résistance de contact puisque cette résistance est toujours présente dans les situations réelles, le contact entre deux grains d'aérogels étant toujours imparfait.

5.1.2 Géométrie représentative

Plusieurs géométries représentatives ont été étudiées : des empilements carrés et des empilements triangulaires. Parmi les empilements granulaires, plusieurs tailles du volume représentatif ont été considérées. Les résultats en terme de conductivités thermiques équivalentes de l'empilement sont présentés sur la figure IV.26 pour toutes les géométries et pour une force exercée maximale de 0.6 N.

L'empilement carré 1 par 2 a toujours la plus faible conductivité thermique équivalente et l'empilement triangulaire toujours la plus élevée.

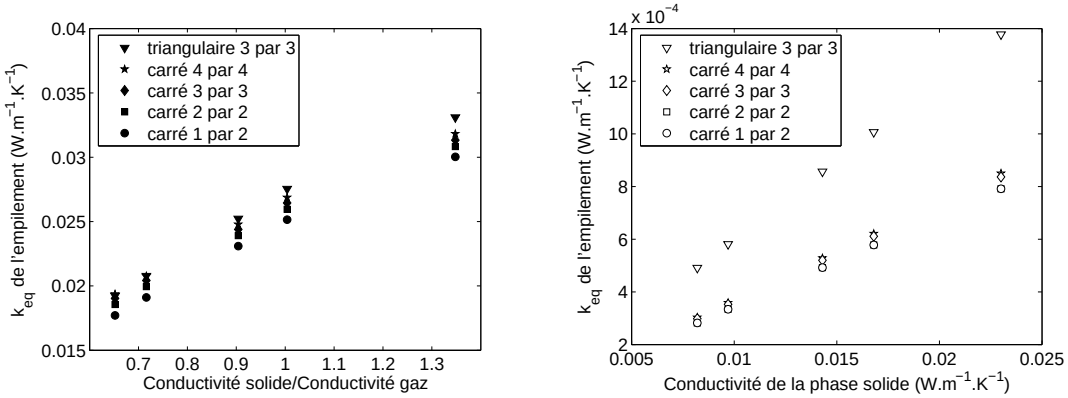


FIG. IV.26 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, à gauche : en fonction du rapport des conductivités solide et gazeuse, pour différentes géométries, avec résistance de contact, pour une force maximale de 0.6 N, **à pression atmosphérique**, à droite : en fonction de la conductivité de la phase solide, **sous vide parfait**

L'empilement carré 1 par 2 a une masse volumique de l'empilement légèrement plus faible que les autres empilements, mais surtout a une longueur de contact totale plus faible. Il y a donc moins de zone où le flux peut traverser le solide. Plus la taille du volume représentatif est grande, plus la longueur de contact est grande et plus la conductivité thermique équivalente augmente. A pression atmosphérique, la différence de conductivité thermique équivalente se ressent surtout entre l'empilement carré 1 par 2 d'une part et les autres empilements carrés d'autre part. Sous vide parfait, cette différence est moins importante. Entre les empilements carrés 2 par 2, 3 par 3 et 4 par 4, il y a peu d'écart. Cet écart s'estompe pour de faibles conductivités de la phase solide.

Quant aux empilements triangulaires 3 par 3, leur masse volumique est plus élevée que pour des empilements carrés 3 par 3. Il y a plus de matière solide ; la porosité diminue donc. De plus, la longueur de contact totale est aussi plus élevée. Cet empilement plus compact a donc une conductivité plus élevée.

Il est intéressant de noter que les valeurs de conductivités thermiques équivalentes restent très faibles sous vide parfait (de $4*10^{-4}$ à $14*10^{-4}$ W.m^{-1}.K^{-1}) par rapport à celles à pression atmosphérique (de 0.0178 à 0.0331 W.m^{-1}.K^{-1}). Pour $k_{sol} < k_{gaz}$, les conductivités thermiques équivalentes sont comprises entre celle de l'air libre et celles de la phase solide. Ces empilements sont donc dans la catégorie de superisolant.

Nous allons continuer l'analyse en ne gardant que les empilements carrés et triangulaires 3 par 3 pour pouvoir les comparer entre eux. L'empilement carré 1 par 2 représente mal un empilement de grains. Les deux autres empilements carrés 2 par 2 et 4 par 4 ont des comportements semblables à l'empilement 3 par 3.

5.1.3 Nombre de taille de billes

Nous allons comparer des empilements carrés et triangulaires 3 par 3 avec une ou deux tailles de billes (cf. Fig. IV.12) pour voir l'influence de la compacité. Les résultats sont reportés sur la figure IV.27.

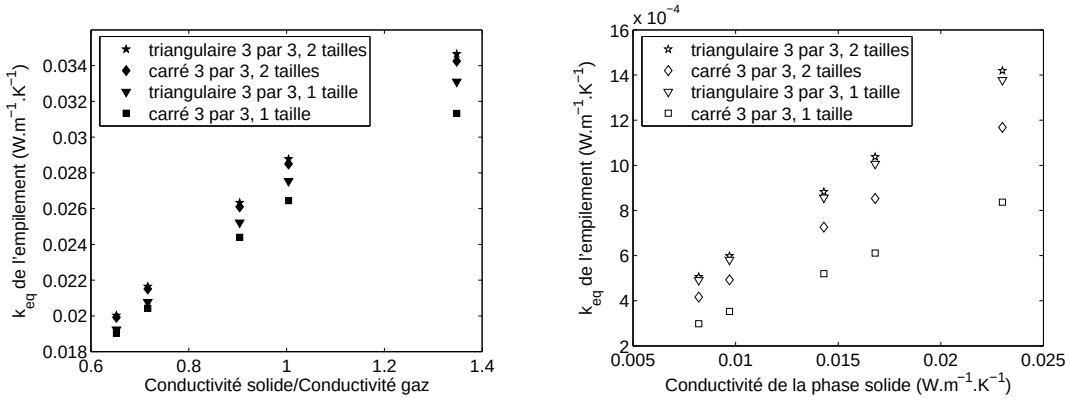


FIG. IV.27 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, à gauche : en fonction du rapport des conductivités solide et gazeuse, pour des empilements carrés et triangulaires 3 par 3, avec 1 ou 2 tailles de billes, avec résistance de contact, pour une force de maximale de 0.6 N, **à pression atmosphérique**, à droite : en fonction de la conductivité de la phase solide, **sous vide parfait**

Quel que soit le cas considéré, pression atmosphérique ou vide parfait, les empilements à une taille de bille sont plus isolants que les empilements à deux tailles. Les empilements à deux tailles de billes ont une masse volumique plus élevée et donc une porosité plus faible. Ils ont aussi une longueur de contact totale plus grande. A pression atmosphérique, la longueur de contact joue un rôle prépondérant puisque le passage du flux est favorisé. Sous vide parfait, c'est la masse volumique plus élevée qui fait augmenter les conductivités thermiques équivalentes.

Nous avons déjà vu la différence entre les empilements carré et triangulaire avec une taille de billes à la section précédente. Avec deux tailles de billes, l'écart entre les deux types d'empilements devient quasiment nul car les masses volumiques et les porosités deviennent très proches.

5.1.4 Masse volumique apparente

La masse volumique apparente est celle de l'aérogel de silice, phase solide de l'empilement granulaire (cf Tab. IV.1). La masse volumique de l'empilement est celle de l'empilement comprenant la phase solide et la phase gazeuse. Elle est fonction de la force exercée sur l'empilement. En effet, plus la force est grande, plus la longueur de contact solide est grande. Comme le volume est considéré comme constant alors la masse de solide augmente ainsi que la masse volumique de l'empilement (cf. Fig. IV.28).

Les deux graphes présentés à la figure IV.28 se ressemblent. Sur le graphe de droite, les points correspondant à la conductivité thermique équivalente se décalent, ce qui est lié à l'augmentation de la masse volumique de l'empilement en fonction de la force externe. De manière générale, la conductivité thermique équivalente de l'empilement augmente avec la masse volumique à pression atmosphérique. Sous vide parfait les

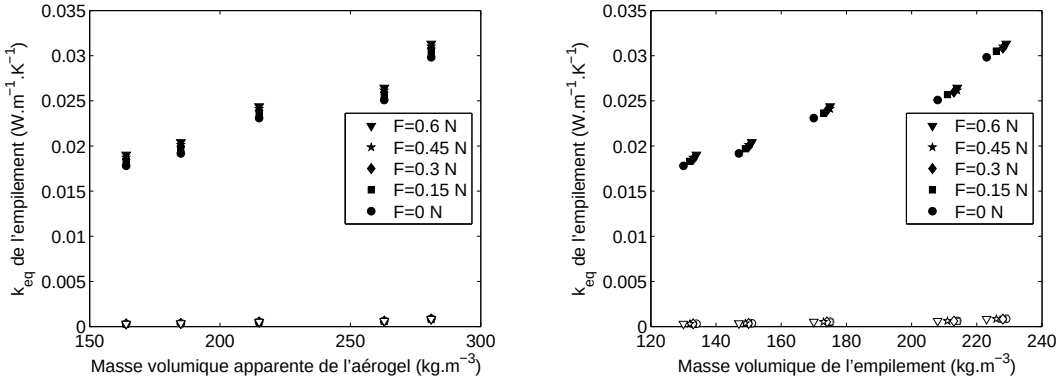


FIG. IV.28 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, à gauche : en fonction de la masse volumique de la phase solide pour des empilements carrés 3 par 3, avec résistance de contact, à pression atmosphérique (symboles pleins) et sous vide parfait (symboles vides), à droite : en fonction de la masse volumique de l'empilement

valeurs de conductivités sont très faibles, ce qui ne permet pas de distinguer les différences en fonction de la masse volumique.

En conclusion, pour obtenir un matériau granulaire de faible conductivité thermique, il faudra opter pour des grains de faible masse volumique apparente.

5.1.5 Force externe

Un matériau granulaire peut être plus ou moins compressé. La théorie de Hertz nous a permis de calculer la surface de contact en fonction de la force exercée sur l'empilement. Plus la force est grande, plus la surface de contact est grande. La figure IV.29 montre les conductivités thermiques équivalentes calculées pour un empilement carré 3 par 3 en fonction de la force exercée et pour différentes masses volumiques apparentes.

Pour une même masse volumique, nous voyons sur cette figure que la force exercée sur l'empilement a une légère influence sur la conductivité thermique équivalente. Si nous prenons le cas où la masse volumique apparente de l'aérogel est égale à 263 kg.m^{-3} à pression atmosphérique, les conductivités des phases solide et gazeuse ont la même valeur c'est-à-dire 0.025 W.m^{-1}.K^{-1}. Lorsque la force est nulle, alors nous retrouvons une valeur de 0.025 W.m^{-1}.K^{-1} pour la conductivité thermique équivalente de l'empilement. Ensuite lorsque la force augmente, le passage du flux est amélioré et la conductivité thermique équivalente augmente pour arriver à un maximum de 0.0268 W.m^{-1}.K^{-1} pour une force de 0.6 N.

5.1.6 Pression du gaz

Tout au long de l'analyse, nous avons vu que la pression du gaz a une influence certaine sur les conductivités thermiques équivalentes. Sous vide parfait, les valeurs obtenues sont très faibles lorsque la résistance de contact est prise en compte.

Nous nous sommes concentrés sur deux cas extrêmes : pression atmosphérique et vide parfait. Mais il serait intéressant par la suite d'étudier d'autres pressions

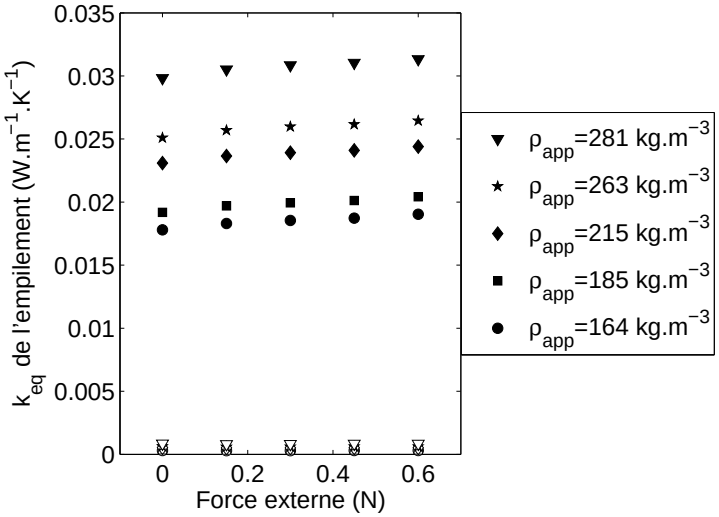


FIG. IV.29 – Conductivités thermiques équivalentes de l'empilement en fonction de la force externe, pour des empilements carrés 3 par 3, avec résistance de contact, à pression atmosphérique (symboles pleins) et sous vide parfait (symboles vides)

intermédiaires et en particulier la gamme de pression à laquelle des panneaux d'isolant sous vide primaire sont déjà fabriqués, c'est-à-dire entre 1 à 100 mbar [40].

5.2 Analyse de sensibilité par plan d'expériences

Nous allons introduire la méthode d'analyse de sensibilité par plans d'expériences, en particulier celle par plans factoriels complets. De manière générale, les plans d'expériences sont des outils mathématiques et statistiques appliqués à l'expérience pour la recherche et l'étude de paramètres influents [98, 99]. Nous allons l'appliquer à notre étude pour analyser l'influence des paramètres de notre modèle numérique.

Dans un premier temps, nous allons expliquer succinctement en quoi consiste cette méthode d'analyse tout en l'appliquant à notre cas. Puis nous analyserons les résultats.

5.2.1 Construction du plan factoriel complet

Définition

Nous appelons *réponse* toute manifestation ou conséquence (conductivité thermique équivalente de l'empilement) d'un phénomène (flux de chaleur).

Nous appelons *facteur* tout ce qui a, peut avoir ou est supposé avoir, une influence sur le phénomène étudié. Les *facteurs* sont donc considérés comme causes possibles des *réponses*.

Construction

Pour faire un plan factoriel complet, nous devons choisir un nombre fixe de niveaux ou de valeurs pour chaque facteur puis conduire toutes les simulations ou expériences

avec toutes les combinaisons possibles de ces niveaux. Dans le cas où les k facteurs présentent 2 niveaux, nous sommes conduits à la réalisation de 2^k simulations et le plan factoriel est alors appelé plan 2^k.

Nous souhaitons étudier les effets de six facteurs :

- la résistance de contact,
- la géométrie représentative,
- le nombre de taille de billes,
- la masse volumique apparente de l'aérogel,
- la force externe,
- la pression de l'air dans les pores.

Il faut donc mener 2^k=64 simulations pour réaliser toutes les combinaisons possibles des deux niveaux des six facteurs. La réponse mesurée est la conductivité thermique équivalente de l'empilement.

La première étape de construction de la matrice expérimentale consiste à coder les niveaux des facteurs du plan. Dans le cas d'un plan 2^k, les niveaux de chacun des facteurs sont codés -1 ou +1. Pour les facteurs quantitatifs (nombre de taille de billes, masse volumique, force externe et pression de l'air), le niveau bas du facteur est codé -1 et le niveau haut +1. Dans le cas des facteurs qualitatifs (résistance de contact et géométrie représentative), l'attribution des valeurs -1 et +1 est faite arbitrairement. Le tableau IV.4 décrit le codage des facteurs pour le plan factoriel complet 2^k.

Facteur	*Niveau -1*	*Niveau +1*
Résistance de contact (RC)	sans	avec
Géométrie représentative (GR)	carré 3 par 3	triangulaire 3 par 3
Nombre de tailles de billes (TB)	1 taille	2 tailles
Masse volumique apparente (MV)	164 kg.m^{-3}	281 kg.m^{-3}
Force externe (FE)	0 N	0.6 N
Pression de l'air (PA)	sous vide parfait	pression atmosphérique

Tab. IV.4 – Codage des facteurs pour le plan factoriel complet 2^k

La matrice d'expériences peut alors être construite de la façon suivante :

- la première colonne est remplie dans sa moitié supérieure de -1 et dans l'autre de +1 ;
- la deuxième colonne est remplie dans son premier quart et troisième quart de -1 et dans le deuxième et quatrième quart de +1 ;
- et ainsi de suite pour les autres colonnes en alternant -1 et +1 à la fréquence des fractions $1/2^n$ (1/2, 1/4, 1/8, etc.).

Notre matrice d'expériences comporte 64 lignes (nombre d'expériences) et 6 colonnes (nombre de facteurs) (cf. Tab. IV.5 et IV.6).

n° de l'expérience	RC	GR	TB	MV	FE	PA	*Réponse*
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0.021
2	-1	-1	-1	-1	-1	1	0.005
3	-1	-1	-1	-1	1	-1	0.0058
4	-1	-1	-1	-1	1	1	0.0141
5	-1	-1	-1	1	-1	-1	0.0178
6	-1	-1	-1	1	-1	1	0.0176
7	-1	-1	-1	1	1	-1	0.0298
8	-1	-1	-1	1	1	1	0.03
9	-1	-1	1	-1	-1	-1	0.0028
10	-1	-1	1	-1	-1	1	0.0064
11	-1	-1	1	-1	1	-1	0.0078
12	-1	-1	1	-1	1	1	0.0179
13	-1	-1	1	1	-1	1	0.0169
14	-1	-1	1	1	-1	-1	0.0171
15	-1	-1	1	1	1	-1	0.0304
16	-1	-1	1	1	1	1	0.0306
17	-1	1	-1	-1	-1	1	0.006
18	-1	1	-1	-1	1	-1	0.007
19	-1	1	-1	-1	1	1	0.017
20	-1	1	-1	-1	-1	-1	0.025
21	-1	1	-1	1	-1	1	0.017
22	-1	1	-1	1	-1	-1	0.0172
23	-1	1	-1	1	1	-1	0.0303
24	-1	1	-1	1	1	1	0.0305
25	-1	1	1	-1	-1	-1	0.0027
26	-1	1	1	-1	-1	1	0.0065
27	-1	1	1	-1	1	-1	0.0076
28	-1	1	1	-1	1	1	0.0182
29	-1	1	1	1	-1	1	0.0168
30	-1	1	1	1	-1	-1	0.017
31	-1	1	1	1	1	-1	0.0305
32	-1	1	1	1	1	1	0.0307

Tab. IV.5 – Matrice d'expériences avec 64 lignes et 6 colonnes, ainsi que les réponses (conductivité thermique équivalente exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$) à chaque expérience, première partie

n° de l'expérience	RC	GR	TB	MV	FE	PA	*Réponse*
33	1	-1	-1	-1	-1	1	0.000298
34	1	-1	-1	-1	-1	-1	0.000306
35	1	-1	-1	-1	1	1	0.000837
36	1	-1	-1	-1	1	-1	0.000857
37	1	-1	-1	1	-1	-1	0.0178
38	1	-1	-1	1	-1	1	0.0193
39	1	-1	-1	1	1	-1	0.0297
40	1	-1	-1	1	1	1	0.0318
41	1	-1	1	-1	-1	1	0.000416
42	1	-1	1	-1	-1	-1	0.000417
43	1	-1	1	-1	1	1	0.001168
44	1	-1	1	-1	1	-1	0.001169
45	1	-1	1	1	-1	-1	0.0169
46	1	-1	1	1	-1	1	0.0206
47	1	-1	1	1	1	-1	0.0303
48	1	-1	1	1	1	1	0.0356
49	1	1	-1	-1	-1	-1	0.000395
50	1	1	-1	-1	-1	1	0.000491
51	1	1	-1	-1	1	-1	0.001108
52	1	1	-1	-1	1	1	0.001378
53	1	1	-1	1	-1	-1	0.0173
54	1	1	-1	1	-1	1	0.0196
55	1	1	-1	1	1	-1	0.0304
56	1	1	-1	1	1	1	0.0338
57	1	1	1	-1	-1	-1	0.000417
58	1	1	1	-1	-1	1	0.000506
59	1	1	1	-1	1	-1	0.001169
60	1	1	1	-1	1	1	0.001419
61	1	1	1	1	-1	-1	0.017
62	1	1	1	1	-1	1	0.0206
63	1	1	1	1	1	-1	0.0305
64	1	1	1	1	1	1	0.0357

TAB. IV.6 – Matrice d'expériences avec 64 lignes et 6 colonnes, ainsi que les réponses (conductivité thermique équivalente exprimée en $W.m^{-1}.K^{-1}$) à chaque expérience, deuxième partie

5.2.2 Analyse et interprétation

Nous avons débuté l'analyse des résultats par une analyse traditionnelle qui nous a conduit à explorer progressivement l'effet de chaque paramètre en faisant varier celui-ci tandis que les autres restaient fixes. Nous devions alors faire beaucoup de simulations dont l'interprétation n'a pas été très facile. Avec un plan factoriel 2^6, nous faisons l'hypothèse d'un comportement linéaire par rapport à chacun des facteurs pris indépendamment. Ainsi, en un minimum d'expériences situées aux extrémités du domaine, nous pouvons modéliser le comportement de la réponse sur tout le domaine.

L'objectif de l'analyse d'un plan factoriel complet est d'estimer chacun des effets (nous nous limiterons aux effets principaux) de chaque facteur autour d'une moyenne générale.

Moyenne générale

La moyenne générale est estimée par la moyenne observée pour toutes les expériences :

$$moyenne = \frac{\sum reponses}{64} = 0.01516\ W.m^{-1}.K^{-1}. \tag{IV.24}$$

Effets principaux

Chaque effet principal est défini comme la différence entre les moyennes des réponses pour les niveaux +1 et -1 du facteur considéré. En d'autres termes, nous appelons effet d'un facteur l'incidence moyenne sur la réponse d'un changement de niveau de ce facteur (passage du niveau -1 au niveau +1).

Dans la formule de calcul de l'effet principal d'un facteur, les signes affectant les valeurs des réponses sont les mêmes que ceux du vecteur des niveaux du facteur considéré dans la matrice d'expériences. Le calcul de l'effet principal d'un facteur peut donc s'écrire :

$$e_{facteur} = \frac{1}{2^{k-1}} \sum niveau_{facteur} \times reponse. \tag{IV.25}$$

Le tableau IV.7 récapitule les effets principaux de chaque facteur étudié. L'interprétation est alors naturelle. Par exemple, pour la résistance de contact, nous perdons, en moyenne, 0.004117 points sur la conductivité thermique équivalente en passant du niveau -1 (sans résistance) au niveau +1 (avec résistance).

Facteur	*Effet principal*
Résistance de contact (RC)	-0.004117
Géométrie représentative (GR)	+0.000416
Tailles des billes (TB)	-0.000709
Masse volumique apparente (MV)	+0.007499
Force externe (FE)	+0.001224
Pression de l'air (PA)	+0.018873

Tab. IV.7 – Effet principaux pour les différents facteurs étudiés

Les estimations de ces effets principaux permettent de hiérarchiser l'influence des différents facteurs (cf. Fig. IV.30).

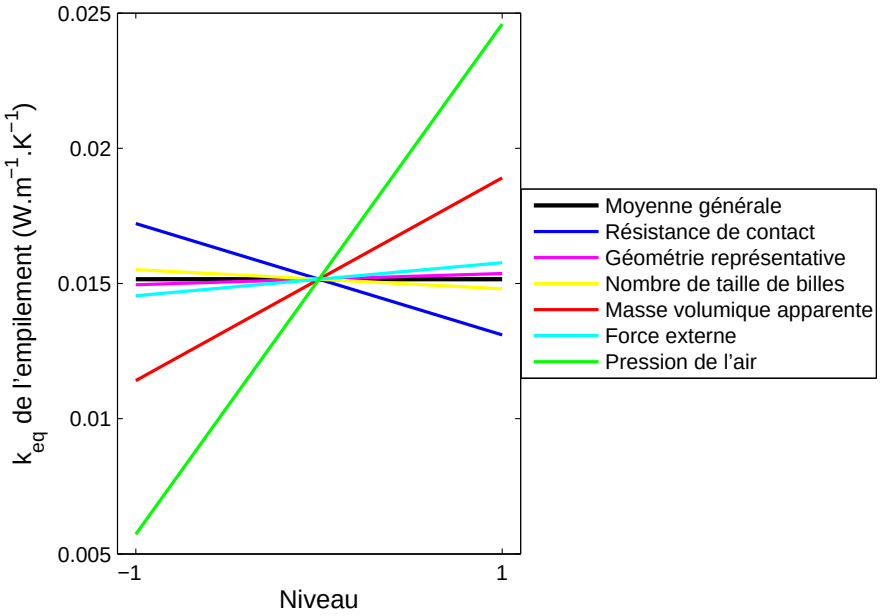


FIG. IV.30 – Effets principaux des six facteurs sur la conductivité thermique équivalente de l'empilement

Les facteurs ayant le moins d'impact sur la conductivité thermique équivalente sont la géométrie représentative et le nombre de taille de billes. La force externe vient après ces deux facteurs en terme d'influence. La masse volumique apparente de l'aérogel et la résistance de contact jouent un rôle important sur la conductivité thermique équivalente. Enfin, le paramètre qui a le plus d'influence est la pression de l'air. Il faut toutefois relativiser cette influence puisque les niveaux choisis pour ce facteur sont extrêmes (pression atmosphérique et vide parfait). Avec un niveau bas plus fréquemment rencontré, comme la pression dans un panneau isolant sous vide, l'influence de ce facteur serait peut-être du même ordre de grandeur que la masse volumique apparente ou que la résistance de contact.

Grâce à cette méthode d'analyse, nous retrouvons les résultats de l'analyse traditionnelle menée à la section précédente. Il ressort que les paramètres les plus influents sur la conductivité thermique équivalente sont la masse volumique de la phase solide et la pression de l'air dans les pores.

6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le transfert conductif dans des empilements granulaires de type aérogels de silice. Nous avons vu dans la partie bibliographique de ce chapitre que les études sur ce domaine de la thermique des milieux poreux divisés étaient nombreuses, surtout d'un point de vue analytique.

Nous avons choisi un modèle numérique basé sur l'équation simplifiée de diffusion thermique. L'approche originale de notre travail réside dans le passage de l'échelle

nanoscopique à l'échelle macroscopique en utilisant les conductivités thermiques équivalentes calculées pour des aérogels monolithiques comme conductivité thermique de la phase solide des grains, ainsi que dans la prise en compte de la résistance de contact dans les géométries représentatives.

En effet, la zone de contact entre deux billes est d'abord calculée par la théorie de Hertz. Puis une valeur de conductivité thermique de contact est attribuée à chaque maille de la zone de contact. Nous avons ainsi calculé la résistance de contact qui est la somme de deux résistances en série : la résistance de macro-constriction qui est implicitement comprise dans le modèle et la résistance à l'interface qui a été déterminée à partir d'un modèle géométrique d'interface constitué de flocons de Von Koch utilisé au chapitre III pour la représentation de la structure interne des aérogels monolithiques.

Le choix des paramètres à étudier a été l'une des difficultés rencontrées. En effet les paramètres sont très nombreux et nous avons choisi six d'entre eux : la résistance de contact, la géométrie représentative, le nombre de taille de billes, la masse volumique de la phase solide, la force externe exercée sur l'empilement et la pression de l'air dans les pores.

Pour l'étude des résultats en terme de conductivités thermiques équivalentes de l'empilement, nous avons opté pour deux méthodes d'analyse qui convergent et se complètent : l'analyse traditionnelle qui consiste à analyser un paramètre en fixant les autres et une analyse par plan d'expériences qui permet de quantifier l'influence de chacun des paramètres.

De ces deux analyses, il apparaît que certains paramètres sont plus influents que d'autres sur la conductivité thermique équivalente de l'empilement : la masse volumique de la phase solide et la pression de l'air par exemple. Nous avons aussi conclu que la résistance de contact joue un rôle important dans le transfert thermique par conduction.

Cette méthode de résolution du transfert conductif dans des empilements granulaires a néanmoins nécessité des hypothèses simplificatrices qu'il est important de rappeler dans le but d'une amélioration future de ce travail.

Tout d'abord les grains ont été modélisés par des billes sphériques alors que les aérogels de silice sont très rarement de forme sphérique mais plutôt de forme aléatoire concassée. Les géométries représentatives sont des empilements réguliers carré ou triangulaire bien que les empilements réels soient totalement aléatoires. Des études récentes commencent à prendre en compte le caractère aléatoire d'empilements à une taille de billes [100]. Enfin, la zone de contact a été déterminée à partir de la théorie de Hertz qui n'est applicable que dans le cas de compression pure. Certains contacts (verticaux dans les empilements carrés et ceux des empilements triangulaires) reçoivent en réalité une force d'intensité inférieure. En considérant une force identique pour toutes les zones de contact, notre modèle surestime donc la résistance de contact.

Pour conclure, nous voulions noter que notre analyse découple l'influence de chaque paramètre. Or, la résistance de contact est liée à tous les autres paramètres, excepté la masse volumique apparente. Il apparaît donc nécessaire de mener un étude expérimentale afin d'aboutir à une analyse plus physique.

Chapitre V

Caractérisation thermique expérimentale : Méthode du film chaud, mince et gardé

1 Introduction

Nous allons caractériser expérimentalement des aérogels de silice monolithiques et granulaires dans le but de quantifier les différents transferts thermiques au sein de ces matériaux, d'alimenter la bibliographie avec de nouveaux résultats, mais aussi de confronter nos résultats numériques avec les résultats expérimentaux. Ces mesures peuvent enfin orienter les améliorations futures sur le conditionnement de ces matériaux pour augmenter leur performance isolante.

La caractérisation thermique des matériaux constitue un domaine important de la métrologie thermique qui concerne les grandeurs liées au transport de la chaleur. Dans le cas général, elles sont nombreuses et ne peuvent être identifiées au cours d'une même expérience. Dans nos matériaux poreux consolidés ou non, le transport s'effectue par conduction dans la phase solide et gazeuse, et par rayonnement (cf Chapitre III). Ces modes de transfert ne sont pas indépendants et sont difficiles à découpler. Il faudra donc tenir compte de la présence de chaque composante lors de l'analyse des résultats expérimentaux.

Tout d'abord, après comparaison entre les différentes méthodes de caractérisation thermique, nous opterons pour une version améliorée de la méthode de la plaque chaude gardée en régime stationnaire pour déterminer la conductivité thermique équivalente de nos matériaux. Avec le montage expérimental que nous présenterons, nous pourrons ensuite examiner le comportement de nos matériaux sous certaines conditions expérimentales et l'influence de plusieurs paramètres. Nous tenterons enfin de rapprocher ces résultats expérimentaux avec ceux issus des modèles numériques présentés aux chapitres III et IV bien que le nombre élevé de paramètres rentrant en jeu dans cette étude rende la comparaison difficile.

2 Différentes méthodes expérimentales pour la caractérisation thermique des matériaux

Il est toujours difficile de classer des méthodes de mesure. Pour présenter les différentes méthodes expérimentales pour la caractérisation thermique de matériaux, nous avons choisi la classification naturelle consistant à considérer deux grands groupes :
- les méthodes utilisées en régime stationnaire,
- les méthodes utilisées en régime instationnaire.

Dans chacun de ces deux grands groupes, nous présenterons quelques méthodes en insistant sur leurs avantages et leurs inconvénients. Une liste plus complète des méthodes peut être consultée en recoupant ces trois références [68, 101, 102].

Avant de faire un choix définitif sur la méthode que nous retiendrons pour nos mesures, nous ferons une synthèse bibliographique sur les méthodes appliquées aux aérogels de silice.

2.1 Méthodes en régime stationnaire

Les méthodes en régime stationnaire se caractérisent par la mesure simultanée d'un flux de chaleur traversant l'échantillon et d'une différence de température. Elles permettent d'atteindre la résistance ou la conductivité thermique et sont basées sur le transfert unidirectionnel en régime stationnaire.

De manière générale, les difficultés liées à ces méthodes sont :
- atteindre le régime stationnaire,
- obtenir un flux unidirectionnel dans l'échantillon,
- mesurer ce flux et les températures avec précision.

Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :
- la plaque chaude gardée est la plus employée ; nous ne détaillerons que cette méthode en régime stationnaire,
- la méthode fluxmétrique est moins précise que celle de la plaque chaude gardée [102],
- la méthode de la barre pour les matériaux conducteurs est de moins en moins utilisée car elle est source de nombreuses incertitudes [101, 103],
- la méthode à symétrie cylindrique est basée sur le même principe que la plaque chaude gardée et est utilisée pour des isolants de conduites [102].

2.1.1 Principe de la méthode de la plaque chaude gardée

Cette méthode fait l'objet d'une norme [104]. Le principe de l'appareillage est de reproduire les conditions du transfert de chaleur à travers une plaque infinie limitée par deux plans parallèles et isothermes : c'est le cas du champ thermique uniforme et unidirectionnel (densité de flux thermique constante en tous points).

La figure V.1 montre le principe de cette méthode. La plaque centrale, appelée **plaque chaude**, est chauffée par effet Joule et est placée entre deux échantillons identiques, chacun en contact vers l'extérieur, avec une plaque de refroidissement,

appelée **plaque froide** dont les températures sont égales et inférieures à celle de la plaque chaude (T_{froid}<T_{chaud}). Par hypothèse, la puissance électrique dissipée par effet Joule dans la plaque chaude se répartit en deux parties égales.

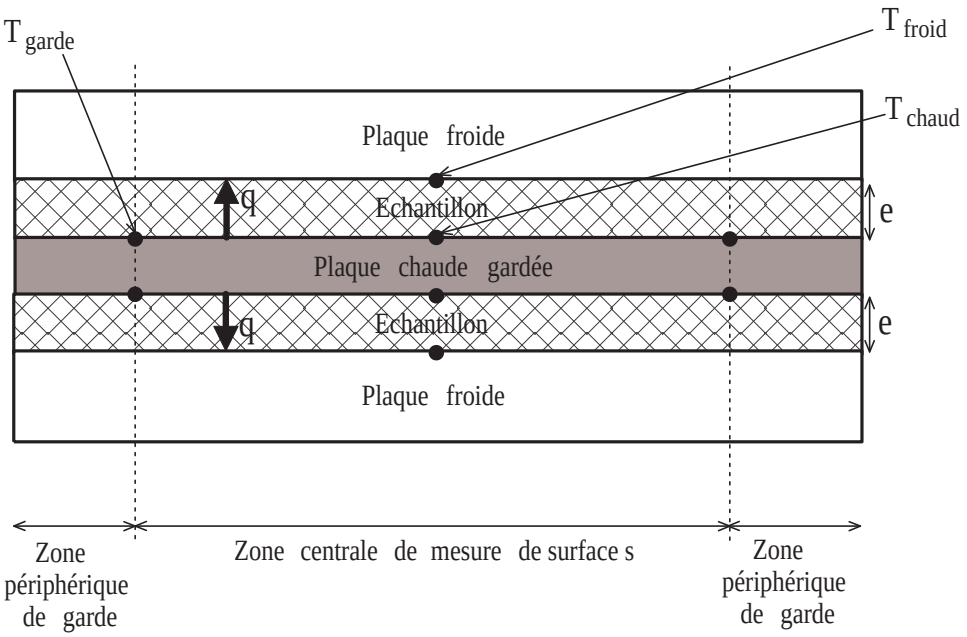


Fig. V.1 – Principe de la plaque chaude gardée

Pour effectuer des mesures sur des échantillons plans de dimensions finies, les transferts thermiques au bord de la plaque doivent être pris en considération car ils ont pour effet de modifier le champ de température. Par hypothèse, les perturbations dues aux bords modifient le champ thermique de l'échantillon jusqu'à une distance de la périphérie de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon. Plus l'échantillon est fin, plus la zone de perturbations est petite.

Pour éviter les fuites latérales à travers la structure même de la plaque chaude, celle-ci est divisée en deux parties : une zone centrale dite **zone de mesure** et une zone périphérique appelée **zone de garde** ou **anneau de garde** (d'où le nom de plaque chaude gardée). La zone de garde est régulée de manière à avoir la température de la zone centrale et la température de séparation entre les deux zones égales (T_{chaud}=T_{garde}).

Lorsque le régime stationnaire est atteint, le modèle unidirectionnel donne :

$$k_{app} = \frac{q \times e}{(T_{chaud} - T_{froid}) \times s}. \tag{V.1}$$

2.1.2 Limites de la méthode de la plaque chaude gardée

L'utilisation de l'appareillage à plaque chaude gardée est limitée :

– soit par la conception de l'appareillage : difficulté de maintenir une densité de flux thermique constante, uniforme et unidirectionnelle dans l'échantillon,

difficulté de mesurer la puissance, les températures et les dimensions dans les limites de précision exigées,
– soit par la nature et la forme des échantillons : égalité des épaisseurs, uniformité de structure, qualité de surface (planéité et parallélisme).

Nous allons insister sur cinq difficultés majeures liées à cette méthode de mesure.

Résistance de contact :
Si les surfaces de contact de l'échantillon et des plaques de l'appareillage présentent des irrégularités, des résistances de contact non régulièrement réparties sont introduites.

Contraintes sur la puissance à maintenir :
Des résistances thermiques élevées impliquent la dissipation de faibles puissances électriques qui doivent rester dans tous les cas bien supérieures aux pertes latérales ou aux pertes dues au déséquilibre de température entre la zone centrale et la zone de garde.

Contraintes sur les différences de température :
De faibles différences de température impliquent de faibles dissipations de puissance électrique, ce qui ramène le problème au cas précédent.

Epaisseur des échantillons :
Les échantillons épais ont une large surface latérale exposée à l'environnement des plaques de mesure, donc les pertes latérales peuvent être assez importantes.

Homogénéité des échantillons :
Dans le cas d'échantillons non homogènes, des dissipations du champ thermique existent dans l'échantillon et peuvent entraîner de sérieuses erreurs.

2.2 Méthodes en régime instationnaire

Les méthodes en régime instationnaire se caractérisent par la mesure de températures variables dans le temps. Elles permettent d'atteindre la conductivité ou la diffusivité thermique. La mesure est simple mais le modèle et la méthode d'identification sont en général complexes.
Ces méthodes présentent des inconvénients majeurs :
– difficulté d'analyse des données obtenues,
– mise au point des matériaux à étudier,
– problème d'évaluation de la précision de la méthode.

Il existe de nombreuses méthodes parmi lesquelles nous ne citons que les plus répandues :
– la méthode à deux fluxmètres a l'avantage d'utiliser des appareils à fluxmètres déjà existants [102],
– la méthode du fil chaud,
– les sondes thermiques,
– la méthode flash.
Nous allons expliciter les trois dernières méthodes.

2.2.1 Méthode du fil chaud

La méthode du fil chaud est la plus connue et la plus répandue dans le monde industriel. A l'origine, elle fut développée pour l'étude de la conductivité thermique des liquides. Puis elle fut étendue à la caractérisation de milieux solides et poreux [68].

L'installation de mesure est particulièrement simple : un fil métallique fin est pris en sandwich entre deux blocs du matériau à étudier (une rainure est pratiquée dans l'un des blocs du matériau pour permettre un bon contact thermique entre les blocs). A l'instant pris pour origine, une puissance constante est délivrée et mesurée. Simultanément, la variation de température du fil est relevée au cours du temps soit par un thermocouple soudé sur le fil, soit par la mesure de la résistance du fil (cf. Fig. V.2). Le thermogramme ainsi obtenu est ensuite exploité aux temps longs.

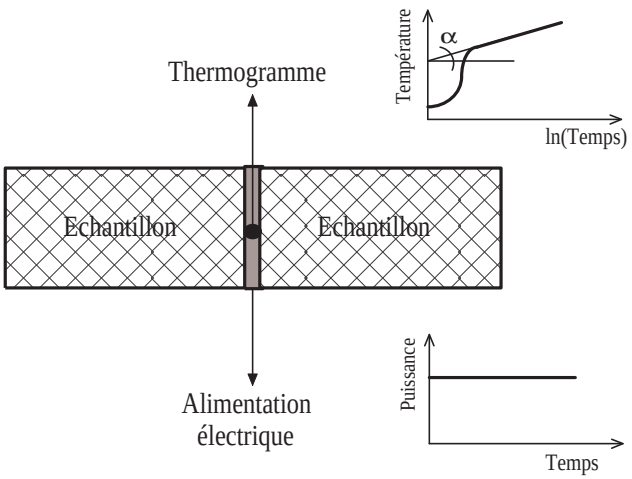


Fig. V.2 – Dispositif expérimental du fil chaud et exemple de thermogramme

La simplicité de la méthode en a fait son succès. Il est cependant important de noter les sources principales d'erreur :
- inertie du fil,
- résistance de contact entre la sonde et l'échantillon,
- hypothèse du milieu semi-infini qui engendre une ambiguïté sur la partie linéaire du thermogramme.

2.2.2 Sondes thermiques

Les sondes thermiques sont des extensions du fil chaud. Elles se présentent sous la forme d'éléments compacts de géométrie cylindrique ou sphérique. Comme pour le fil chaud, il existe deux possibilités pour la mesure de la température, soit par un thermocouple indépendant de l'élément chauffant, soit par la mesure de la variation de résistance de l'élément chauffant lui-même. Dans le cas des sondes, cette dernière solution est plus facile à mettre en œuvre que pour le fil car la résistance est beaucoup plus grande et donc plus facile à mesurer [101].

L'utilisation de ces sondes est très répandue dans le domaine du génie civil pour la caractérisation des sols in situ par exemple, ou dans l'agroalimentaire. Il existe des sondes cylindrique [105], sphérique et plane.

2.2.3 Méthode flash

Parmi les méthodes en régime instationnaire, la méthode impulsionnelle ou méthode flash, proposée par Parker *et al.* en 1961 [106], est une des plus répandues dans le détermination des propriétés thermophysiques des matériaux.

Cette méthode a été appliquée avec succès aux matériaux composites, aux matériaux poreux de faible porosité et assez lourds, comme des bétons cellulaires, et à des matériaux hétérogènes stratifiés [107]. La méthode a été adaptée aussi aux matériaux semi-transparents compacts, comme la silice ou le verre, donnant accès à une détermination directe de la diffusivité ou de la conductivité thermique.

Le principe de la méthode consiste à appliquer une perturbation thermique plus ou moins localisée dans le temps et dans l'espace (bref flux de chaleur fourni par un laser par exemple) sur la face avant d'une éprouvette cylindrique et à relever, sur la face arrière, l'évolution de température en fonction du temps. Un thermogramme du matériau est donc établi. La diffusivité du matériau est déterminée à partir de ce thermogramme.

En pratique, il est difficile de créer des conditions expérimentales idéales, en particulier en ce qui concerne les fuites thermiques et l'impulsion.

2.3 Méthodes appliquées aux aérogels de silice

Des méthodes en régime stationnaire et instationnaire ont été appliquées aux aérogels de silice. En régime stationnaire, seule la méthode de la plaque chaude gardée a été utilisée. La méthode la plus courante en régime instationnaire est celle du fil chaud. Récemment d'autres méthodes instationnaires ont été testées : des méthodes fluxmétriques ou à sonde thermique.

2.3.1 Application de la méthode de la plaque chaude gardée

Les premiers chercheurs à s'être intéressés à une étude expérimentale des aérogels de silice viennent du "Physikalishes Institut der Universität" de Würzburg en Allemagne. Les premiers articles sont parus en 1986 [43]. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une plaque chaude gardée, appelée **LOLA**, qui sera améliorée au fil du temps. Ainsi, il y aura LOLA I, II et III. Le dernier dispositif le plus abouti date de 1989 [108].

La figure V.3 montre un schéma du dispositif expérimental spécialement conçu pour la caractérisation et l'optimisation des matériaux isolants et superisolants. Ce montage fonctionne en régime permanent à des températures moyennes comprises entre -200°C et 800°C et à des pressions de gaz entre 10^{-5} mbar et 10^{3} mbar. Des pressions externes peuvent être exercées sur les échantillons jusqu'à 4 bar. Les échantillons sont cylindriques de 200 mm de diamètre et de 1 à 28 mm d'épaisseur. Des échantillons monolithiques et granulaires peuvent être utilisés.

1 Chambre sous vide
a. Partie haute
b. Partie centrale
c. Partie basse
2 Plaque chaude
avec deux anneaux de garde
3 Plaque froide haute
4 Plaque froide basse
5 Echantillon testé
6 Puits de chaleur
7 Garde cylindrique
(contrôle de la température)
8 Isolation haute température
9 Support en céramique
10 Piston
11 Plateau
12 Evacuation pour les pompes
13 Petite évacuation
14 Jauge d'épaisseur
15 Tuyaux avec circulation de fluide

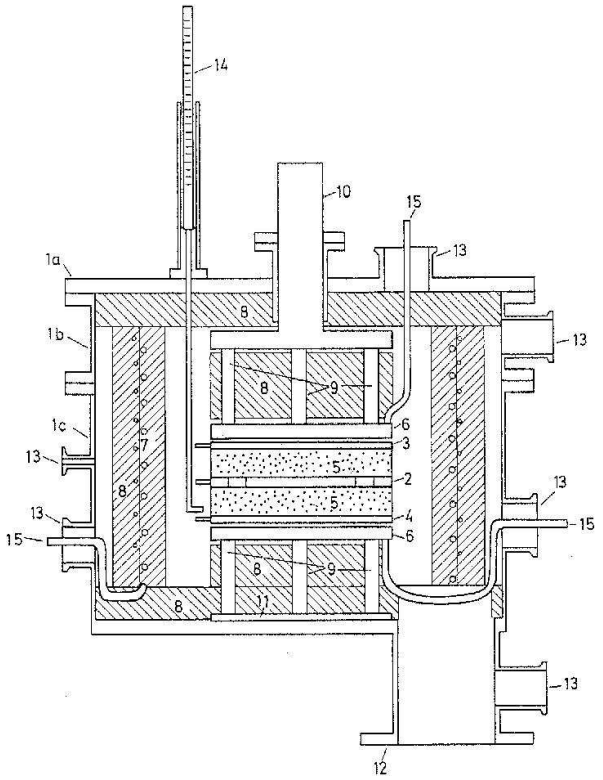


FIG. V.3 – Schéma du dispositif expérimental LOLA III d'après [108]

La méthode de la plaque chaude gardée a été améliorée par des chercheurs du "Lawrence Berkeley National Laboratory" (LBNL) de l'université de Californie aux Etats-Unis. En 1995, ils proposent un appareillage à film chaud mince, appelé **VICTOR** [109, 110]. Le film en or qui remplace la plaque chaude est très mince pour que les pertes latérales du réchauffeur soit assez réduites et pour éliminer le besoin d'une garde.

Le dispositif expérimental représenté sur la figure V.4 est placé dans une enceinte à vide où les pressions peuvent aller de 1 à 10^3 mbar. Les températures moyennes vont de 0 à 100°C. Les échantillons testés sont de forme rectangulaire de 250 mm de côté et de 11 à 13 mm d'épaisseur. Seuls des échantillons monolithiques ont été testés.

Avec ce dispositif expérimental, le résultat de la mesure donne la conductivité thermique totale apparente, incluant les contributions de la conduction solide et gazeuse, mais aussi le rayonnement. L'énergie de transfert due à la conduction du gaz peut être déterminée à partir d'expériences à très basse pression. La conduction dans le solide et le rayonnement sont indépendants de la pression du gaz. La contribution de la conduction du gaz à pression atmosphérique peut être obtenue en soustrayant le résultat à basse pression du résultat à pression atmosphérique :

$$k_{total_{apparent}} = k_{solide} + k_{gaz} + k_{rayonnement} \text{ (pression atmosphérique)}, \quad (V.2)$$

$$k_{vide_{apparent}} = k_{solide} + k_{rayonnement} \text{ (faible pression)}. \quad (V.3)$$

Il faut ensuite trouver un moyen de séparer les contributions de la conduction du solide et du rayonnement, ce qui n'est pas facile pour un matériau semi-transparent comme l'aérogel de silice. Nous verrons par la suite qu'il est possible de calculer une

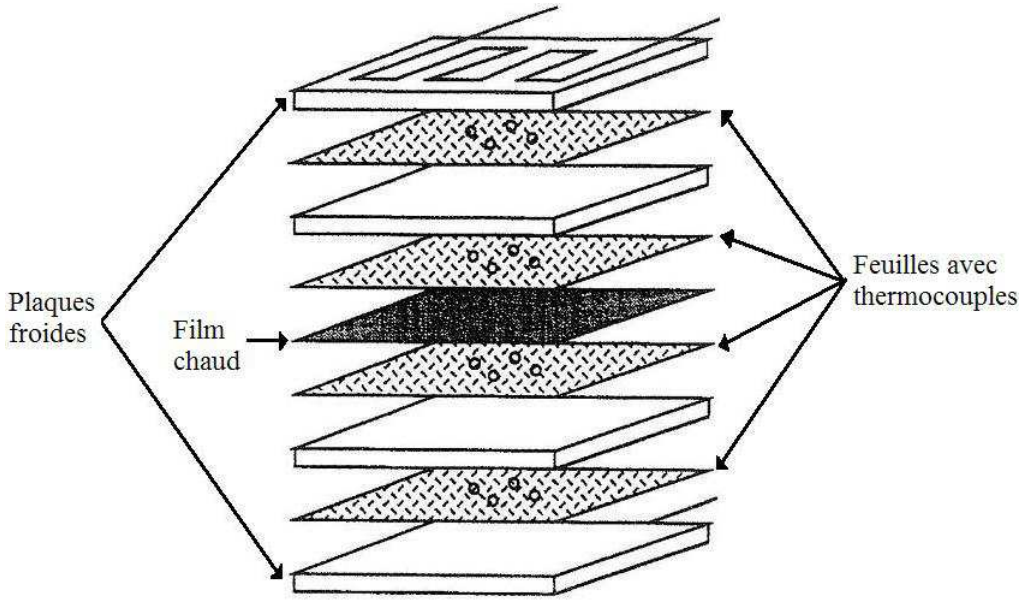


Fig. V.4 – Schéma du dispositif expérimental VICTOR d'après [110]

conductivité radiative à partir de la méthode Rosseland en posant certaines hypothèses.

Il est important de noter que la taille des échantillons monolithiques étudiés sur ces deux appareils est extraordinairement grande. Fabriquer des aérogels de silice monolithique de cette taille sans défaut et sans fissure est très difficile.

2.3.2 Application de la méthode du fil chaud

Cette méthode est la plus simple à utiliser en régime instationnaire et donc la plus appliquée aux aérogels de silice. Typiquement, trois laboratoires ont travaillé avec cette technique pour mesurer la conductivité thermique des aérogels de silice :

- "Physikalishes Institut der Universität" de Würzburg en Allemagne [47, 48, 111],
- "Lawrence Berkeley National Laboratory" de Berkeley aux Etats-Unis [112, 113],
- "Centre d'Energétique, Ecole des mines de Paris" de Sophia Antipolis en France [95, 114].

En 1991, Lu *et al.* [47] ont tout d'abord travaillé sur des aérogels monolithiques. Un fil de platine a été placé au centre d'un cylindre de verre où la préparation sol-gel a été versée. L'ensemble a été séché dans un autoclave de telle manière que le fil de platine soit rigidement connecté à l'aérogel avec un bon contact thermique. Les échantillons mesurés sont donc de forme cylindrique de 25 mm de diamètre et 80 mm de hauteur.

La technique du fil chaud en platine a été utilisée sur des poudres d'aérogels de manière plus classique en l'encastrant entre deux blocs de matériaux [48].

Avec cette technique, la conductivité apparente de l'aérogel est mesurée en prenant en compte la contribution du rayonnement. Ebert *et al.* [111] étudient l'influence du transport radiatif sur les mesures faites au fil chaud. Ils en concluent l'importance de la connaissance des propriétés optiques pour déterminer si l'échantillon est bien semi-transparent, et la difficulté d'analyser l'augmentation de la température en fonction du temps.

En 1994, Zeng et al. [112] utilisent aussi un fil chaud de platine pour mesurer la conductivité thermique d'aérogels de silice monolithiques. Les échantillons sont deux blocs de 100×50×15 mm^3. Pour s'affranchir de la conductivité gazeuse, l'ensemble est placé dans une enceinte à vide. Pour minimiser la composante radiative, les aérogels sont opacifiés avec de la poudre de carbone.

Au Centre d'Energétique de Sophia Antipolis en France, les mesures sont effectuées sur un appareil mis au point par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), appelé Ct-mètre, et basé sur le principe du fil chaud. Des lits d'aérogels granulaires ont été étudiés [95], ainsi que des blocs de taille 100×60×10 mm^3 [114].

2.3.3 Application d'autres méthodes

Récemment d'autres méthodes de mesure ont été testées sur des aérogels de silice monolithiques (130×130×10 mm^3). Rigacci *et al.* [115] ont comparé trois méthodes :
- la méthode du fil chaud avec le Ct-mètre du CSTB,
- la méthode d'une sonde thermique appelée "hot band" en régime instationnaire,
- la méthode fluxmétrique en régime stationnaire.

Une étude de reproductibilité sur ces trois méthodes a montré que les résultats sont très proches et que ces appareils de mesure peuvent être considérés comme équivalents.

D'autres mesures ont été faites sur des aérogels monolithiques cylindriques (45 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur), à l'aide d'une autre sonde thermique plane appelée "hot disk" [92].

2.4 Choix de la méthode

Les techniques les plus employées actuellement sont :
- la plaque chaude gardée en regime stationnaire,
- la méthode du fil chaud en régime instationnaire,
- la méthode flash en régime instationnaire.

Concernant la dernière, elle a été très peu utilisée pour mesurer la conductivité des aérogels de silice car elle est très difficile à mettre en œuvre surtout au niveau de la maîtrise des pertes de chaleur autour de l'échantillon.

Le choix final de la méthode est lié à de nombreux paramètres :
- incertitude de mesure requise,
- répétabilité nécessaire,
- dimensions possibles des échantillons,
- conditions dans lesquelles les mesures sont effectuées (humide ou sèche, à pression atmosphérique ou sous vide),
- temps acceptable pour l'exécution de la mesure,
- coût acceptable pour chaque mesure.

Parmi ces paramètres, l'incertitude de mesure est très importante. Seule la plaque chaude gardée permet d'avoir de faibles incertitudes. L'appareillage doit nous permettre d'étudier des matériaux monolithiques et granulaires, de la pression atmosphérique au vide secondaire. Concernant le temps d'exécution des mesures, ce paramètre n'apparaît pas comme une contrainte initiale.

En conclusion, il semble que la méthode de la plaque chaude gardée en régime stationnaire soit la mieux adaptée à nos attentes. Toutefois, nous allons plutôt opter pour une amélioration de cette technique en utilisant un film chaud, mince et gardé. Donc nous reprenons la méthode proposée par le LBNL (VICTOR) mais en ajoutant en plus une zone de garde sur le film pour avoir une double protection contre les pertes de chaleur latérales, première source d'erreurs de cette méthode.

3 Dispositif expérimental du film chaud, mince et gardé

Le principe de la méthode de la plaque chaude gardée a été expliqué à la section 2.1. Le dispositif expérimental adopté est directement basé sur le même principe et la même méthode de mesure et de calcul de la conductivité thermique de l'échantillon.

Nous allons décrire en détail chaque composante du dispositif en insistant sur l'appareillage utilisé. Puis nous reviendrons sur le calcul important des incertitudes de mesures. Nous détaillerons ensuite les caractéristiques des échantillons étudiés. Enfin, nous modéliserons un cas extrême de mesure avec le logiciel FEMLAB pour valider la faisabilité de l'expérience.

3.1 Instrumentation

La cellule centrale schématisée sur la figure V.1 est placée sur un portique, lui-même disposé dans une cloche à vide (cf. Fig. V.5).

3.1.1 Eléments principaux de la cellule centrale

Le **film mince** de 0.185 mm d'épaisseur est solidaire du portique (cf. Fig. V.6). Il est constitué de plusieurs couches. La première couche possède deux résistances filaires en constantan gravées sur un support en kapton. La résistance centrale a pour diamètre 55 mm et constitue la zone de mesure. La résistance périphérique est l'anneau de garde de 70 mm de diamètre externe. Les résistances ont été optimisées pour qu'elles puissent recouvrir un maximum de surface de la manière la plus homogène possible. Les deux autres couches sont constituées de trois thermocouples de type T (cuivre-constantan) gravés sur un support en kapton. Un thermocouple central donne T_{chaud}, un thermocouple intermédiaire entre la zone centrale et la zone de garde mesure T_{garde}, et un thermocouple sur le partie externe de l'anneau de garde permet de vérifier l'ordre de grandeur des pertes de chaleur vers l'environnement (cf.Fig. V.7). La température centrale ne doit pas excéder 70°C.

Les deux résistances sont alimentées par une alimentation électrique symétrique et stabilisée. La mesure de l'intensité est effectuée par deux ampèremètres de précision en série sur le circuit électrique. La tension aux bornes des résistances est relevée et enregistrée par une centrale d'acquisition.

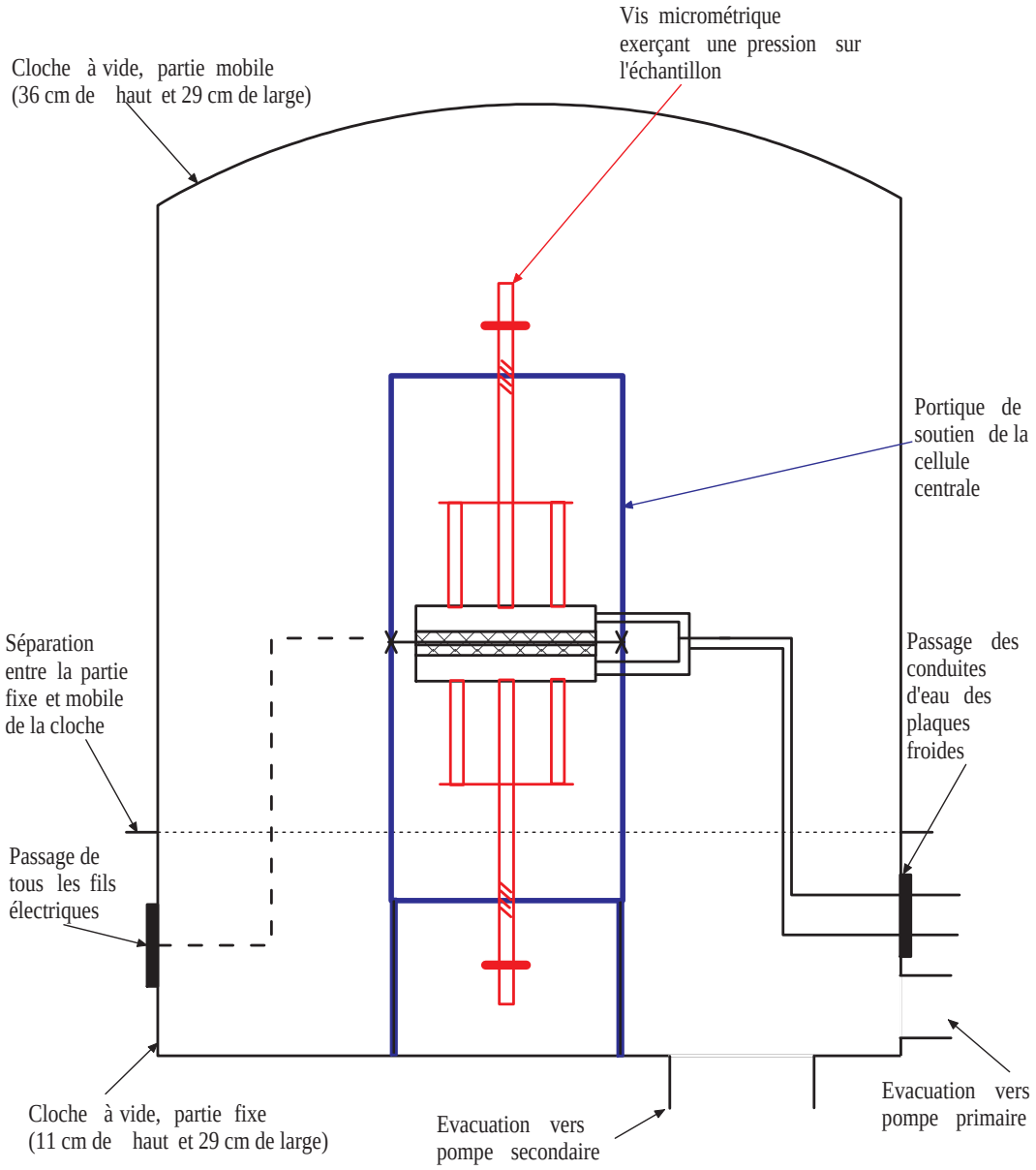


FIG. V.5 – Dispositif expérimental du film chaud, mince et gardé

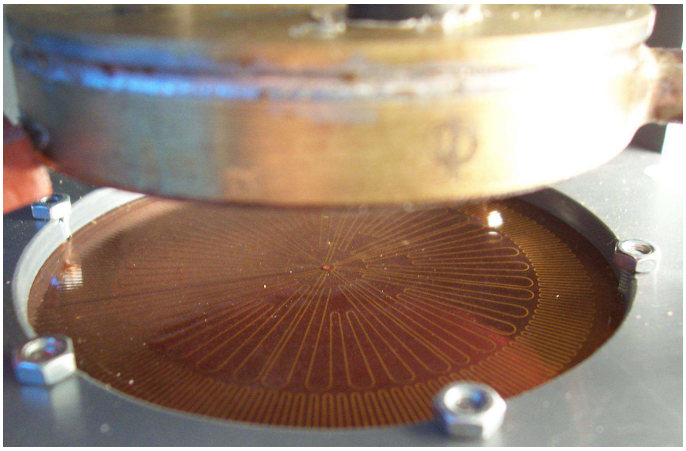


Fig. V.6 – Photographie du film chaud, mince et gardé fixé sur le portique

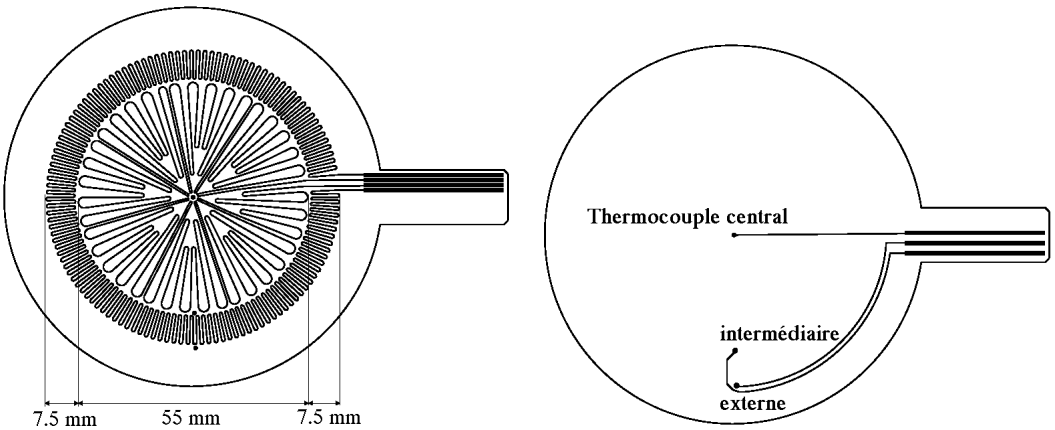


Fig. V.7 – Schéma de la couche des deux résistances et de la couche des thermocouples du film chaud

Les deux **plaques froides** ont été fabriquées à partir de cylindres en laiton, matériau conducteur (k_{laiton}=111 W.m^{-1}.K^{-1}), de 70 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur. Ces cylindres ont été évidés pour permettre la circulation d'un fluide et rendre la plaque la plus homogène en température possible (cf. Fig. V.8). Ils sont ensuite fermés à l'aide d'un couvercle, en laiton également, de 70 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, les deux parties étant soudées entre elles.

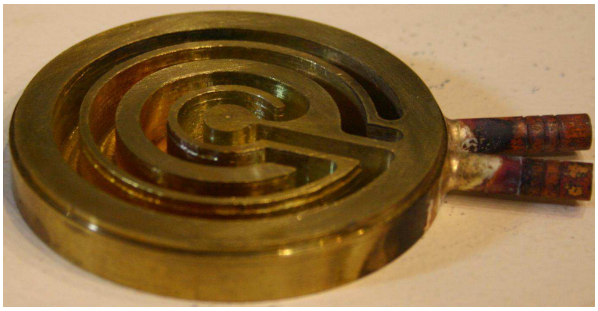


Fig. V.8 – Photographie de la plaque froide en laiton évidée

Le fluide dans les plaques froides est de l'eau maintenue à une température de consigne par un cryothermostat (entre 0 et 20 °C). Sur la face en contact avec l'échantillon est ensuite collé un thermocouple central gravé sur une feuille de kapton et mesurant T_{froid} (cf. Fig. V.9). L'homogénéité de la température à la surface des plaques en contact avec l'échantillon a été vérifiée à l'aide d'une caméra thermique infrarouge.

Les plaques froides sont ensuite fixées sur le portique à l'aide de plots isolants en PVC pour éviter de perturber la température de la plaque froide. L'ensemble, plaque et plots, est soutenu par une équerre, elle-même reliée à une vis micrométrique qui permet de monter ou de descendre la plaque froide de manière précise.

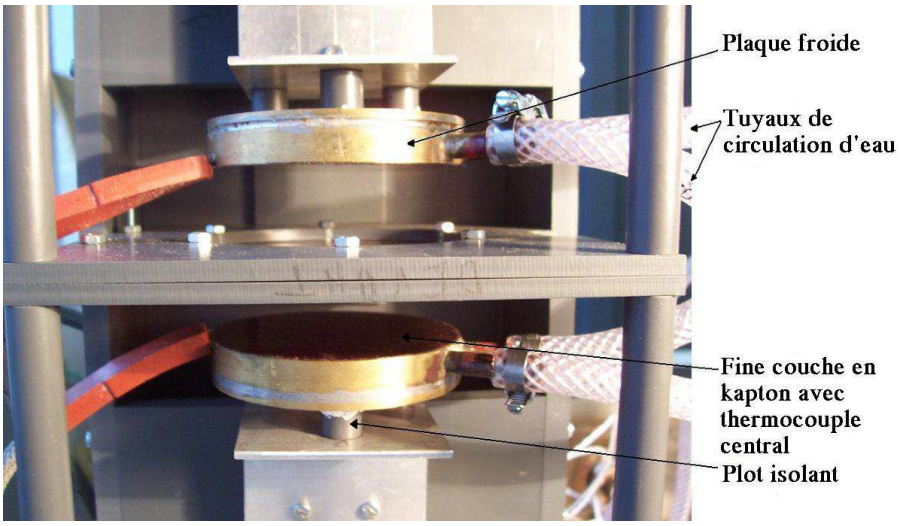


Fig. V.9 – Photographie des plaques froides fixées sur le portique

La mesure des températures se fait grâce à des **thermocouples de type T**, cuivre-constantan (alliage de cuivre et de nickel) dont la plage de températures varie de -200°C à 350°C. Nous travaillerons dans une plage de températures comprises entre 0 et 100°C, plage qui correspond à l'environnement humain. Nous avons déjà cité les trois thermocouples sur le film chaud et les deux thermocouples sur les plaques froides. Nous avons aussi placé deux autres thermocouples dans la cloche pour mesurer la température de l'environnement en partie haute et en partie basse afin de vérifier son homogénéité.

Tous les thermocouples ont été au préalable étalonnés avec toute la chaîne de mesure dans la plage des températures à laquelle ils seront utilisés.

Les thermocouples sont reliés à une carte d'acquisition, elle-même reliée à une centrale d'acquisition (HP Agilent 34970A). La centrale permet une acquisition des tensions au cours du temps aux bornes des thermocouples, transforme les tensions en températures en fonction des coefficients de l'étalonnage et est reliée à un ordinateur pour l'enregistrement.

3.1.2 Eléments secondaires

Avec notre dispositif, il est possible d'étudier la conductivité thermique de matériaux en fonction de la pression du gaz. Comme le montre la figure V.5, le portique avec la cellule centrale est placé dans une cloche à vide.

Le vide primaire est atteint grâce à une **pompe à palettes** qui fonctionne de 10^{-2} à 10^{3} mbar. La rotation du système à palettes dans une enceinte cylindrique déplace le gaz. Ce dernier pénètre d'abord dans une chambre qui se dilate. La rotation entraîne successivement l'isolement de ce volume et ensuite sa compression vers la sortie.

Pour atteindre le vide secondaire (jusqu'à 10^{-5} mbar environ), nous avons recours à une **pompe à diffusion d'huile**. Cette pompe est intercalée entre l'enceinte à vider et la pompe primaire. Cette dernière est indispensable car la pompe à diffusion d'huile ne peut pas fonctionner à une pression supérieure à quelques millibars. La figure V.10 montre son fonctionnement. L'huile est portée à ébullition par le système de chauffage. Les vapeurs émises sont canalisées vers l'éjecteur supérieur. Celui-ci réexpédie le jet vers le bas à grande vitesse en formant une nappe conique qui entraîne les molécules rencontrées sur son passage. Elle atteint ensuite la paroi refroidie par une canalisation d'eau où elle se condense pour retourner vers le chauffage. Les gaz emportés par ce phénomène sont récupérés par la pompe primaire de même que les vapeurs les plus volatiles de l'huile qui sont envoyées par l'éjecteur inférieur.

La mesure de la pression du gaz en vide primaire se fait par un **manomètre à thermocouple**. Son principe de fonctionnement est essentiellement fondé sur la variation de conductivité thermique des gaz. Les deux fils d'un thermocouple, soudés entre eux en un point, sont placés dans un tube contenant un filament chauffant traversé par un courant d'intensité constante. Entre les deux fils du thermocouple, on obtient une tension qui varie avec la pression.

Nous utilisons ensuite une **jauge à ionisation Bayard-Alpert** pour mesurer les pressions dans le vide secondaire. De constitution identique à un tube triode, elle comporte un filament, une grille et un collecteur. Le filament incandescent émet des électrons qui sont attirés par la grille (qui est positive par rapport au filament). La plupart des électrons la traverse et un certain nombre d'entre eux ionise par chocs

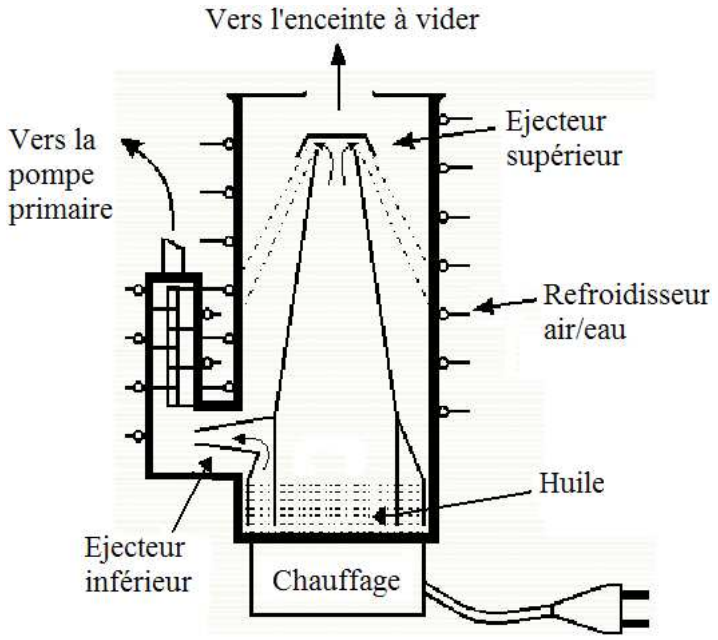


Fig. V.10 – Schéma de fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile

avec les molécules de gaz résiduelles dans l'espace grille-collecteur. Les ions positifs ainsi créés sont captés par le collecteur qui est polarisé négativement ; on obtient ainsi un courant dont l'intensité est proportionnelle au nombre de molécules ionisées, donc à la pression. La mesure de la pression se déduit donc de celle de l'intensité du courant produit, que l'on peut amplifier.

Il est aussi possible d'exercer une force externe sur l'échantillon à étudier. Deux **vis micrométriques** permettent de mettre en contact les plaques froides avec les échantillons et de serrer l'ensemble. La force exercée sur l'échantillon est mesurée par l'intermédiaire de deux **jauges extensométriques** collées sur les équerres en aluminium soutenant les plaques froides (cf. Fig. V.11). L'utilisation de jauges extensométriques permet la mesure des déformations sur la surface de l'équerre. La jauge à éléments résistifs est constituée d'un fil, généralement en constantan collé en spires rapprochées sur un support mince (résine synthétique) et terminé par des connexions électriques. Collé sur une surface, le fil constituant la jauge subit les mêmes déformations que celle-ci. La variation de résistance du fil est proportionnelle à la déformation. Afin de mesurer ces variations de résistance, un montage électrique appelé pont de Wheatstone est réalisé. A partir de la déformation de la pièce, la force appliquée est calculée à l'aide de la loi de Hooke liant la déformation à la force par l'intermédiaire du module de Young.

Enfin la cloche à vide est placée dans une **enceinte climatisée** qui permet de réguler la température de l'environnement afin de ne pas perturber l'installation du régime stationnaire pendant l'expérimentation.

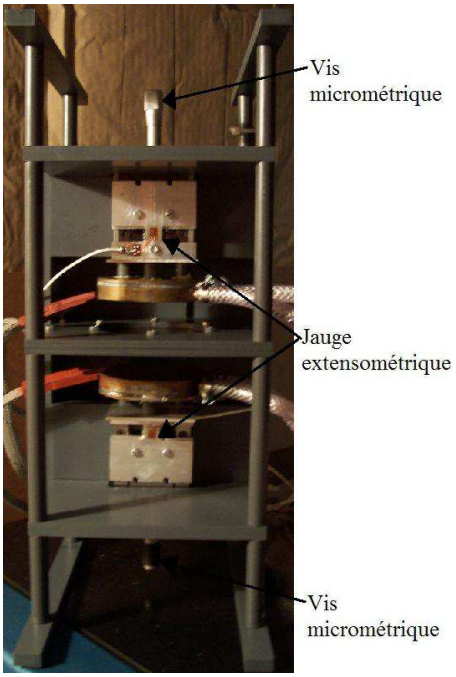


FIG. V.11 – Portique avec les vis micrométriques et les jauges extensométriques

3.2 Protocole expérimental

Toutes les températures et les tensions sont enregistrées sur un ordinateur avec un cycle de 60 s. Lorsque toutes les températures et puissances sont fixées de manière à avoir T_{chaud}=T_{garde}, nous laissons alors le régime stationnaire pendant au moins deux heures. Les températures moyennes varient entre 25 et 45°C. Nous faisons ensuite un lissage des courbes de toutes les valeurs de températures relevées sur cette période grâce à un filtre numérique. Le signal relevé est bruité à cause de la régulation de l'enceinte climatique mais les valeurs des températures sont toujours dans l'incertitude de la mesure (cf. Fig. V.12 et paragraphe suivant sur les incertitudes). Les valeurs ainsi obtenues nous servent alors à calculer la conductivité thermique de l'échantillon selon l'équation V.1.

3.3 Incertitudes de mesure

Nous allons considérer deux types d'incertitudes : celles qui proviennent directement de la mesure des grandeurs nécessaires au calcul de la conductivité thermique et celles liées au dispositif expérimental lui-même.

3.3.1 Incertitudes liées à la mesure

Ces incertitudes sont facilement quantifiables. A partir de l'équation V.1, l'erreur relative commise sur la conductivité thermique équivalente peut s'écrire [116] :

$$\frac{\Delta k}{|k|} = \frac{\Delta q}{|q|} + \frac{\Delta e}{|e|} + \frac{\Delta(T_{chaud} - T_{froid})}{|T_{chaud} - T_{froid}|} + \frac{\Delta s}{|s|}. \tag{V.4}$$

Le symbole Δ signifie l'erreur absolue. Nous allons expliciter chaque terme.

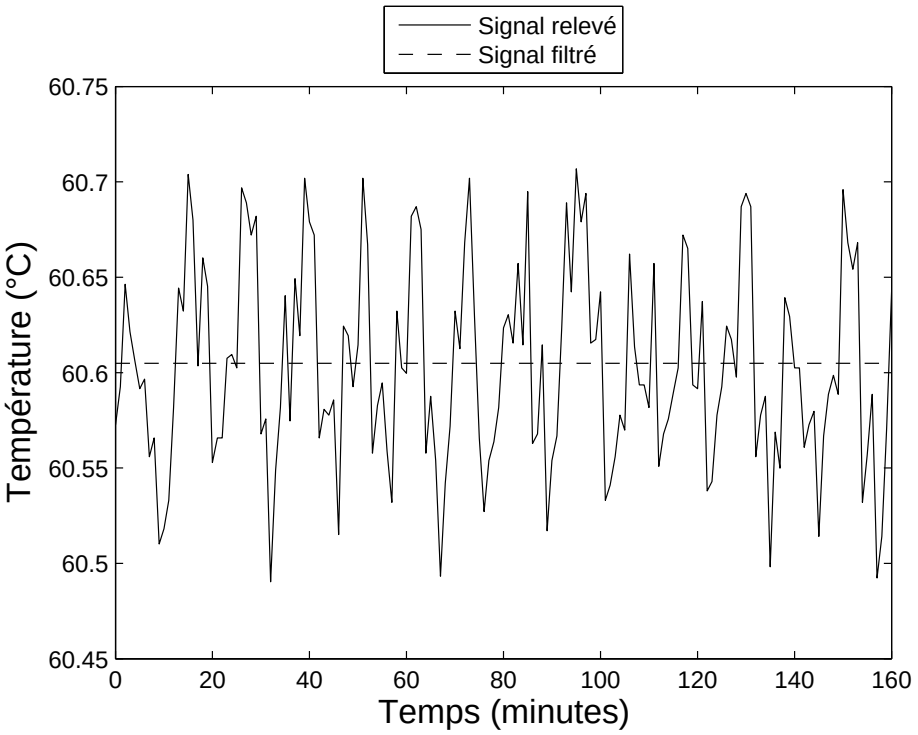


FIG. V.12 – Exemple d'un relevé de la température chaude sur le film mince en fonction du temps et résultat après lissage par un filtre numérique

Puissance électrique :

La puissance électrique ou le flux thermique à travers l'échantillon est, par hypothèse, la moitié de la puissance totale délivrée par le film mince car tout le dispositif est symétrique. En mesurant la tension U et l'intensité I appliquées à la résistance centrale, nous avons alors le flux de chaleur :

$$2\ q = U \times I \Rightarrow \frac{\Delta q}{|q|} = \frac{\Delta U}{|U|} + \frac{\Delta I}{|I|}. \tag{V.5}$$

D'après l'appareillage que nous utilisons pour mesurer la tension et l'intensité, nous avons $\Delta U = \ \pm 0.01\ V$ et $\Delta I = \pm 0.5\ mA$.

Epaisseur :

Pour mesurer l'épaisseur des échantillons, nous utilisons un pied à coulisse digital et $\Delta e = \ \pm 0.1\ mm$.

Température :

Les thermocouples après étalonnage ont une erreur absolue de $\Delta T = \ \pm 0.3\ ^{\circ}C$. Or, nous avons :

$$\frac{\Delta(T_{chaud} - T_{froid})}{|T_{chaud} - T_{froid}|} = \frac{2 \times \Delta T}{|T_{chaud} - T_{froid}|}. \tag{V.6}$$

Donc, $\Delta(T_{chaud} - T_{froid}) = \ \pm 0.6\ ^{\circ}C$.

Surface :
La zone centrale de mesure est un disque de rayon r. Nous avons alors :

$$s = \pi r^2 \Rightarrow \frac{\Delta s}{|s|} = \frac{2 \times \Delta r}{|r|}. \tag{V.7}$$

Comme $\Delta r = \pm 0.1\ mm$ alors $\Delta s = \pm 0.2\ mm$.

3.3.2 Incertitudes liées au dispositif

D'autres incertitudes liées au dispositif existent mais sont difficiles à quantifier. Une liste de ces erreurs a déjà été donnée à la section 2.1 lors de la description de la méthode de la plaque chaude gardée.

Concernant les pertes latérales de chaleur, nous avons essayé de les limiter en utilisant un film chaud, mince et gardé. La résistance de contact entre l'échantillon et les plaques est aussi difficile à apprécier et peut être liée à un défaut de parallélisme entre les surfaces ou à un défaut de planéité des échantillons. La symétrie parfaite de la cellule centrale est également difficile à maîtriser.

3.4 Caractérisation structurelle des échantillons

Plusieurs échantillons ont été testés avec le dispositif expérimental décrit précédemment. Tout d'abord un matériau test est étudié pour nous permettre de valider le montage expérimental. Puis nous testerons des aérogels de silice monolithiques et granulaires pour essayer de rapprocher les résultats expérimentaux avec notre travail numérique présenté dans les deux précédents chapitres.

3.4.1 Matériau ABS test

Nous avons choisi comme matériau test un thermoplastique industriel amorphe de couleur blanchâtre relativement dur dénommé polyacrylonitrile-butadienne-styrene (ABS). Les échantillons ont une forme cylindrique. Le fournisseur garantit un diamètre de 70 mm de diamètre et une épaisseur de 6±0.6 mm (cf. Fig. V.13). Il donne aussi une conductivité thermique égale à 0.17 W.m^{-1}.K^{-1} à 23°C.

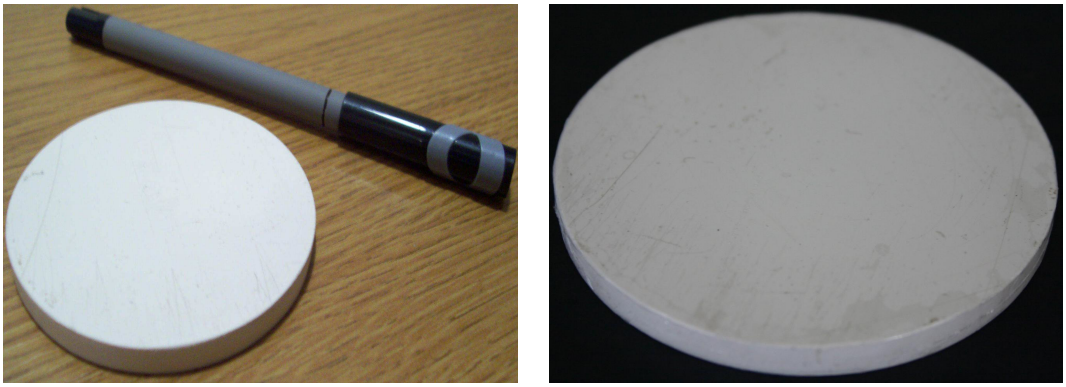


Fig. V.13 – Photographies du matériau ABS test, recouvert d'un film plastique sur celle de droite

Ce matériau nous servira dans un premier temps à valider le dispositif expérimental. Puis nous étudierons l'influence d'un film plastique sur la conductivité thermique de l'échantillon lorsque les deux surfaces du matériau sont recouvertes (cf. Fig. V.13). Le même film plastique nous servira par la suite pour confiner les échantillons granulaires dans des enveloppes de maintien.

3.4.2 Aérogels de silice monolithiques

Nous avons fabriqué les aérogels de silice monolithiques en collaboration avec Florence Despetis, au Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux de Montpellier. La fabrication de ces échantillons a entraîné la contrainte de la taille. Le dispositif de séchage supercritique a un diamètre maximal utile de 80 mm. C'est pourquoi un diamètre de 70 mm a été choisi comme diamètre de référence de tout notre dispositif expérimental.

Nous voulions aussi souligner la difficulté de fabriquer des échantillons monolithiques avec un volume de gel important. En effet, si la production de cylindres de faible diamètre est aisée, lorsque les volumes de gel sont plus importants, le séchage engendre très souvent des fissurations. Ces matériaux ont de faibles modules élastiques, la fissuration peut être évitée si le squelette de silice arrive à résister aux contraintes engendrées par la diffusion du fluide à l'intérieur des pores. De plus, la manipulation des gels peut aussi être problématique puisqu'elle peut aussi être à l'origine d'une fragilisation du squelette solide. Les défauts initiés dans le gel se propagent ensuite lors du séchage.

Les photographies de la figure V.14 montrent un aérogel sain et un aérogel fissuré avec une tâche de recondensation.

Fig. V.14 – Echantillons monolithiques d'aérogel de silice sain (à gauche) et fissuré (à droite)

Synthèse :

Nous avons choisi comme précurseur organométallique le TetraMethoOxySilane (TMOS). Son alcool associé est le méthanol mais pour des raisons de sécurité (toxi-

cité), l'éthanol est utilisé. Le protocole expérimental consiste à mélanger le TMOS et l'éthanol environ 15 minutes à température ambiante puis à ajouter très lentement la solution d'hydrolyse contenant le catalyseur choisi. Dans notre cas, nous choisissons l'ammoniaque comme catalyseur pour obtenir des gels basiques.

Le mélange gélifiant est ensuite introduit dans des récipients aux dimensions choisies pour l'échantillon. Des cristallisoirs en pyrex puis deux plaques et une bague en pyrex ont été testés. Le gel est conservé dans des conditions ambiantes pendant quelques jours correspondant à la durée de vieillissement. Cette étape de vieillissement est très importante car elle confère au gel une meilleure rigidité et un très faible retrait (le gel se décolle légèrement des parois en séchant). Les gels sont ensuite séchés en autoclave sans démoulage préalable afin de limiter les manipulations. Les paramètres de séchage sont adaptés à la géométrie des gels. La vitesse de chauffe est de 0.2 à 0.4°C.min^{-1} jusqu'à 350°C. Le température est ensuite maintenue à 350°C pendant toute la dépressurisation. La montée et la descente en pression se font avec une vitesse de 0.1 à 0.3 bar.min^{-1}. La pression maximale est égale à 120 bar.

Les difficultés que nous avons rencontrées lors de la synthèse sont dues à la géométrie imposée aux échantillons : grande surface et faible épaisseur. Nous pouvons citer comme exemples :

- le stockage du gel pour le vieillissement : le gel ne doit pas sécher, ce qui impose la présence d'un petit excès d'alcool rajouté après gélification ; cette quantité d'alcool doit être faible sinon le gel a tendance à se dissoudre ;
- la mise en place dans l'autoclave : il faut veiller à limiter les manipulations et ne pas essayer de démouler le gel ;
- le séchage : il y a un risque de recondensation de l'alcool au-dessus du gel entraînant la destruction de la structure poreuse.

Caractéristiques :

Les échantillons sont des cylindres d'environ 72 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur. Ces échantillons ont un diamètre légèrement supérieur à celui du dispositif afin de se donner une marge d'erreur à cause du retrait pendant le séchage. Ils ont une masse volumique de 110 ± 4 kg.m^{-3}.

Nous ne connaissons que la masse volumique. D'autres caractéristiques auraient pu nous servir à approfondir l'analyse : la porosité, la surface spécifique, la dimension et la distribution des pores et la dimension fractale.

3.4.3 Aérogels de silice granulaires

Les aérogels granulaires ont été fournis par Cabot Corporation (cf. site web : http ://w1.cabot-corp.com/index.jsp). Trois échantillons différents ont été étudiés et ont pour taille moyenne : 1, 3 et 5 mm (cf. Fig. V.15).

Synthèse :

Les aérogels granulaires ont été fabriqués à partir d'une solution de silicate de soude pulvérisée avec une solution acide d'après le brevet [10].

Caractéristiques :

Nous avons obtenu les caractéristiques des trois échantillons à l'aide d'une technique d'adsorption-désorption d'azote d'après la méthode BET [12].

FIG. V.15 – Grains d'aérogel des trois différents échantillons étudiés : 1, 3 et 5 mm de diamètre

Un échantillon dans un tube à essai sous vide est refroidi à température cryogénique. Il est ensuite soumis à une série de pressions précisément contrôlées. Avec chaque augmentation de pression, le nombre de molécules d'azote adsorbées sur la surface augmente. La pression à laquelle l'équilibre est atteint est mesurée et il est alors possible de déterminer la quantité de gaz adsorbé.

Lorsque l'adsorption est en cours, l'épaisseur du film adsorbé augmente. Les plus petits pores à la surface sont rapidement remplis. Puis la surface libre est complètement recouverte. Enfin les plus gros pores sont remplis. La désorption commence alors. La pression est réduite ce qui entraîne la libération des molécules adsorbées. Comme pour le procédé d'adsorption, le changement de quantité de gaz sur la surface est quantifié. Les deux ensembles de données décrivent les isothermes d'adsorption et de désorption. Une analyse des isothermes donne de nombreuses informations caractéristiques de la surface de l'échantillon.

Le tableau V.1 résume les caractéristiques obtenues grâce à cette technique pour les trois types d'échantillons granulaires. Les trois échantillons présentent des porosités voisines de 90% avec des tailles de pores centrées sur 15 nm. Les surfaces spécifiques développées sont très élevées.

Taille moyenne des grains (mm)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	Porosité (%)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)
1	688	16.5	3.99	89.8	225
3	633	18.5	4.15	90.1	217
5	647	13	3.74	89	238

TAB. V.1 – Analyse texturale des échantillons granulaires par la technique d'adsorption-désorption d'azote (les résultats ont une incertitude de 4%)

Conditionnement :

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé entraîne une contrainte de mise en place d'échantillons granulaires. Nous avons choisi d'envelopper nos échantillons

dans des récipients fabriqués à l'aide d'une bague fine de PVC (diamètre intérieur = 70 mm) recouverte sur les deux surfaces en contact avec le film mince et la plaque froide par un film plastique étirable (épaisseur $\simeq$ 0.01mm). La figure V.16 montre les trois hauteurs choisies pour les bagues en PVC (6, 9 et 12 mm) pour un échantillon granulaire de 3 mm de diamètre. Pour chaque échantillon et pour chaque hauteur de bague, deux récipients identiques sont confectionnés contenant une masse identique de matériau.

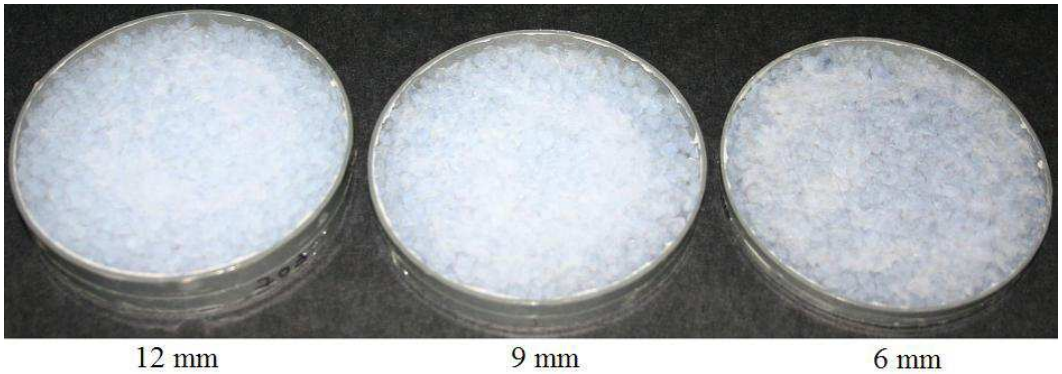


Fig. V.16 – Enveloppes cylindriques de 70 mm de diamètre et de 6, 9 et 12 mm de hauteur remplies d'aérogel de silice granulaire de 3 mm de diamètre

Le tableau V.2 donne la masse volumique apparente des empilements et la compacité (=1-porosité) des trois échantillons enveloppés dans les récipients.

Taille moyenne des grains (mm)	Masse volumique apparente de l'empilement ($kg.m^{-3}$)	Compacité (%)
1	118 ± 4	0.53
3	77 ± 3	0.36
5	45 ± 2	0.19

Tab. V.2 – Caractéristiques des empilements pour les trois échantillons de taille différente

Nous étudierons lors de l'analyse des résultats l'influence du film plastique étirable sur la conductivité thermique mesurée. Notons enfin que les bagues en PVC sont perforées en périphérie pour permettre l'évacuation de l'air à l'intérieur de l'enveloppe.

3.5 Modélisation du dispositif expérimental avec FEMLAB

Pour dimensionner le film mince chaud, nous avons modélisé la cellule centrale du montage expérimental avec le logiciel FEMLAB. Les résultats de cette modélisation nous ont permis de déterminer la puissance maximale des deux résistances du film mince, de dimensionner la zone de garde et de quantifier les pertes latérales maximum.

Pour cela, nous avons travaillé avec le cas extrême le plus défavorable :

$$\begin{aligned}
\Delta T &= T_{chaud} - T_{froid} = 90^{\circ}C, \\
T_{moyenne} &= \frac{T_{chaud} + T_{froid}}{2} = 50^{\circ}C, \\
&\Rightarrow T_{chaud} = 95^{\circ}C, \\
&\Rightarrow T_{froid} = 5^{\circ}C.
\end{aligned}$$

La géométrie étudiée est représentée sur la figure V.17. Le film mince a un diamètre de 90 mm pour permettre de le fixer sur le portique. Nous avons des conditions aux limites mixte - convection et rayonnement - avec l'environnement. Les caractéristiques de cette condition aux limites sont :

$$\begin{aligned}
T_{amb} &= T_{inf} = 22^{\circ}C, \\
h &= 5\ W.m^{-2}.K^{-1} \text{ (convection naturelle)}, \\
C &= \varepsilon \times 5.67 \times 10^{-8}\ W.m^{-2}.K^{-4} \ (\varepsilon\text{=émissivité}).
\end{aligned}$$

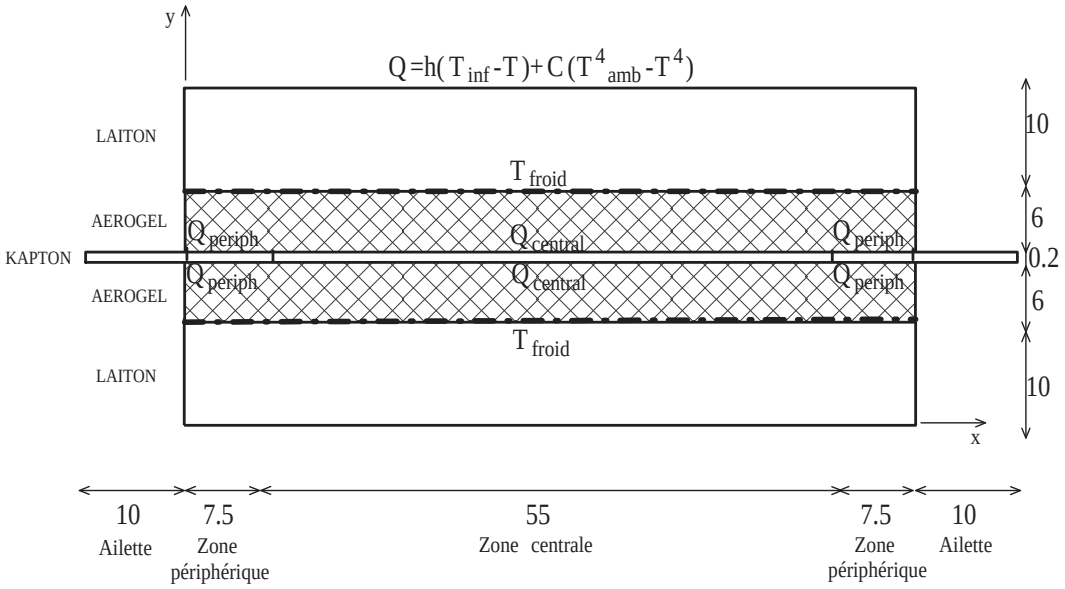


FIG. V.17 – Schéma de la cellule centrale du dispositif expérimental utilisée pour la modélisation sur FEMLAB

Le tableau V.3 donne toutes les propriétés physiques nécessaires à la modélisation du transfert thermique pour les trois matériaux utilisés. Certaines de ces propriétés sont difficiles à connaître. Pour le film mince, nous avons choisi de prendre les caractéristiques du kapton qui constitue la couche protectrice des résistances filiformes. Pour l'aérogel de silice, la capacité calorifique et l'émissivité sont celles de la silice SiO_2.

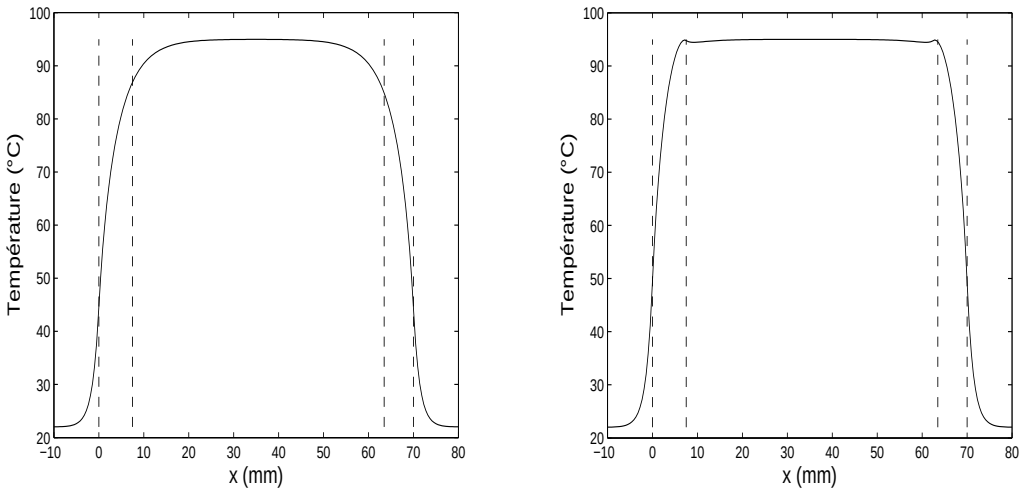
Par hypothèse, le flux dans la zone centrale est monodimensionnel. La densité de flux s'écrit donc :

$$Q_{central} = \frac{k_{aerogel}(T_{chaud} - T_{froid})}{e} = \frac{0.02 \times 90}{0.006} = 300\ W.m^{-2}. \qquad \text{(V.8)}$$

Matériau	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Emissivité
Aérogel de silice	0.02	150	750	0.93
Laiton	111	8500	370	0.10
Kapton	0.20	1419	1088	0.92

Tab. V.3 – Propriétés physiques des matériaux utilisés pour la modélisation du transfert thermique de la cellule centrale dans FEMLAB

Dans un premier temps, nous supposons que la densité de flux est la même sur tout le film mince ($Q_{central} = Q_{periph} = 300\ W.m^{-2}$). La figure V.18 montre une coupe horizontale au centre du film mince. Dans le cas où la densité de flux est la même partout, la zone de température constante et égale à T_{chaud} est restreinte. Il faut donc augmenter la densité de flux sur la zone périphérique pour réduire les pertes latérales vers l'environnement. L'autre profil de température de la figure V.18 représente le cas où $Q_{central} = 300\ W.m^{-2}$ et $Q_{periph} = 368\ W.m^{-2}$. Cette fois-ci, la température est constante le long de la zone centrale du film mince.



a) $Q_{central} = Q_{periph}$ b) $Q_{central} < Q_{periph}$

Fig. V.18 – Profils de température sur une coupe le long du film central avec a) la même densité de flux égale à 300 $W.m^{-2}$ et b) avec des densités différentes entre la zone centrale (300 $W.m^{-2}$) et périphérique (368 $W.m^{-2}$)

Le champ des températures associé au cas où les densités centrale et périphérique sont différentes est représenté sur la figure V.19. Les isothermes de la zone centrale sont bien parallèles.

Dans le cas le plus défavorable où la densité de flux centrale et l'écart entre les températures chaude et froide sont maximum, les pertes latérales entre la zone centrale et la zone périphérique au niveau de l'échantillon atteignent 18 $W.m^{-2}$ au total, ce qui correspond à 6% de la densité centrale totale (300 $W.m^{-2}$).

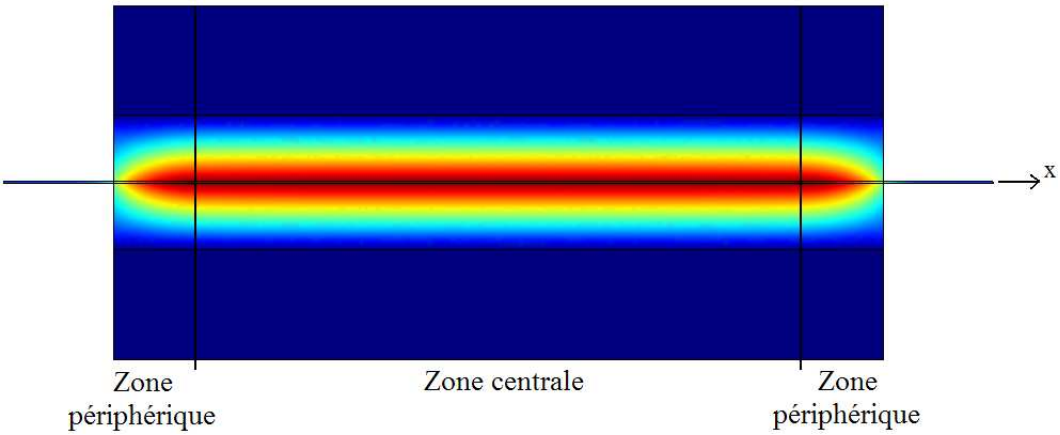


FIG. V.19 – Champ des températures de la cellule centrale modélisée avec FEMLAB pour $Q_{central} = 300\ W.m^{-2}$ et $Q_{periph} = 368\ W.m^{-2}$

4 Analyse des résultats expérimentaux

Dans cette section, nous allons analyser les résultats obtenus avec le dispositif du film chaud, mince et gardé, en terme de conductivité thermique. Nous appellerons "conductivité thermique apparente" (k_{app}) la conductivité brute donnée directement par l'expérimentation comprenant les trois types de transferts thermiques et "conductivité thermique équivalente" (k_{eq}) la conductivité ne tenant compte que de la conduction dans la phase solide et gazeuse pour être en accord avec les précédents résultats numériques.

4.1 Matériau ABS test

4.1.1 Résultats à pression atmosphérique

Les résultats sont donnés dans le tableau V.4. Nous pouvons donc conclure de ce test que la conductivité thermique mesurée est en bon accord avec la donnée du fournisseur.

	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Résultat expérimental	**0.18 ± 0.02**
Donnée fournisseur	0.17

TAB. V.4 – Résultats pour le matériau ABS à pression atmosphérique

4.1.2 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air

Le matériau ABS a été testé sous vide. Les résultats sont donnés sur la figure V.20. Les valeurs des conductivités thermiques apparentes restent constantes jusqu'à environ 10 mbar, puis diminuent fortement avec la pression de l'air bien que le matériau étudié soit peu poreux.

Nous pouvons souligner ici l'importance du dégazage des surfaces pour des matériaux de type plastique. Lorsque le vide est de plus en plus poussé, ce sont d'abord les molécules de gaz contenues dans le volume de l'enceinte qui sont évacuées. Puis c'est au tour des molécules émises par toutes les surfaces qui "voient" le vide : la surface des parois et de l'instrumentation sous vide désorbe ou dégaze.

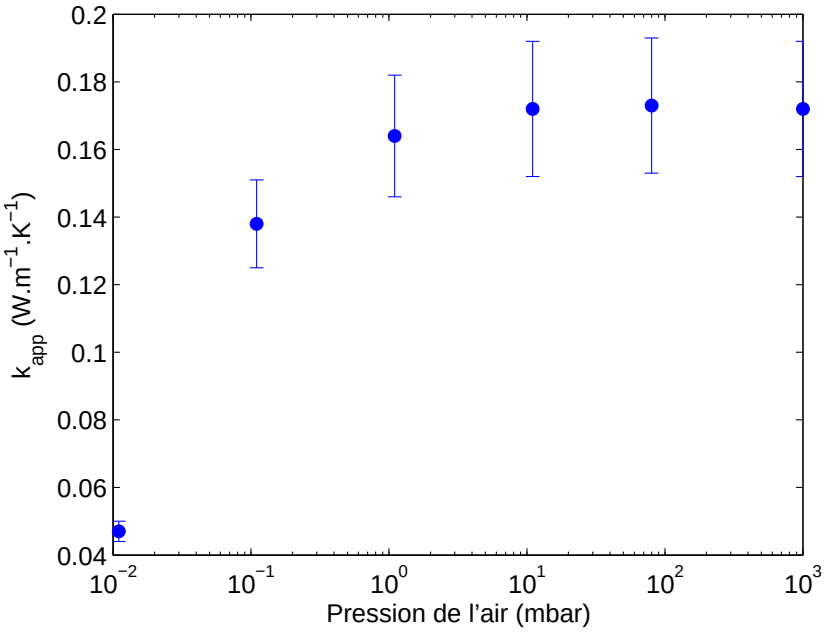


FIG. V.20 – Conductivité thermique apparente en fonction de la pression de l'air pour le matériau ABS

4.1.3 Matériau ABS avec film plastique

A pression atmosphérique, le matériau ABS recouvert d'un film plastique sur les deux surfaces en contact avec la plaque froide et le film chaud a une conductivité thermique apparente égale à 0.156±0.016 W.m^{-1}.K^{-1}. Le film plastique influence donc légèrement la mesure et nous allons quantifier la résistance thermique du film pour ensuite proposer une méthode de correction sur les mesures obtenues pour les grains d'aérogel.

Nous appelons R_{tot} la résistance thermique du matériau ABS avec le film plastique, R_{ABS} la résistance thermique du matériau ABS sans le film plastique et R_{film} la résistance thermique du film plastique seul. Les résistances thermiques du film et du matériau ABS sont en série. Nous pouvons donc écrire :

$$R_{tot} = R_{film} + R_{ABS} + R_{film} \Rightarrow R_{film} = \frac{R_{tot} - R_{ABS}}{2}. \tag{V.9}$$

En calculant R_{tot} et R_{ABS}, nous trouvons la résistance thermique du film seul :

$$\begin{aligned} R_{tot} &= \frac{e_{tot}}{k_{app_{tot}}\ s} = \frac{0.00585}{0.156 \times 0.00238} = 15.78\ K.W^{-1}, \\ R_{ABS} &= \frac{e_{ABS}}{k_{app_{ABS}}\ s} = \frac{0.00583}{0.178 \times 0.00238} = 13.79\ K.W^{-1}, \\ &\Rightarrow\ R_{film} = \frac{15.78 - 13.79}{2} = 1\ K.W^{-1}, \end{aligned}$$

où s est la surface de la zone centrale de mesure et où e_{tot}, $k_{app_{tot}}$, e_{ABS} et $k_{app_{ABS}}$ sont mesurées.

Soit R_{gran} la résistance d'un échantillon d'aérogel de silice granulaire enveloppé dans un récipient recouvert de deux films plastiques sur chaque surface. Les résistances en série nous permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} R_{gran} &= R_{tot} - 2\ R_{film}, \\ \frac{e_{gran}}{k_{app_{gran}}\ s} &= \frac{e_{tot}}{k_{app_{tot}}\ s} - 2\ R_{film}. \end{aligned} \tag{V.10}$$

A partir de cette équation, nous obtenons la correction à apporter à la mesure de la conductivité thermique apparente :

$$\begin{aligned} k_{app_{gran}} &= \frac{e_{gran}}{\frac{e_{tot}}{k_{app_{tot}}} - 2\ R_{film}\ s}, \\ k_{app_{gran}} &= \frac{e_{tot} - 2\ e_{film}}{\frac{e_{tot}}{k_{app_{tot}}} - 2\ R_{film}\ s}, \end{aligned} \tag{V.11}$$

avec $e_{film} = 0.01\ mm$. Cette correction faite aux mesures des aérogels granulaires est très faible. Elle ne représente que 1 à 2% de la mesure. L'ajout d'un film plastique pour maintenir les aérogels granulaires dans le dispositif expérimental a donc peu d'influence sur la mesure de la conductivité thermique apparente.

4.2 Aérogels de silice monolithiques

Nous avons réussi à synthétiser deux jeux d'aérogel de silice monolithique : une paire (appelée échantillons 1) est saine et l'autre est légèrement fissurée (échantillons 2).

4.2.1 Résultats à pression atmosphérique

Le tableau V.5 résume les résultats à pression atmosphérique.

Bien que les deux paires d'échantillons soient issues de la même synthèse, leur séchage et leur manipulation peuvent engendrer des défauts visibles à l'œil nu, comme des incurvations de surface ou des fissurations. Dans le cas des échantillons 1, l'incurvation des surfaces est importante. Dans le montage expérimental, ce défaut de planéité induit des résistances de contact entre chaque surface dues aux couches d'air piégées. La valeur de la conductivité thermique apparente est alors significativement augmentée. Les échantillons 2 présentent moins de défaut de planéité, mais sont tout de même fissurés.

	Conductivité thermique apparente ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Echantillon 1	**0.031 ± 0.002**
Echantillon 2	**0.020 ± 0.001**
Air libre à 315K	0.0275

Tab. V.5 – Résultats pour les aérogels de silice monolithiques à pression atmosphérique

Pour s'affranchir de certains de ces défauts, nous envisageons d'améliorer la technique de synthèse. Par exemple, nous pourrions ajouter une plaque sur les moules pour aplanir les surfaces de l'aérogel.

Composante radiative :

La conductivité radiative peut être quantifiée grâce à la formule suivante présentée au chapitre III :

$$k'_r = \frac{16\ n^2\ \sigma\ T_r^3}{3\ \rho_{app}\ \frac{K_{sol}}{\rho_{sol}}}. \tag{V.12}$$

En faisant l'hypothèse d'une température radiative de 300K et d'un coefficient d'extinction spécifique égal à 22.7 $m^2.kg^{-1}$ à cette température [47], alors l'application numérique de l'équation V.12 nous avait donné :

$$k'_r = 0.3597 \times \rho_{app}^{-1}. \tag{V.13}$$

Nous pouvons appliquer la formule V.13 à nos mesures qui ont été effectuées à une température radiative d'environ 315K. Il faut tout de même souligner que nous utilisons l'approximation de Rosseland qui est valable pour des milieux optiquement épais alors que ce n'est pas le cas pour les aérogels de silice semi-transparents testés.

Le tableau V.6 résume les différentes conductivités thermiques des échantillons 1 et 2 à pression atmosphérique. Nous rappelons que la masse volumique apparente de nos échantillons monolithiques est égale à 110 ± 4 $kg.m^{-3}$.

	Echantillons 1	Echantillons 2
k_{app} mesurée ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.031 ± 0.002	0.020 ± 0.001
k'_r calculée avec l'équation V.13 ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.003	0.003
k_{eq} (conduction solide et gazeuse) ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0.028 ± 0.002	0.017 ± 0.001

Tab. V.6 – Différentes conductivités thermiques pour nos échantillons d'aérogel de silice monolithique

Comparaison avec la modélisation numérique :

La modélisation numérique présentée au chapitre III propose des résultats de conductivité thermique équivalente en fonction de la masse volumique. Sur la figure V.21, nous présentons une comparaison entre les résultats de notre modèle numérique, du modèle analytique de la littérature (cf. Section 2.1 du Chapitre III), de valeurs expérimentales publiées dans [35], ainsi que de nos valeurs expérimentales.

Nos valeurs sont légèrement supérieures aux résultats expérimentaux de la littérature. Nous pouvons expliquer ces différences par les défauts de nos échantillons. Dans le cas des échantillons 2, la valeur mesurée est en bon accord avec notre modèle numérique.

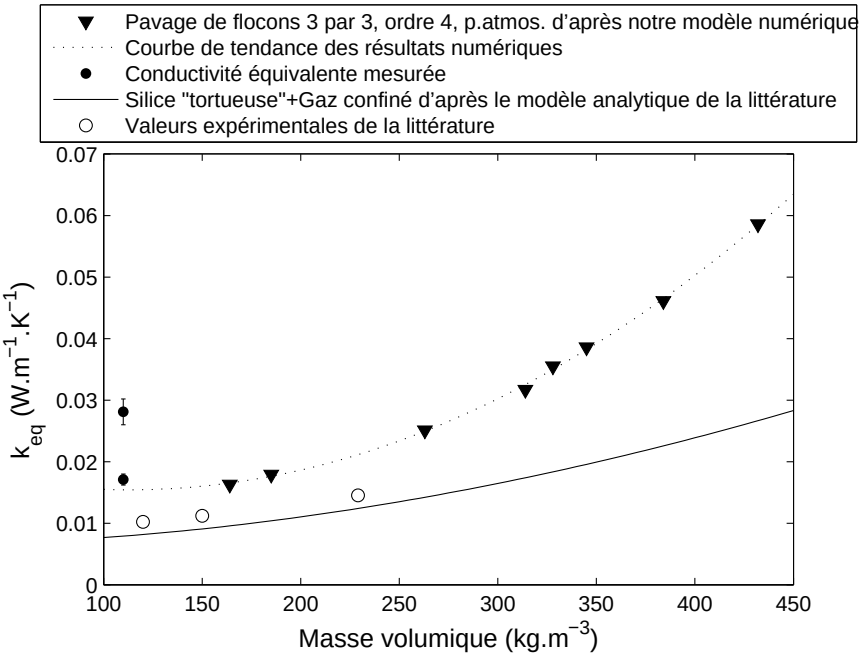


FIG. V.21 – Comparaison des résultats entre les résultats de notre modèle numérique, du modèle analytique de la littérature et nos valeurs expérimentales pour des aérogels de silice monolithiques **à pression atmosphérique**

Nous comptons par la suite tester d'autres aérogels monolithiques avec différentes masses volumiques pour continuer la comparaison faite à partir de la figure V.21. Les difficultés rencontrées lors de la synthèse de ces échantillons ne nous ont pas permis encore d'approfondir cette voie.

4.2.2 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air

Nous n'avons testé que la paire d'échantillons 1 en fonction de la pression de l'air suite à un incident technique ayant détérioré les échantillons 2. La figure V.22 montre les résultats pour les conductivités thermiques apparentes mesurées et pour les conductivités thermiques équivalentes (sans rayonnement). La conductivité thermique diminue rapidement dès que la pression de l'air diminue. Sous vide, elle atteint presque un tiers de sa valeur à pression atmosphérique.

Le tableau V.7 dresse un bilan sur les différentes conductivités thermiques. La part de la conductivité gazeuse est la plus élevée, ce qui confirme l'intérêt d'utiliser ces matériaux sous vide. La part du rayonnement reste faible par rapport aux deux autres en travaillant à des températures ambiantes.

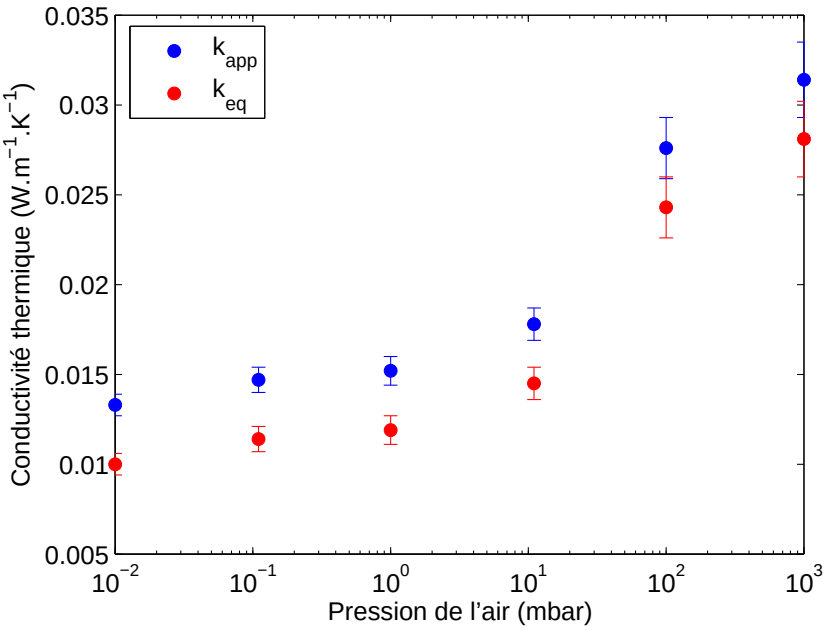


FIG. V.22 – Conductivités thermiques apparente mesurée et équivalente en fonction de la pression de l'air pour les échantillons 1

k_{app} pression atmosphérique	0.031 ± 0.002 W.m^{-1}.K^{-1}
k_{app} à 10^{-2} mbar	0.013 ± 0.001 W.m^{-1}.K^{-1}
Conductivité radiative (cf. éq. V.13)	**0.003 W.m^{-1}.K^{-1}**
k_{eq} pression atmosphérique	0.028 ± 0.002 W.m^{-1}.K^{-1}
k_{eq} à 10^{-2} mbar = **Conductivité solide**	**0.010 ± 0.001 W.m^{-1}.K^{-1}**
Conductivité gazeuse	**0.018 ± 0.003 W.m^{-1}.K^{-1}**

TAB. V.7 – Bilan sur les mesures faites à pression atmosphérique et à 10^{-2} mbar pour les échantillons 1

La figure V.23 donne des valeurs expérimentales issues de la littérature. Une comparaison quantitative n'est pas possible car les échantillons testés sont différents : masse volumique, opacification et force exercée. Cependant, il est intéressant de noter que nous retrouvons les mêmes tendances que pour nos valeurs.

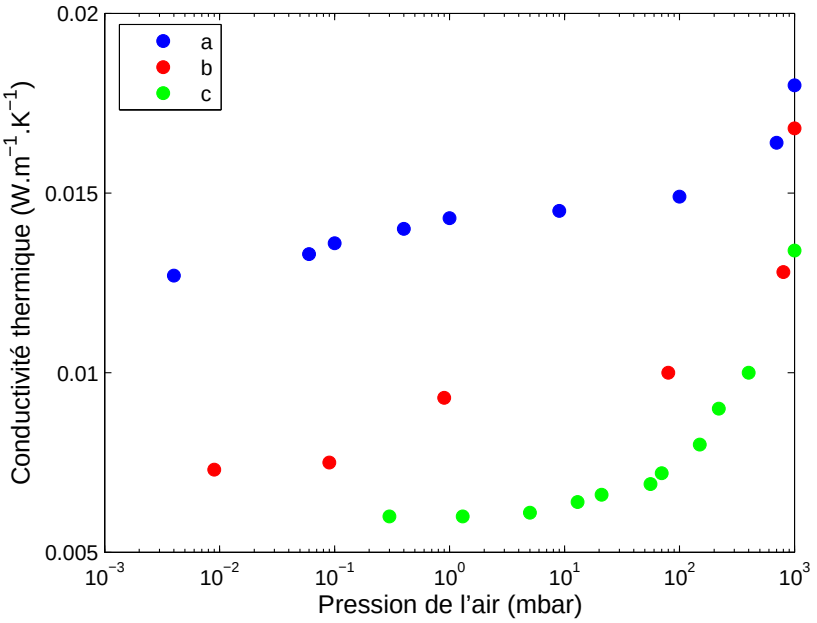


FIG. V.23 – Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air pour a) un aérogel de silice monolithique de 270 kg.m^{-3}, de 11 mm d'épaisseur et pour une pression externe de 1 bar d'après [43], b) un échantillon monolithique de 170 kg.m^{-3} d'après [92] et c) un échantillon monolithique opacifié de 120 kg.m^{-3} d'après [94]

4.3 Aérogels de silice granulaires

Les valeurs expérimentales présentées tiennent déjà compte de la correction liée au film plastique du récipient.

4.3.1 Résultats à pression atmosphérique sans force externe

La figure V.24 montre les valeurs de conductivités thermiques apparentes mesurées pour différentes épaisseurs de récipient et différentes tailles de grains. Chaque jeu d'échantillons a été testé deux fois pour vérifier la reproductibilité des mesures.

Pour une taille de grains, l'épaisseur de l'échantillon ne semble pas influencer la conductivité thermique apparente, aux erreurs de mesure près. Les pertes latérales dues à une forte épaisseur ne sont donc pas très importantes. Seuls les résultats pour un échantillon de diamètre moyen de grains égal à 5 mm et une épaisseur de 6 mm ne sont pas alignés avec les autres résultats du même diamètre. En effet, ces échantillons ne possèdent qu'une seule couche de grains de 5 mm en moyenne et ne peuvent remplir que partiellement le récipient. Les résultats de ces échantillons sont donc peu fiables.

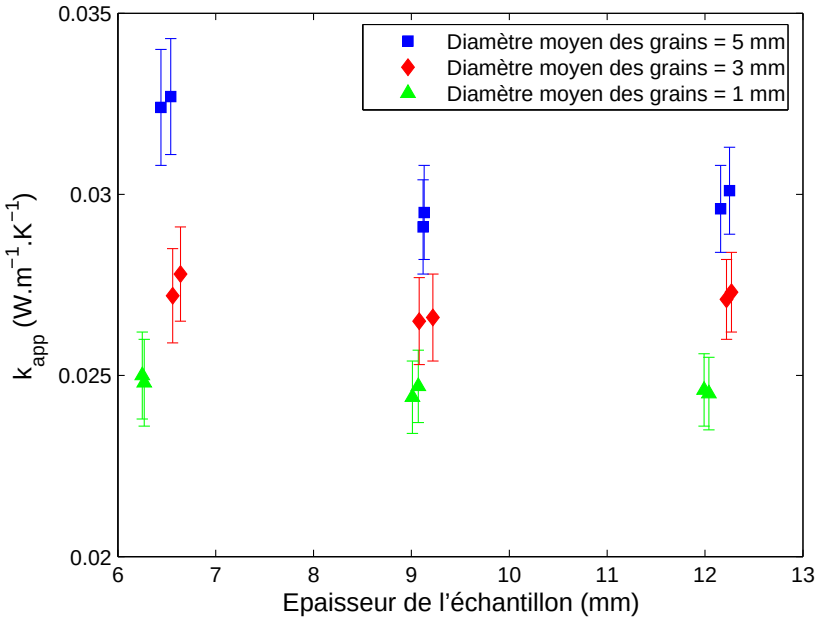


FIG. V.24 – Conductivité thermique apparente mesurée pour nos échantillons granulaires de différentes épaisseurs

Pour voir l'influence de la taille des grains, nous avons fait une moyenne sur toutes les valeurs mesurées pour un même diamètre de grains. Pour les échantillons de 5 mm de diamètre, les enveloppes de 6 mm de hauteur n'ont pas été prises en compte. Nous avons reporté ces valeurs sur la figure V.25. Plus la taille des grains diminue et plus la conductivité thermique apparente diminue. En réduisant la taille des grains, la compacité de l'empilement s'accroît (cf. Tab. V.2) et donc la porosité intergranulaire diminue.

L'analyse de ces résultats n'est pas aisée puisque les échantillons que nous testons ne sont pas issus de la même fabrication. Nous pouvons tout de même souligner qu'en diminuant la taille des grains dans un même volume, de l'air intergranulaire avec une conductivité thermique égale à 0.0275 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à la température moyenne de mesure (315K) est remplacé par des grains d'aérogel. La conductivité thermique des grains est donc plus faible que celle de l'air intergranulaire.

Cette tendance est en bon accord avec des résultats déjà publiés [92, 93]. La figure V.26 représente les mesures effectuées par Bisson *et al.* [92] par la méthode du fil chaud. Les échantillons testés sont des xérogels d'environ 150 $kg.m^{-3}$. Ils sont constitués d'un mélange de grains de différentes tailles.

Nous devons être prudents sur la comparaison quantitave de ces résultats avec les nôtres car nous ne testons pas les mêmes échantillons. Cependant, nous pouvons noter que les valeurs de conductivité thermique obtenues par Bisson *et al.* sont légèrement inférieures aux nôtres, leurs échantillons ayant une masse volumique inférieure.

Comme le montre Bisson *et al.* [92], il serait désormais intéressant de tester des empilements où des grains de différentes tailles seraient mélangés pour diminuer la conductivité gazeuse dans les zones intergranulaires.

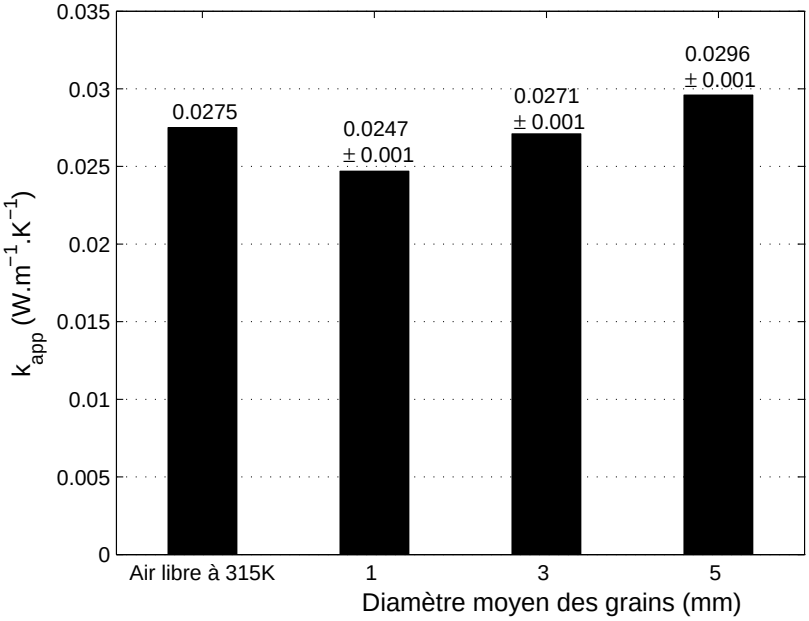


FIG. V.25 – Conductivité thermique apparente mesurée pour nos échantillons granulaires en fonction de la taille moyenne des grains

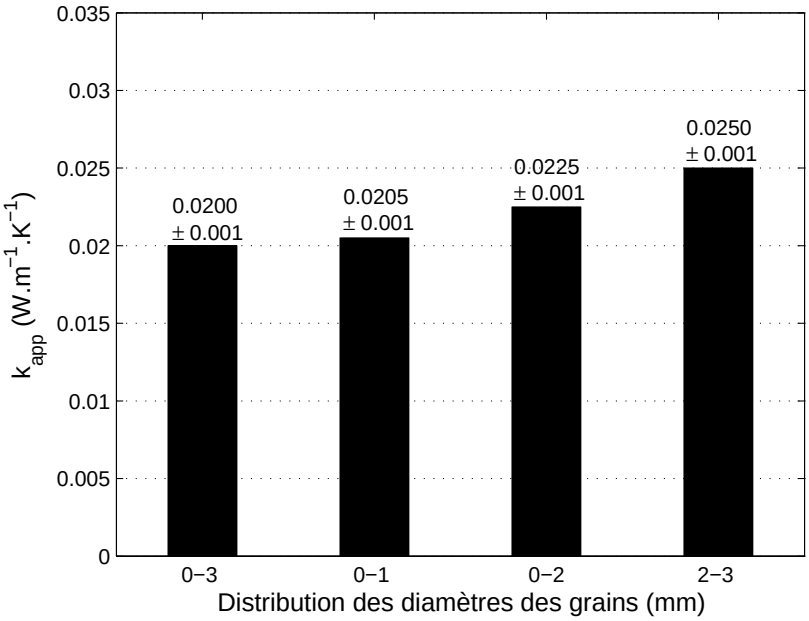


FIG. V.26 – Conductivité thermique apparente mesurée à l'aide d'un fil chaud pour des aérogels de silice granulaires, d'après [92]

4.3.2 Résultats à pression atmosphérique avec force externe

Nous avons choisi de faire les tests sur un jeu d'échantillons granulaires de 3 mm de diamètre et dont les enveloppes de maintien ont une hauteur de 9 mm. Nous avons effectué les mesures pour des pressions croissantes puis décroissantes. La figure V.27 fait la synthèse des résultats.

Plus la force exercée sur l'échantillon est grande et plus la conductivité thermique apparente diminue. Lors de la mise en compression, les grains se réarrangent entre eux et le volume d'air intergranulaire diminue. Par conséquent, la conduction à travers la phase gazeuse diminue. Nous retrouvons donc la même tendance que lorsque la taille des grains de l'empilement diminue.

Lorsque les grains sont décomprimés, nous observons une faible hystérésis due au réarrangement des grains. A l'issue de l'expérience, nous constatons que les grains testés ont gardé leur aspect initial ; la force exercée ne les a pas écrasés.

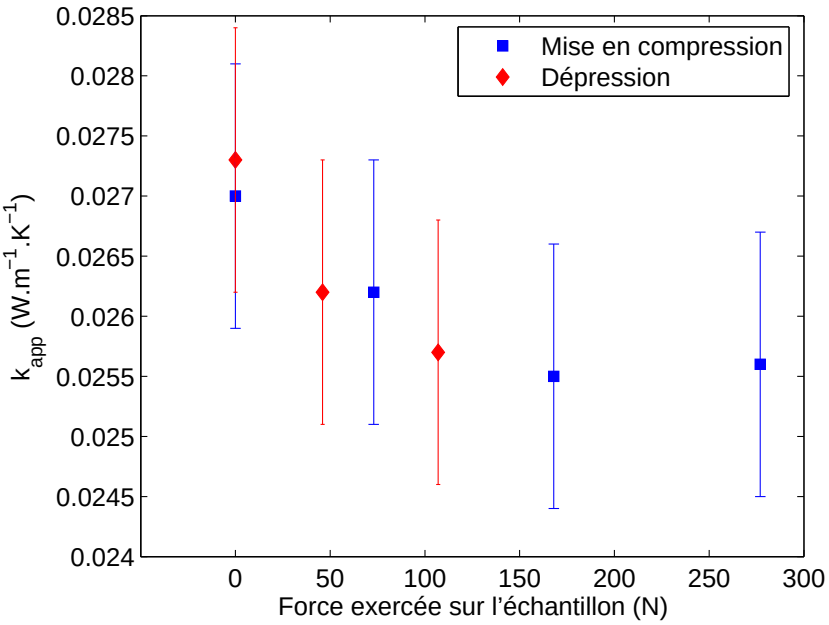


FIG. V.27 – Conductivité thermique apparente mesurée pour une paire d'échantillons granulaires de 3 mm de diamètre et 9 mm de hauteur, en fonction de la force totale exercée

Comparaison avec la modélisation numérique :

Dans notre modèle numérique présenté au chapitre IV, nous avions regardé l'influence de la force exercée sur la conductivité thermique équivalente. Notons que l'étude numérique a été faite avec les valeurs de la force exercée sur un seul contact alors que les valeurs de forces présentées dans ce chapitre sont celles appliquées à toute la surface de l'échantillon.

Avec le modèle numérique, nous avions trouvé des tendances inverses à celles observées expérimentalement. Quand la force augmente, la conductivité thermique augmente (cf. Fig. IV.29).

Il est intéressant de rappeler les différences fondamentales qui existent entre l'expérimentation tridimensionnelle et la modélisation numérique bidimensionnelle. Dans le cas expérimental, la mise en compression a pour conséquence de diminuer le volume total de l'empilement (diminution de 13% dans le cas de la force maximale). Cette diminution n'est due qu'à l'évacuation de l'air intergranulaire. Concernant notre modèle, la démarche est différente : le volume total reste constant et seuls quelques pixels représentant l'air sont remplacés par des pixels de matière solide affectés de la conductivité thermique de contact. Plus la force appliquée est grande, plus la zone de contact s'agrandit.

Bien que le paramètre étudié (force externe) soit le même, les études numérique et expérimentale sont trop différentes pour que nous puissions faire une comparaison directe. Les analyses réalisées sont néanmoins chacune justifiées.

4.3.3 Conductivité thermique en fonction de la pression de l'air sans force externe

Nous allons étudier l'influence de la pression de l'air dans les échantillons granulaires. Nous avons choisi de travailler avec les enveloppes de 9 mm de hauteur pour les trois diamètres de grains. La figure V.28 montre les résultats pour nos trois échantillons testés et un échantillon constitué d'un mélange de grains entre 1 et 2 mm de diamètre d'après [45].

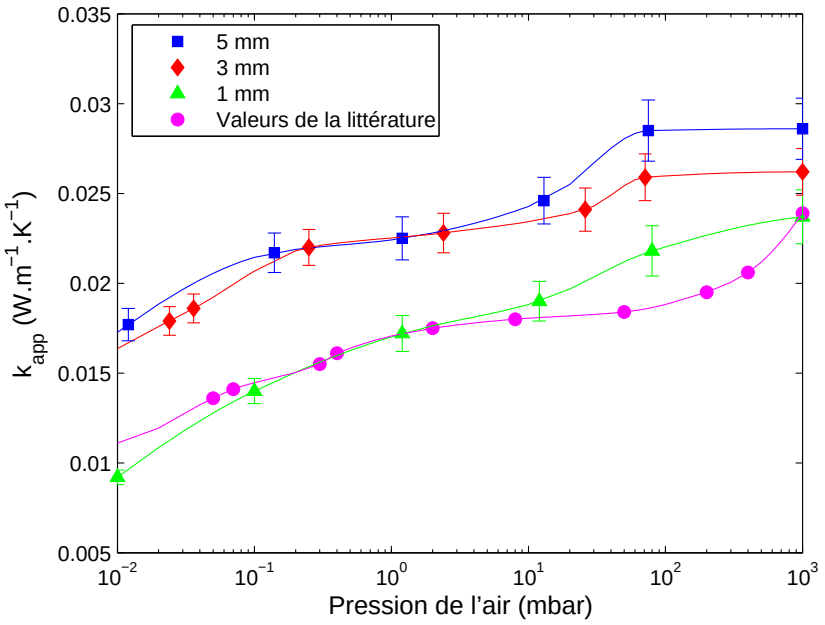


FIG. V.28 – Conductivité thermique apparente mesurée en fonction de la pression de l'air pour nos échantillons granulaires en fonction du diamètre moyen des grains et pour un échantillon de 24 mm d'épaisseur, constitué d'un mélange de grains entre 1 et 2 mm de diamètre, et avec une pression externe de 0.1 bar d'après [45]

De manière générale, nous observons que la conductivité thermique apparente diminue lorsque la pression de l'air diminue. Cette tendance est plus marquée pour

un échantillon dont les grains ont un diamètre de 1 mm. Dans ce cas, la conductivité thermique a diminué de plus de moitié.

La courbe expérimentale de Fricke *et al.* [45] présente deux paliers distincts. Ils interprètent cette évolution de la façon suivante :

- le premier saut entre 0.01 et 0.5 mbar correspond au remplissage des pores intergranulaires ;
- puis le second saut commence à 50 mbar et correspond au remplissage des pores contenus dans les grains.

Nous retrouvons cette tendance, particulièrement pour les grains de diamètre égal à 3 et 5 mm.

Le tableau V.8 résume les résultats donnant la conductivité thermique apparente avec les trois composantes de transfert de chaleur à pression atmosphérique et avec seulement les deux composantes restantes à 10^{-2} mbar. La différence entre les deux conductivités thermiques donne la part de la conduction gazeuse.

Au vue des résultats, il semble que la composante gazeuse est importante dans le transfert de chaleur. Elle atteint presque les deux tiers de la conductivité thermique totale à pression atmosphérique pour les grains de 1 mm de diamètre.

	Diamètre des grains		
	1 mm	3 mm	5 mm
k_{app} pression atmosphérique	0.024 ± 0.001	0.026 ± 0.001	0.029 ± 0.002
k_{app} à 10^{-2} mbar	0.009 ± 0.001	0.018 ± 0.001	0.018 ± 0.001
Conductivité gazeuse	0.015 ± 0.002	0.008 ± 0.002	0.011 ± 0.003

Tab. V.8 – Bilan sur les mesures faites à pression atmosphérique et à 10^{-2} mbar pour les échantillons de 9 mm d'épaisseur (les valeurs sont exprimées en $W.m^{-1}.K^{-1}$)

5 Conclusion

Une caractérisation expérimentale a été proposée dans ce chapitre pour des aérogels de silice sous forme monolithique et granulaire. Après avoir comparé les méthodes expérimentales existantes, nous avons opté pour une méthode en régime stationnaire avec un film chaud, mince et gardé. Celle-ci permet à la fois de réduire au maximum les pertes latérales dues à des échantillons très isolants et d'obtenir des valeurs d'incertitude assez faibles.

Dans un premier temps, nous avons choisi de valider notre montage avec un matériau dont la conductivité était connue au préalable (matériau ABS). Nous avons ensuite testé des aérogels monolithiques synthétisés avec la collaboration de Florence Despetis au laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux de Montpellier, ainsi que des aérogels granulaires fournis par Cabot Corporation.

Plusieurs paramètres ont été testés sur la conductivité apparente de ces matériaux :

- la pression du gaz pour les échantillons monolithiques,

– l'épaisseur des enveloppes de maintien, l'influence du film plastique, la taille des grains, la force exercée et la pression du gaz pour les échantillons granulaires.

Concernant les aérogels monolithiques, une étude particulière a été menée sur le rôle du rayonnement. Nous avons exposé une comparaison entre les résultats expérimentaux et nos résultats numériques du chapitre III qui nous encourage à améliorer la synthèse de ces matériaux pour alimenter cette confrontation.

Les résultats expérimentaux sur les granulaires sont de manière générale en bon accord avec la littérature, bien qu'il soit difficile de comparer des échantillons différents entre eux. Par contre, une divergence entre nos résultats expérimentaux et numériques du chapitre IV a été soulignée lors de l'étude en fonction de la force externe. L'analyse menée nous a permis de conclure que les études numérique et expérimentale sont trop différentes pour tirer des conclusions sur cette divergence.

Enfin, nous voulions souligner les difficultés rencontrées lors de la mise en place d'un tel montage, que ce soit la fabrication des échantillons, ou bien directement le montage expérimental. Désormais, nous disposons d'un banc de mesure permettant la délicate détermination de la conductivité thermique de matériaux superisolants.

Chapitre VI

Conclusion et perspectives

L'objectif principal de notre travail a été de comprendre les transferts thermiques dans les aérogels de silice, matériaux nanoporeux avec un squelette solide tortueux. Devant la complexité et l'étendue du sujet, nous nous sommes limités aux transferts conductifs.

Ces matériaux d'exception aux propriétés physiques remarquables peuvent s'utiliser soit sous forme monolithique, soit sous forme granulaire. La politique de recherche d'amélioration des performances énergétiques des bâtiments rend particulièrement attractive la propriété de superisolation des aérogels de silice. Nous avons alors dégagé les influences des principaux paramètres afin de proposer des voies d'optimisation du pouvoir isolant, tant au point de vue de leur structure que de leur mise en œuvre.

Pour cela, nous avons mené conjointement une étude numérique et une caractérisation expérimentale, permettant une confrontation des résultats obtenus avec deux approches différentes.

Notre travail a commencé par l'analyse des phénomènes de transferts thermiques dans les aérogels de silice monolithiques. Nous avons élaboré un modèle numérique basé sur l'équation de diffusion thermique en deux dimensions pour calculer la conductivité thermique équivalente. L'application de cette équation macroscopique à l'échelle du nanopore a été discutée et constitue une première approche qui pourra être améliorée en intégrant des conditions aux limites de glissement prenant mieux en compte les phénomènes d'accommodation moléculaire à ces échelles.

Le point important est la représentation de la structure interne de ces matériaux. Nous avons testé plusieurs géométries et l'originalité de notre travail vient de la géométrie représentative retenue comme étant le meilleur compromis entre toutes. Il s'agit de pavages périodiques constitués de flocons de Von Koch à ordre élevé, fractales déterministes. Une étude paramétrique approfondie a permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres structurels sur le transfert conductif. La masse volumique, la porosité et la tortuosité du squelette solide en sont des exemples.

L'extrapolation du modèle numérique proposé donnera sûrement naissance à un modèle en trois dimensions plus réaliste. Des conditions aux limites périodiques sur les surfaces latérales pourraient aussi être testées pour prendre en compte le caractère limité des géométries représentatives. Enfin, le rayonnement devra être à terme intégré car il est couplé à la conduction, bien que sa composante soit faible à température ambiante.

A partir des résultats numériques obtenus pour des aérogels de silice monolithiques, nous avons étudié les transferts conductifs dans des empilements granulaires réguliers de billes sphériques. Ces billes d'aérogels ont hérité des conductivités thermiques trouvées par le modèle numérique pour des monolithes. La particularité de notre modèle réside dans la prise en compte de la résistance thermique de contact entre les grains de manière analytique. Dans ce cas, nous avons à nouveau concentré l'étude sur les paramètres structurels des géométries. Pour cela, nous avons fait appel à une méthode de plans d'expériences qui permet de comprendre les interactions entre les nombreuses variables du modèle.

Les conclusions sur cette étude semblent cependant délicates à interpréter. En effet, nous avons voulu découpler les influences de chaque paramètre ce qui mène parfois à des analyses peu réalistes. Les influences principales de la résistance thermique de contact, de la masse volumique et de la pression de l'air ont été mises en avant. Par contre, en ce qui concerne la force exercée sur l'empilement, les résultats ne peuvent pas être dissociés de la représentation choisie dans le modèle numérique. Pour être plus réaliste, nous envisageons d'étendre notre modèle à trois dimensions, à des empilements aléatoires, avec une meilleure détermination des zones de contact entre grains et de leur évolution en présence d'une force externe.

La caractérisation expérimentale de la conductivité thermique apparente des aérogels de silice a été essentielle pour nos travaux, afin de confronter nos résultats numériques et par souci d'amélioration de nos modèles. Après une étude de faisabilité, la méthode du film chaud, mince et gardé est apparue comme le meilleur compromis entre toutes les autres méthodes. Il s'agit en fait d'une amélioration de la méthode de la plaque chaude gardée. Notre montage expérimental a été adapté pour des matériaux isolants aussi bien monolithiques que granulaires.

Malgré les difficultés liées à la synthèse des échantillons monolithiques, nous avons pu prouver leur caractère superisolant à pression atmosphérique et sous vide. Nous envisageons de fabriquer de nouveaux échantillons monolithiques afin de tester différentes masses volumiques pour continuer la comparaison avec le modèle numérique.

Un étude plus poussée sur des échantillons granulaires a fait ressortir les influences de la granulométrie, de la force exercée et de la pression de l'air. De manière générale, nos résultats sont en bon accord avec ceux de la bibliographie. Concernant la confrontation avec notre modèle numérique, il apparaît nécessaire de l'adapter à des situations plus réalistes. Enfin, des mélanges de grains de différentes tailles seraient aussi intéressants à tester expérimentalement.

Malgré la complexité de la mise en œuvre d'un tel montage expérimental, il est désormais opérationnel. Les possibilités d'études sont vastes et peuvent être étendues à un large panel de matériaux.

De manière plus générale, la prise en compte du facteur humain à l'échelle du bâtiment fait du confort thermique et acoustique deux physiques indissociables. Une étude acoustique a déjà été initiée par Forest *et al.* [31]. Il serait désormais intéressant de coupler les deux phénomènes en vue d'une optimisation des performances globales des aérogels de silice.

Bibliographie

[1] M. Kaviany : *Principles of heat transfer in porous media.* Springer-Verlag (2nd ed.), 1995.

[2] V. Wittwer : Development of aerogel windows. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:233–236, 1992.

[3] L. Kocon et J. Phalippou : Aérogels : aspect matériau. *Techniques de l'ingénieur*, AF3610, 2005.

[4] J. Fricke : Aerogels. *Scientific American*, 258(5):68–73, 1988.

[5] C.J. Brinker et G.W. Scherer : *Sol-Gel science.* Ed. Academic Press, New-York, 1990.

[6] I. Beurroies : *Evolution des propriétés texturales des aérogels de silice en fonction de la densification.* Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, 1995.

[7] R. Vacher, T. Woignier et J. Pelous : Structure and self-similarity of silica aerogels. *Physical Review B*, 37(11):6500–6503, 1988.

[8] S.S. Kistler : Coherent expanded-aerogels. *Journal of Physical Chemestry*, 36(1):52–64, 1932.

[9] L. Kocon, F. Despetis et J. Phalippou : Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:96–100, 1998.

[10] G. Merz, H. Gehrig et W. Chorbacher : Procédé et dispositif de préparation d'hydrogels contenant de l'acide silicique et de forme généralement sphérique, 1972. Brevet allemand n°2103243.

[11] J. Phalippou et L. Kocon : Aérogels : aspects fondamentaux. *Techniques de l'ingénieur*, AF3609, 2004.

[12] S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller : Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60:309–319, 1938.

[13] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S. Sing et K.K. Unger : Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Physics*, 66(8):1739–1758, 1994.

[14] B. Mikijelj, J. Arana Varela et O.J. Whittemore : Equivalence of surface aeras determined by nitrogen adsorption and by mercury porosimetry. *American Society Ceramic bulletin*, 70(5):829–831, 1991.

[15] E.P. Barrett, L.G. Joyner et P.H. Halenda : The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73:373–380, 1951.

[16] R. Pirard, S. Blacher, F. Brouers et J.P. Pirard : Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels. *Journal of Material Research*, 10(8): 2114–2119, 1995.

[17] J.F. Quinson, M. Astier et M. Brun : Determination of surface areas by thermoporometry. *Applied Catalysis*, 30(1):123–130, 1987.

[18] J. Phalippou, A. Ayral, T. Woignier, J.F. Quinson, M. Pauthe et M. Lechatelut : Fractal geometry of silica aerogels from thermoporometry experiments. *Europhysics Letters*, 14(3):249–254, 1991.

[19] J. Phalippou, G.W. Scherer, T. Woignier, D. Bourret et R. Sempéré : Ultraporous materials with low permeability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186:64–72, 1995.

[20] B. Mandelbrot : *Les objets fractals.* Champs Flammarion (4ème éd.), 1999.

[21] D.W. Schaefer et K.D. Keefer : Structure of random porous materials : silica aerogel. *Physical Review Letters*, 56(20):2199–2202, 1986.

[22] B. Sapoval : *Universalités et fractales.* Champs Flammarion, 2001.

[23] J. Gross, G. Reichenauer et J. Fricke : Mechanical properties of SiO_2 aerogels. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 21:1447–1451, 1988.

[24] T. Woignier, J. Pelous, J. Phalippou, R. Vacher et E. Courtens : Elastic properties of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96:1197–1202, 1987.

[25] T. Woignier, H. Hdach et G.W. Scherer : Mechanical properties of silica alcogels and aerogels. *Material Research Society Proceedings*, 180:1087–1099, 1990.

[26] B. Nouailhas, F. Michard, R. Gohier et A. Zarembowitch : Propagation ultrasonore en milieu poreux. *In Proceedings 11th International Congress on Acoustics*, Paris, Juillet 1983.

[27] L. Forest : *Propriétés acoustiques des aérogels de silice.* Thèse de doctorat, Université Paris 7, 1998.

[28] J. Gross, J. Fricke et L.W. Hrubesh : Sound propagation in SiO_2 aerogels. *Journal of Acoustical Society of America*, 91(4):2004–2006, 1992.

[29] J. Gross et J. Fricke : Ultrasonic velocity measurements in silica, carbon and organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:217–222, 1992.

[30] J. Gross, J. Fricke, R.W. Pekala et L.W. Hrubesh : Elastic nonlinearity of aerogels. *Physical Review B*, 45(2):12774–12777, 1992.

[31] L. Forest, V. Gibiat et T. Woignier : Biot's theory of acoustic propagation in porous media applied to aerogels and alcogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:287–292, 1998.

[32] L. Forest, V. Gibiat et A. Hooley : Impedance matching and acoustic absorption in granular layers of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285:230–235, 2001.

[33] V. Gibiat, O. Lefeuvre, T. Woignier, J. Pelous et J. Phalippou : Acoustic properties and potential applications of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186:244–255, 1995.

[34] R. Gerlach, O. Kraus, J. Fricke, P.-Ch. Eccardt, N. Kroemer et V. Magori : Modified SiO_2 aerogels as acoustic impedance matching layers in ultrasonic devices. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:227–232, 1992.

[35] J. Fricke et T. Tillotson : Aerogels : production, characterization, and applications. *Thin Solid Films*, 297:212–223, 1997.

[36] D. Brownlee et *al.* : Comet 81p/wild2 under a microscope. *Science*, 314:1711–1716, 2006.

[37] K. Duer et S. Svendsen : Monolithic silica aerogels in superinsulating glazings. *Solar Energy*, 63(4):259–267, 1998.

[38] M. Reim, A. Beck, W. Körner, R. Petricevic, M. Glora, M. Weth, T. Schliermann, J. Fricke, Ch. Schmidt et F.J. Pötter : Highly insulating aerogel glazings for solar energy usage. *Solar Energy*, 72(1):21–29, 2002.

[39] J. Fricke et A. Emmerling : Aerogels. *Advanced Materials*, 3(10):504–506, 1991.

[40] T. Duforestel, B. Yrieix et C. Pompeo : Etude expérimentale et par modélisation de l'impact des barrières d'étanchéité sur la performance thermique des isolants sous vide. *In VIII Colloque Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes*, pages 101–106, 2007.

[41] L.W. Hrubesh : Aerogel applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225: 335–342, 1998.

[42] J. Fricke et A. Emmerling : Aerogels-recent progress in production techniques and novel applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 13:299–303, 1998.

[43] D. Büttner, R. Caps, U. Heinemann, E. Hümmer, A. Kadur, P. Sheuerpflug et J. Fricke : Thermal conductivity of SiO_2-aerogel tiles. *In First International Symposium on Aerogels*, pages 104–109, 1986.

[44] L. Rayleigh : On convective currents in a horizontal layer of fluid, when the higher temperature is on the under side. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 32(192):529–546, 1916.

[45] J. Fricke, E. Hümmer, H.J. Morper et P. Sheuerpflug : Thermal properties of silica aerogels. *In Second International Symposium on Aerogels*, pages 87–97, 1989.

[46] L.W. Hrubesh et W. Pekala : Thermal properties of organic and inorganic aerogels. *Journal of Material Research*, 9:731–738, 1994.

[47] X. Lu, P. Wang, D. Büttner, U. Heinemann, O. Nilsson, J. Kuhn et J. Fricke : Thermal transport in opacified monolithic silica aerogels. *High Temperatures-High Pressures*, 23:431–436, 1991.

[48] X. Lu, R. Caps, J. Fricke, C.T. Alviso et R.W. Pekala : Correlation between structure and thermal conductivity of organic aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188:226–234, 1995.

[49] C. Kittel : *Physique de l'état solide.* Dunod (7ème éd.), 1998.

[50] T. Woignier et J. Phalippou : Skeletal density of silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 93(1):17–21, 1987.

[51] G.A. Bird : *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows.* Oxford University Press, New York, 2003.

[52] R. Maynard : Elastic and thermal properties of hierarchical structures : application to silica aerogels. *Physica A : Statistical and Theoretical Physics*, 157:601–609, 1989.

[53] J.H. Thovert, F. Wary et P.M. Adler : Thermal conductivity of random media and regular fractals. *Journal of Applied Physics*, 68(8):3872–3883, 1990.

[54] U. Heinemann, R. Caps et J. Fricke : Radiation-conduction interaction : an investigation on silica aerogels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39(10):2115–2130, 1996.

[55] A.P. Roberts : Morphology and thermal conductivity of model organic aerogels. *Physical Review E*, 55(2):R1286–R1289, 1997.

[56] D. Rochais, G. Domingues et F. Enguehard : Numerical simulation of thermal conduction and diffusion through nanoporous superinsulating materials. *In European Conference on Thermophysical Properties*, Bratislava, 2005.

[57] S. Volz : *Microscale and nanoscale heat transfer*. Springer-Verlag, Berlin, 2007.

[58] S. Colin et L. Bardas : Effets de raréfaction dans les micro-écoulements gazeux. *Comptes Rendus de Physique*, 5:521–530, 2004.

[59] S. Volz, P. Chantrenne, L. Tadrist et M. Quintard : La thermique des matériaux nanoporeux. *In Journée thématique SFT*, Paris, Janvier 2005.

[60] Y. Bo-Ming et L. Jian-Hua : A geometry model for tortuosity of flow path in porous media. *Chinese Physical Letters*, 21(8):1569–1571, 2004.

[61] Y.S. Wu, L.J. van Vliet, H.W. Frijlink et K. van der Voort Maarschalk : The determination of relative path length as a measure for tortuosity in compacts using image analysis. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 28:433–450, 2006.

[62] W.S. Rasband : *ImageJ*. U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2007. http ://rsb.info.nih.gov/ij/.

[63] M. Kolb, R. Botet et R. Jullien : Scaling of kinetically growing clusters. *Physical Review Letters*, 51(13):1123–1126, 1983.

[64] R. Jullien : A new model of cluster aggregation. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 19(11):2129–2136, 1986.

[65] T.G. Smith, G.D. Lange et W.B. Marks : Fractal methods and results in cellular morphology - dimensions, lacunarity and multifractals. *Journal of Neuroscience Methods*, 69:123–136, 1996.

[66] P. Meakin : Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation. *Physical Review Letters*, 51(13):1119–1122, 1983.

[67] S. Spagnol, B. Lartigue, A. Trombe et V. Gibiat : Thermal modeling of two-dimensional periodic fractal patterns, an application to nanoporous media. *Europhysics Letters*, 78(46005), 2007.

[68] M. Filali : *Conductivité thermique apparente des milieux granulaires soumis à des contraintes mécaniques : modélisation et mesures*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

[69] J. Zhou, A. Yu et Y. Zhang : A boundary element method for evaluation of the effective thermal conductivity of packed beds. *Journal of Heat Transfer*, 129:363–371, 2007.

[70] J.C. Maxwell : *A treatise on electricity and magnetism.* 3eme ed., New York, 1954.

[71] R.L. Hamilton et O.K. Crosser : Thermal conductivity of heterogeneous systems. *Industrial Engineering Chemistry*, 1(3):187–191, 1969.

[72] D.A. De Vries et N.H. Afgan : *Heat and mass transfer in the biosphere.* John Wiley Halsted Press, New York, 1975.

[73] Z. Hashin et S. Shtrikman : A variationnel method of the theory of effective magnetic permeability of multiphases materials. *Journal of Applied Physics*, 33:3125–3131, 1962.

[74] M.R.J. Willey et A.R. Soutwick : *Journal of Petroleum Technology*, 6:44, 1954.

[75] D. Krischer et K. Kroll : *Technique de séchage, Centre technique des industries aéraulitiques et thermiques.* Springer-Verlag, Berlin, 1963.

[76] H.W. Russel : Principles of heat flow in porous insulators. *Journal of American Ceramic Society*, 18:1–5, 1935.

[77] S. Frey : Uber die elektrische leitfabrigketeit binaer aggregate. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 38(5):260–274, 1932.

[78] R.A. Crane et R.I. Vachon : A prediction of the bound on the effective thermal conductivity of granular materials. *International Journal of Heat Transfer*, 20: 711–723, 1974.

[79] Y.P. Zarichniak et V.V. Novikov : The effective conductivity of heterogeneous systems with a distorted structure. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 34:648–655, 1978.

[80] J.H. Huang : Effective thermal conductivity of porous rocks. *Journal of Geophysical Research*, 76(26):6420–6427, 1971.

[81] S. Yagi et D. Kunii : Studies on effective thermal conductivities in packed beds. *AIChE. Journal*, 3(3):373–381, 1957.

[82] D. Kunii et J.M. Smith : Heat transfer characteristics of porous rocks. *AIChE. Journal*, 6(1):71–78, 1960.

[83] S. Hayashi : A theoretical model for the estimation of the effective thermal conductivity of packed of fine particles. *Journal of Chemical Engineering*, 35:51–60, 1987.

[84] C.T. Hsu, P. Cheng et H.W. Wong : Modified Zehner-Schlunder models for stagnant thermal conductivity of porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(17):2751–2759, 1994.

[85] G. Buonanno et A. Carotenuto : The effective thermal conductivity of a porous medium with interconnected particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(2):393–407, 1997.

[86] B.B. Mikic : Thermal contact conductance : theoretical considerations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17:205–214, 1974.

[87] H. Hertz : On the contact of elastic solids. *Journal fur die Reine und Angewandte Mathematik*, 92:156–171, 1881.

[88] M. Bahrami, J.R. Culham et M.M. Yovanovich : Modeling thermal contact resistance : a scale analysis approach. *Journal of Heat Transfer*, 126:896–905, 2004.

[89] J.P. Bardon : Heat transfer at solid-solid interface : basic phenomenons. Recent works. *In Heat transfer in composites materials and at the interfaces*, pages 40–79, Nancy (France), 1988.

[90] M.M. Yovanovich, M. Bahrami et J.R. Culham : Gaussian roughness in thermal contact conductance, microtubes and microfins. *In Heat Transfer Conference*, San Francisco (USA), 2005.

[91] G.K. Batchelor et R.W. O'Brien : Thermal or electrical conduction through a granular material. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 355(1682):313–333, 1977.

[92] A. Bisson, A. Rigacci, D. Lecomte et P. Achard : Effective thermal conductivity of divided silica xerogel beds. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:379–384, 2004.

[93] D.M. Smith, A. Maskara et U. Boes : Aerogel-based thermal insulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:254–259, 1998.

[94] E. Hümmer, X. Lu, Th. Rettelbach et J. Fricke : Heat transfer in opacified aerogel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 145:211–216, 1992.

[95] S. Melka et J.J. Bézian : L'isolation thermique par les matériaux granulaires. *Revue Générale de Thermique*, 36(5):345–353, 1997.

[96] M. Reim, G. Reichenauer, W. Körner, J. Manara, M. Arduini-Schuster, S. Koreder, A. Beck et J. Fricke : Silica-aerogel granulate, structural, optical and thermal properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350:358–363, 2004.

[97] D. Büttner, E. Hümmer et J. Fricke : Thermal conductivity of granular SiO_2 aerogel. *First International Symposium on Aerogels*, pages 116–120, 1986.

[98] G. Box, W.R. Hunter et J.S. Hunter : *Stactistics for experimenters, an introduction to design, data analysis, and model buildings.* John Wiley and Sons, New-York, 1987.

[99] P. Schimmerling, J.-C. Sisson et A. Zaïdi : *Pratique des plans d'expériences.* Tec et Doc - Lavoisier, Paris, 1998.

[100] I. Taguchi et M. Kurashige : Microstructures and macroscopic conductivity of randomly packed and uniaxially pressed sphere compacts. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50:3809–3819, 2007.

[101] A. Degiovanni : Conductivité et diffusivité thermique des solides. *Techniques de l'Ingénieur*, (R2850), 1994.

[102] F. de Ponte et S. Klarsfeld : Conductivité thermique des isolants. *Techniques de l'Ingénieur*, (R2930), 2002.

[103] K.D. Maglic, A. Cezairliyan et V.E. Peletsky : *Compendium of thermophysical property measurement methods, Vol.1 : Survey of measurement techniques.* Plenum Press, Norwell (USA), 1984.

[104] Norme française 10-021 : *Détermination de la conductivité thermique, méthode de la plaque chaude gardée avec échantillons symétriques.* AFNOR, 1972.

[105] B. Ladevie, O. Fudym et J.-C. Batsale : A new simple device to estimate thermophysical properties of insulating materials. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 27(4):473–484, 2000.

[106] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler et G.L. Abbott : Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journale of Applied Physics*, 32(9):1679–1684, 1961.

[107] O. Fudym, J.-C. Batsale et D. Lecomte : Heat diffusion at the boundary of stratified media. homogenized temperature field and thermal constriction. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47:2437–2447, 2004.

[108] R. Caps, G. Döll, J. Fricke, U. Heinemann et J. Hetfleisch : Thermal transport in monolithic silica aerogel. *Revue de Physique Appliquée*, Colloque C4, Tome 24(Supplément au n°4):113–118, 1989.

[109] D. Lee, P.C. Stevens, S.Q. Zeng et A.J. Hunt : Thermal characterization of carbon-opacified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186:285–290, 1995.

[110] J.S.Q. Zeng, P.C. Stevens et A.J. Hunt : Thin-film-heater thermal conductivity apparatus and measurement of thermal conductivity of silica aerogel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 39:2311–2317, 1996.

[111] H.P. Ebert et J. Fricke : Influence of radiative transport on hot-wire thermal conductivity measurements. *High Temperatures, High Pressures*, 30:655–669, 1998.

[112] S.Q. Zeng, A.J. Hunt, W. Cao et R. Greif : Pore size distribution and apparent gas thermal conductivity of silica aerogel. *Journal of Heat Transfer*, 116:756–759, 1994.

[113] S.Q. Zeng, A. Hunt et R. Greif : Transport properties of gas in silica aerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186:264–270, 1995.

[114] A. Rigacci, P. Achard, F. Ehrburger-Dolle et R. Pirard : Structural investigations in monolithic silica aerogels and thermal properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:250–265, 1998.

[115] A. Rigacci, B. Ladevie, H. Sallee, B. Chevalier, P. Achard et O. Fudym : Measurements of comparative apparent thermal conductivity of large monolothic silica aerogels for transparent superinsulation applications. *High Temperatures-High Pressures*, 34:549–559, 2002.

[116] J.-N. Baléo, B. Bourges, P. Courcoux, C. Faur-Brasquet et P. Le Cloirec : *Méthodologie expérimentale, Méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques.* Tec et Doc - Lavoisier, Paris, 2003.

Doctorat de l'Université de Toulouse délivré par l'INSA de Toulouse
Ecole doctorale : MEGeP, Spécialité : Energétique et Transfert
soutenu le 15 novembre 2007
Sandra SPAGNOL

Transferts conductifs dans des aérogels de silice, du milieu nanoporeux autosimilaire aux empilements granulaires

Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux ayant des propriétés physiques remarquables. Leur performance thermique pourrait intéresser le domaine de la superisolation des bâtiments. Une étude approfondie des transferts conductifs dans ces milieux a été menée numériquement et expérimentalement.

Sous forme monolithique, les aérogels de silice sont des matériaux autosimilaires constitués d'air piégé dans des nanopores et qui présentent une grande tortuosité du squelette solide. La modélisation des transferts conductifs à partir de l'équation de diffusion thermique en deux dimensions a été réalisée sur des géométries originales et représentatives de la structure interne. Plusieurs types de géométries ont été testés. Celles qui donnent le meilleur compromis sont des pavages périodiques dont l'élément générateur est un flocon de Von Koch, fractale déterministe.

A partir des résultats obtenus sous forme monolithique à l'échelle du pore, les transferts conductifs d'empilements granulaires réguliers ont été étudiés à l'échelle macroscopique et en deux dimensions. L'approche originale vient de la prise en compte de la résistance de contact entre les grains dans le modèle numérique. Une analyse paramétrique est alors proposée en utilisant la méthode des plans d'expériences.

Afin de confronter les résultats des modélisations numériques pour les matériaux sous forme monolithique et granulaire, un dispositif expérimental du film chaud, mince et gardé a été mis en place. Il permet de caractériser la conductivité thermique et d'analyser son comportement en fonction de la pression de l'air dans les pores et de la force exercée sur l'échantillon.

Mots-clés : Aérogels de silice, Transferts conductifs, Milieux nanoporeux autosimilaires, Empilements granulaires, Superisolants

Heat conduction in silica aerogels, from autosimilar nanoporous media to grain packings

Silica aerogels are nanoporous materials with extraordinary physical properties. Their thermal performance may be interesting for the building superinsulation. A detailed study of heat conduction through these media has been performed numerically and experimentally.

Monolithic aerogels are autosimilar materials constituted of air in the nanopores and of tortuous solid skeleton. Heat conduction modeling with the heat diffusion equation in two dimensions has been realized using original geometries representing the internal structure. Several types of geometries have been tested. The best compromise is achieved by periodic patterns constructed from Von Koch snowflakes which are deterministic fractals.

From the results obtained at the nanopore scale, heat conduction of regular grain packing has been studied at macroscopic scale and in two dimensions. The original approach is based on the analytical calculus of the thermal contact resistance taken into account in the numerical model. A parametric analysis is then realized using a method of experiment plans.

Finally, experiments based on a method of guarded thin hot film are made in order to compare with numerical results for monolithic and granular silica aerogels. The thermal characterization of samples as a function of air pressure in the pores and of the external force is possible.

Key-words : Silica aerogels, Heat conduction, Autosimilar nanoporous media, Grain packing, Superinsulants