



N°d'ordre NNT : 2018LYSEI007

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**  
opérée au sein de  
**L'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon**

**Ecole Doctorale N° 34**  
**Ecole doctorale Matériaux de Lyon**

**Spécialité : Matériaux**

Soutenance prévue publiquement le 26/01/2018, par :  
**Belynda KASSOU-BENANE**

---

**Mécanique des lits de silices granulaires pour  
l'optimisation des cœurs de panneaux isolants  
sous vide (PIV)**

---

Devant le jury composé de :

Sylvie Calas-Etienne	Maître de conférences, Université Montpellier	Rapporteuse
Christophe Martin	Directeur de recherche HDR, CNRS	Rapporteur
Elisabeth Charlaix	Professeur HDR, Université Joseph Fourier	Examinatrice
Christian Olagnon	Professeur HDR, INSA Lyon	Directeur de thèse
Sylvain Meille	Professeur HDR, INSA Lyon	Co-directeur de thèse
Geneviève Foray	Maître de conférences, Université Lyon 1	Encadrante
Guilhem Baeza	Maître de conférences, INSA Lyon	Invité
Bernard Yrieix	Ingénieur chercheur, EDF R&D	Invité

## Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><b>CHIMIE DE LYON</b>  <a href="http://www.edchimie-lyon.fr">http://www.edchimie-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal 3<sup>e</sup> étage  <a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a></p> <p>Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Stéphane DANIELE</p> <p>Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon</p> <p>IRCELYON-UMR 5256</p> <p>Équipe CDFA</p> <p>2 avenue Albert Einstein 69626            Villeurbanne cedex  <a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a></p>
E.E.A.	<p><b>ELECTRONIQUE,</b>  <b>ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b>  <a href="http://edeea.ec-lyon.fr">http://edeea.ec-lyon.fr</a></p> <p>Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN  <a href="mailto:Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr">Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</a></p>	<p>M. Gérard SCORLETTI</p> <p>Ecole Centrale de Lyon</p> <p>36 avenue Guy de Collongue</p> <p>69134 ECULLY</p> <p>Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 <a href="mailto:Gerard.scorletti@ec-lyon.fr">Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</a></p>
E2M2	<p><b>EVOLUTION, ECOSYSTEME,</b>  <b>MICROBIOLOGIE, MODELISATION</b>  <a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Sylvie ROBERJOT</p> <p>Bât Atrium - UCB Lyon 1            04.72.44.83.62 Insa            H. CHARLES  <a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a></p>	<p>M. Fabrice CORDEY</p> <p>CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1</p> <p>Bât Géode</p> <p>2 rue Raphaël Dubois</p> <p>69622 VILLEURBANNE Cédex</p> <p>Tél : 06.07.53.89.13 <a href="mailto:cordey@univ-lyon1.fr">cordey@univ-lyon1.fr</a></p>
EDISS	<p><b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-</b>  <b>SANTE</b>  <a href="http://www.edisslyon.fr">http://www.edisslyon.fr</a></p> <p>Sec : Sylvie ROBERJOT</p> <p>Bât Atrium - UCB Lyon 1            04.72.44.83.62</p> <p>Insa : M. LAGARDE  <a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a></p>	<p>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS</p> <p>INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1</p> <p>Bâtiment IMBL</p> <p>11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon</p> <p>696621 Villeurbanne</p> <p>Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 <a href="mailto:Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr">Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</a></p>
INFOMATHS	<p><b>INFORMATIQUE ET</b>  <b>MATHEMATIQUES</b>  <a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec :Renée EL MELHEM            Bat Blaise Pascal, 3<sup>e</sup> étage</p> <p>Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax            : 04.72.43.16.87  <a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a></p>	<p>M. Luca ZAMBONI</p> <p>Bâtiment Braconnier 43            Boulevard du 11 novembre 1918</p> <p>69622 VILLEURBANNE Cedex</p> <p>Tél :04 26 23 45 52</p> <p><a href="mailto:zamboni@maths.univ-lyon1.fr">zamboni@maths.univ-lyon1.fr</a></p>
Matériaux	<p><b>MATERIAUX DE LYON</b>  <a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a></p> <p>Sec : Marion COMBE</p> <p>Tél:04-72-43-71-70 –Fax : 87.12</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE</p> <p>INSA de Lyon</p> <p>MATEIS</p> <p>Bâtiment Saint Exupéry</p> <p>7 avenue Jean Capelle</p>

	<p>Bat. Direction</p> <p><a href="mailto:ed.materiaux@insa-lyon.fr">ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>	<p>69621 VILLEURBANNE Cedex</p> <p>Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 <a href="mailto:Ed.materiaux@insa-lyon.fr">Ed.materiaux@insa-lyon.fr</a></p>
<b>MEGA</b>	<p><b><u>MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></b></p> <p><a href="http://edmega.universite-lyon.fr/">http://edmega.universite-lyon.fr/</a></p> <p>Sec : Marion COMBE</p> <p>Tél:04-72-43-71-70 –Fax : 87.12</p> <p>Bat. Direction <a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a></p>	<p><b>M. Philippe BOISSE</b></p> <p>INSA de Lyon</p> <p>Laboratoire LAMCOS</p> <p>Bâtiment Jacquard</p> <p>25 bis avenue Jean Capelle</p> <p>69621 VILLEURBANNE Cedex</p> <p>Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 <a href="mailto:Philippe.boisse@insa-lyon.fr">Philippe.boisse@insa-lyon.fr</a></p>
<b>ScSo</b>	<p><b>ScSo*</b> <a href="http://ed483.univ-lyon2.fr/">http://ed483.univ-lyon2.fr/</a></p> <p>Sec : Viviane POLSINELLI</p> <p>          Brigitte DUBOIS</p> <p>Insa : J.Y. TOUSSAINT</p> <p>Tél : 04 78 69 72 76</p> <p><a href="mailto:viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr">viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</a></p>	<p><b>M. Christian MONTES</b></p> <p>Université Lyon 2</p> <p>86 rue Pasteur</p> <p>69365 LYON Cedex 07</p> <p><a href="mailto:Christian.montes@univ-lyon2.fr">Christian.montes@univ-lyon2.fr</a></p>

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>9</b>
1. ISOLATION THERMIQUE DES BATIMENTS .....	9
2. ENJEUX DE LA RECHERCHE SUR LES PIV DANS LE CADRE DE CES TRAVAUX DE THESE.....	12
3. LA PROBLEMATIQUE DU PROJET DE THESE .....	14
<b>I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>17</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>18</b>
I.1. SYNTHÈSE DE POUDRES DE SILICES AMORPHES .....	18
I.1.1. Voie gazeuse : la combustion.....	19
I.1.2. Voie de synthèse aqueuse : l'hydrolyse .....	20
I.1.2.1. Silices précipitées.....	20
I.1.2.2. Silice de type « Stöber ».....	21
I.2. REACTIVITE ET CHIMIE DE SURFACE DES SILICES .....	22
I.2.1. Groupements de surface des silices .....	22
I.2.2. Nomenclature structurale .....	23
I.2.3. Adsorption de l'eau .....	24
I.2.3.1. La chimisorption .....	24
I.2.3.2. La physisorption.....	25
I.2.3.3. La condensation capillaire dans les matériaux poreux .....	26
I.2.4. Effet de la température sur la chimie de surface .....	27
I.3. LES FORCES IMPLIQUEES DANS L'AGREGATION DES POUDRES A DIFFERENTES ECHELLES.....	31
I.3.1. Croissance des agglomérats.....	32
I.3.2. Les forces de Van der Waals .....	33
I.3.3. Les forces électrostatiques .....	34
I.3.4. Les forces capillaires .....	35
I.3.5. Les interactions géométriques et de surface.....	36
I.4. NOTION DE DIMENSION FRACTALE ET APPLICATION AUX COMPACTS DE SILICES .....	37
I.4.1. Définition de la notion de dimension fractale .....	37
I.4.2. Dimension fractale d'agrégats de particules de silice.....	38
I.5. COMPORTEMENT DES AGREGATS DE SILICE A LA COMPRESSION ET AU SECHAGE.....	39
I.5.1. Compaction de suspension d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et de zircone.....	39
I.5.2. Paramètres affectant la compression des systèmes de silices agrégés .....	42
I.5.2.1. Effet du diamètre des particules élémentaires .....	42
I.5.2.2. Effet de la contrainte de filtration sur le squelette de silice .....	43
I.5.2.3. Impact des forces interparticulaires sur la consolidation du squelette de silice .....	45
I.5.3. Comportement des suspensions de silices agrégées au séchage .....	48
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE I</b> .....	<b>50</b>
<b>II. METHODES ET DISPOSITIFS DEVELOPPES</b> .....	<b>52</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>53</b>
II.1. LES POUDRES DE SILICES DE L'ETUDE .....	53
II.1.1. Les silices pyrogénées .....	53
II.1.2. Les silices précipitées .....	54
II.2. CARACTERISATIONS MECANQUES DES COMPACTS DE POUDRE DE SILICE .....	55
II.2.1. La matrice de compression œdométrique .....	55
II.2.2. Mise en forme des poudres.....	58
• Compacts à isoforce .....	59
• Compacts à isodensité.....	59
II.2.3. Optimisation de l'état de surface des compacts.....	59

II.3.	ESSAIS D'INDENTATION SPHERIQUE .....	60
II.3.1.	<i>Principe de l'indentation sphérique</i> .....	61
II.3.2.	<i>Nanoindenteur G200</i> .....	62
II.3.2.1.	<i>Mode opératoire</i> .....	63
II.3.3.	<i>La microindentation (Bose ElectroForce 3200)</i> .....	64
II.4.	ESSAI DE FLEXION BIAXIALE .....	65
II.4.1.	<i>Le principe</i> .....	66
II.4.2.	<i>Réalisation des essais</i> .....	66
II.5.	LES CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	67
II.5.1.	<i>Tailles et formes des objets</i> .....	67
II.5.1.1.	La microscopie électronique à transmission (MET) .....	67
II.5.1.2.	La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	68
II.6.	CARACTERISATIONS PHYSIQUES .....	68
II.6.1.	<i>Densité squelettique des poudres de silice</i> .....	68
II.6.2.	<i>Distribution de tailles des différentes échelles structurales et dimensions fractales</i> .....	69
II.6.2.1.	Granulométrie laser .....	70
II.6.2.2.	Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	70
II.6.2.2.1.	Aspects théoriques.....	71
II.6.2.2.2.	Dispositif expérimental .....	74
II.6.2.2.3.	Mise en place des essais SAXS.....	75
II.6.3.	<i>Porosité et capacité d'adsorption des compacts</i> .....	77
II.6.3.1.	Porosimétrie mercure (Hg) .....	77
II.6.3.2.	Les isothermes de sorption.....	79
	• Les isothermes de sorption .....	79
	• Description d'une isotherme .....	80
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE II .....</b>		<b>82</b>
<b>III. ANALYSE STRUCTURALE DES POUDRES DE SILICES .....</b>		<b>84</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>		<b>85</b>
III.1.	DESCRIPTION DES POUDRES DE SILICES MULTIECHELLES .....	85
III.1.1.	<i>La microscopie électronique à transmission (MET)</i> .....	85
III.1.2.	<i>Taille des agglomérats des poudres de silices par granulométrie laser</i> .....	87
III.1.2.1.	Les agglomérats de silice K200 .....	87
III.1.2.2.	Les agglomérats de silice T43.....	88
III.1.2.3.	Les agglomérats de silice T365.....	89
III.1.3.	<i>Structure multi échelles des poudres par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)</i> .....	90
III.1.3.1.	Echelles sondées et allure des spectres SAXS .....	90
III.1.3.2.	Analyse des suspensions de silices.....	92
III.1.3.2.1.	Caractérisation mésostructurale de la poudre Konasil 200 (K200) .....	92
III.1.3.2.2.	Microstructure des poudres de silices précipitées Tixosil 43 et Tixosil 365 .....	95
III.1.3.2.3.	Comparaison des spectres de diffusion des poudres à l'état sec.....	97
III.2.	SENSIBILITE DES POUDRES AUX CONDITIONS HYGRIFIQUES ET SURFACES SPECIFIQUES .....	99
III.2.1.	<i>Manométrie d'adsorption/désorption d'azote</i> .....	99
III.2.2.	<i>Isothermes de sorption d'eau</i> .....	100
III.2.3.	<i>Sensibilité des poudres de silice à l'atmosphère ambiante</i> .....	101
<b>CONCLUSIONS DU CHAPITRE III .....</b>		<b>102</b>
<b>IV. PROPRIETES MECANIQUES DES LITS DE POUDRES DE SILICES .....</b>		<b>105</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>		<b>106</b>
IV.1.	COMPRESSION ŒDOMETRIQUE A ISO FORCE .....	106
IV.1.1.	<i>Modules œdométriques des compacts</i> .....	108
IV.1.2.	<i>Compression œdométrique à ISO DENSITE</i> .....	109
IV.1.3.	<i>Fluage et relaxation des compacts</i> .....	110

IV.1.3.1.	Le fluage en compression à 400 N .....	111
IV.1.3.2.	Relaxation de contrainte.....	112
IV.1.4.	<i>Discussion</i> .....	113
IV.2.	INFLUENCE DE L'EAU PHYSISORBEE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES .....	114
IV.2.1.	<i>Séchage des poudres avant compaction</i> .....	114
IV.2.2.	<i>Comportement en compaction des poudres stockées en ambiance humide</i> .....	117
•	Compression œdométrique.....	117
•	Fluage .....	119
IV.3.	IMPACT DE L'AGE DES SILICES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES POUDRES .....	120
IV.3.1.	<i>Impact du vieillissement sur la densification sous charge</i> .....	121
IV.3.2.	<i>Hydrophilisation de la silice K200</i> .....	125
IV.4.	TESTS DE SILICES MODIFIEES.....	128
IV.4.1.	<i>Impact du pH des suspensions de silices sur la compaction</i> .....	128
IV.4.2.	<i>Impact des tailles de grain sur la compaction des poudres</i> .....	130
IV.5.	CONCLUSION DU CHAPITRE IV .....	132
<b>V.</b>	<b>ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPACTS EN INDENTATION ET EN FLEXION BIAXIALE.....</b>	<b>133</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>.....</b>	<b>134</b>
V.1.	ESSAI DE NANOINDENTATION SUR LES COMPACTS DE SILICES .....	134
V.1.1.	<i>Choix de l'indentation sphérique pour les compacts de silice</i> .....	134
V.1.2.	<i>Détermination du point de contact « S » en nanoindentation</i> .....	136
V.1.3.	<i>Détermination du module d'élasticité et de la dureté des compacts</i> .....	137
V.1.4.	<i>Courbes force – déplacement des compacts de silices à iso-densité</i> .....	138
V.1.5.	<i>Mécanisme de dégradation sous indentation sphérique</i> .....	139
V.1.6.	<i>Modules de Young et dureté des compacts</i> .....	140
V.1.7.	<i>Courbes contraintes /déformations d'indentation</i> .....	143
V.2.	ESSAIS DE MICROINDENTATION SPHERIQUE.....	145
V.2.1.	<i>Courbe contrainte-déformation de nano et microindentation</i> .....	146
V.2.2.	<i>Evolution du module d'Young en fonction de la déformation</i> .....	148
V.3.	ESSAIS DE FLEXION BIAXIALE SUR LES COMPACTS DE SILICES .....	149
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE V</b>	<b>.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.</b>	<b>STRUCTURE MULTIEHELLES DES COMPACTS DE SILICES .....</b>	<b>152</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>.....</b>	<b>153</b>
VI.1.	ANALYSE STRUCTURALE DES COMPACTS DE SILICES EN SAXS .....	153
VI.1.1.	<i>Structure des compacts K200</i> .....	153
VI.1.2.	<i>Facteur de structure des compacts de poudre K200 au SAXS</i> .....	156
VI.1.2.1.	<i>Estimation de la fraction volumique en agrégat de la silice Konasil 200</i> .....	157
VI.1.2.2.	<i>Anisotropie des particules de silice K200</i> .....	161
VI.1.3.	<i>Structure des compacts T43 et T365 en SAXS</i> .....	162
VI.1.4.	<i>Comparaison des compacts de silices à isoforce (400 N) et à isodensité</i> .....	164
VI.2.	ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES SILICES AMORPHES NANOSTRUCTUREES .....	168
VI.2.1.	<i>Structure des poudres vieilles et non vieilles</i> .....	168
VI.2.1.1.	Cas de la poudre Konasil 200 (K200).....	168
VI.2.1.2.	Cas de la poudre Tixosil 365 (T365) .....	169
VI.2.2.	<i>Vieillissement des compacts de silice</i> .....	171
<b>CONCLUSION DU CHAPITRE VI</b>	<b>.....</b>	<b>173</b>
<b>VII.</b>	<b>DISCUSSION .....</b>	<b>174</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>.....</b>	<b>175</b>
VII.1.	DIMENSION FRACTALE ET PROPRIETES MECANIQUES DES SILICES.....	175

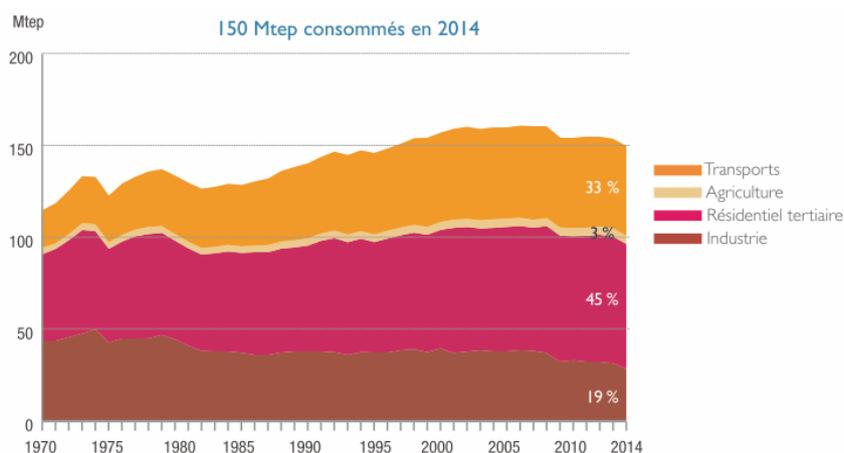
VII.2. QUELLE ECHELLE CONTROLE LES PROPRIETES MECANIQUES ? .....	179
VII.3. CHIMIE DE SURFACE ET PROPRIETES MECANIQUES .....	179
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>181</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>183</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>185</b>



## Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, les gaz à effet de serre s'accumulent dans l'atmosphère entraînant une modification des climats. De ce fait, le contexte national et international est marqué par une forte progression de l'intérêt porté à la réduction de l'émission des gaz à effet de serre. C'est dans cette optique que la France s'est engagée à diviser par 10 ses émissions de gaz à effet de serre d'ici l'horizon 2050 (ADEME 2015).

En effet, le secteur du bâtiment (résidentiel et tertiaire) compte à lui seul pour 45% de la consommation énergétique finale en France et 22% des émissions de CO<sub>2</sub> (Figure 1). Cela correspond à plus de 120 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> émises par an et représente potentiellement un levier de réduction conséquent (ADEME 2015). Ainsi, la commission européenne a signé une directive pour l'amélioration de la performance énergétique du bâti dès 2002 (2002/91/CE). L'adoption de la Loi Transition Énergétique pour la Croissance Verte (LTECV) en 2015 vient en appui à cette directive et permet de confirmer les objectifs de la France à vouloir réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cet engagement est réaffirmé le 25 novembre 2017, Nicolas Hulot, ministre de la transition énergétique, s'engageant à faire rénover 500 000 logements par an et un quart du patrimoine de l'état sur les cinq prochaines années.



**Figure 1 : Répartition de la consommation énergétique en France pour différents secteurs d'activités (ADEME 2015)**

Le paysage des bâtiments en France évolue à deux vitesses. On trouve les anciennes constructions (de l'après-guerre jusqu'aux années 70) qui consomment largement plus d'énergie que les plus récentes.

Aujourd'hui, les nouvelles constructions consomment près de 60% d'énergie en moins que celles des années 1970. Il est donc primordial de changer les enveloppes des logements construits avant le premier choc pétrolier, ceux-ci n'étant pas ou très peu isolés. Donc, pour répondre aux engagements nationaux, il convient de trouver des solutions massives de rénovations énergétiques adaptées à chaque typologie de logement. C'est un défi majeur de par la diversité architecturale du parc bâti français, mais aussi par la multiplicité des matériaux et systèmes constructifs.

### 1. Isolation thermique des bâtiments

L'objectif de l'isolation thermique est de diminuer les déperditions thermiques en freinant le flux de chaleur de l'intérieur vers l'extérieur des constructions. En effet, lorsqu'il existe une différence de température entre les deux parois d'une façade, un phénomène de transfert d'énergie se produit et conduit à la fuite de chaleur du milieu le plus chaud vers le milieu le plus froid (Figure 2). Ce phénomène est décrit par la loi fondamentale de Fourier (Equation 1). Le flux est d'autant plus important que l'écart de température augmente (Figure 2).

$$\varphi = \lambda \frac{\Delta T}{e} \quad 1$$

Avec :  $\varphi$  la densité du flux de chaleur en  $W.m^{-2}$ ,  $e$  l'épaisseur de la paroi en m,  $\Delta T$  l'écart de températures de part et d'autre d'une paroi et  $\lambda$  la conductivité thermique en  $W/(m.K)^{-1}$ .

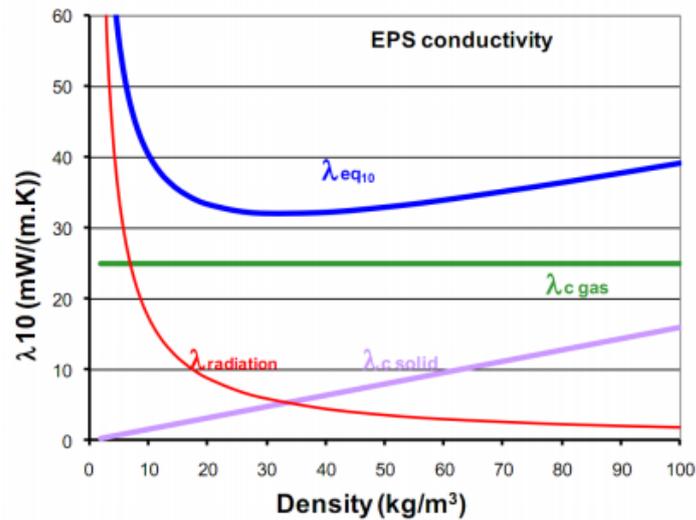


Figure 2 : Flux de chaleur à travers une paroi (ADEME 2015)

La conductivité thermique  $\lambda$  d'un matériau d'enveloppe du bâtiment est conventionnellement mesurée en France pour une température moyenne de  $10^\circ C$ . C'est une caractéristique intrinsèque pour chaque matériau et elle permet d'évaluer son aptitude à conduire le flux de température. La conductivité thermique s'exprime également en résistance thermique  $R$  ( $m^2.K/W$ ). Celle-ci est définie comme le rapport de l'épaisseur d'un matériau et de sa conductivité thermique (Equation 2).

$$R = \frac{e}{\lambda} \quad 2$$

Les isolants thermiques les plus utilisés actuellement restent les laines à base de fibres minérales et les matériaux poreux organiques alvéolaires. Tous ces matériaux sont formés d'un squelette solide, continu ou non, associé à un réseau poreux ouvert ou fermé. Dans ces matériaux, la transmission de la chaleur s'effectue selon trois mécanismes : la conduction gazeuse (air), la conduction via le squelette solide et le rayonnement infrarouge. La Figure 3 détaille les contributions de ces trois mécanismes sur la conductivité thermique équivalente un polystyrène expansé à porosité fermée et ce pour différentes densités. On note que la conductivité de l'air reste constante quelle que soit la masse volumique du polystyrène. Par contre, plus le matériau est léger, plus la fraction volumique solide diminue et donc également la conduction via la phase solide. Quant à l'apport du rayonnement sur la conductivité thermique globale, on remarque qu'il est inversement proportionnel de la densité du matériau en l'absence d'opacifiant.



**Figure 3 : Conductivité thermique des matériaux isolants conventionnels, EPS : expanded polystyrene (Bouquerel 2012). Détail des contributions de différents phénomènes à la conductivité thermique totale en fonction de la densité du polystyrène ( $\lambda_{eq10}$ ).**

La littérature montre que les isolants thermiques conventionnels présentent tous des conductivités thermiques supérieures à celle de l'air immobile ( $25 \text{ mW} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  à pression atmosphérique). Ce sont généralement les laines minérales (laine de verre ou laine de roche) ou des matériaux synthétiques organiques tels que le polystyrène expansé (EPS) ou extrudé (XPS), le polyuréthane ou encore des matériaux biosourcés (Tableau 1). La littérature présente également une gamme d'isolants thermiques en rupture, qualifiés de « superisolants » qui se distinguent par des conductivités thermiques nettement plus faibles que celle de l'air statique (Tableau 1). Parmi ces superisolants, par ordre croissant de performance, on note les superisolants à pression atmosphérique (SIPA) et les panneaux isolants sous vide (PIV) étudiés dans le cadre de cette thèse.

**Tableau 1 : Conductivité thermique et coût des différents isolants thermiques**

Isolants	Laine de verre	Polystyrène (XPS)	Polyuréthane (PUR)	SIPA <sup>1</sup>	PIV <sup>2</sup>
Conductivité thermique (mW/ (m.K))	35	30	25	15	5
Coût (€/ (m <sup>2</sup> .ptR <sup>3</sup> ))	3	5	6	35	30

La capacité d'isolation thermique des isolants conventionnels repose principalement sur la diminution de la mobilité du gaz qu'ils renferment afin de limiter la convection naturelle. Le gaz concerné est généralement de l'air qui occupe 90% du volume du matériau. Plus les tailles de pores diminuent, plus le libre parcours moyen de l'air confiné dans la structure est réduit par l'effet Knudsen (équation 3). On favorise ainsi des matériaux dont les tailles de pores sont inférieures à 70 nm de diamètre (libre parcours moyen d'une molécule de gaz à pression et température ambiante).

<sup>1</sup> Super Isolant à Pression Atmosphérique (SIPA)

<sup>2</sup> Panneau Isolant sous Vide (PIV)

<sup>3</sup> Point de résistance thermique :  $1 \text{ ptR} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g0}}{\left(1 + 2C \frac{T}{\delta P}\right)}$$

3

Avec :

$\lambda_g$  = conductivité apparente d'un gaz confiné (mW/ (m.K))

$\lambda_{g0}$  = conductivité thermique de l'air non confiné (mW/ (m.K))

T : Température (K)

C : Constante

$\delta$  : Taille des pores (m)

P : Pression (Pa).

## 2. Enjeux de la recherche sur les PIV dans le cadre de ces travaux de thèse

Les PIV sont principalement constitués d'une âme (ou cœur) mésoporeuse<sup>4</sup> scellée sous une enveloppe hermétique qui sert de barrière aux gaz atmosphériques et assure le maintien d'un vide partiel dans la structure (Figure 4). Cette enveloppe est constituée le plus souvent d'une structure multicouche de films polymères, avec des dépôts métallisés d'épaisseurs variables suivant les applications (Dubelley 2016; Bouquerel 2012; Pons et al. 2014; Yrieix et al. 2014).



Figure 4 : Panneau Isolant sous Vide (PIV) et ses composants (Alam et al. 2011)

Les cœurs de PIV les plus simples et les moins chers sont généralement composés d'un mélange de fibres (verre ou polymère) et d'opacifiant. Les PIV qui possèdent les meilleures performances thermiques sont formulés à base de poudres de silices nanostructurées amorphes, d'opacifiant et de fibre de polyéthylène téréphtalate (PET). L'opacifiant, présent dans toutes les solutions, limite la propagation des ondes infrarouges. Il peut être sous forme granulaire ou fibreuse. Les fibres PET sont des renforts mécaniques qui aident à la manipulation du panneau après compaction du cœur et avant scellement dans l'enveloppe. Elles apportent de la cohésion à la matrice pulvérulente après compaction. Dans tous les cas, les cœurs de PIV sont **donc des composites ultraporeux**. Le squelette solide étant formé soit de fibres et d'opacifiants, soit formé par un matériau pulvérulent compacté associé à un faible pourcentage volumique de fibres et d'opacifiant.

La Figure 5 met en évidence l'intérêt des matériaux à structure cellulaire ouverte dans la recherche d'une faible conductivité thermique. On note ainsi que plus la taille des pores est faible, plus la conductivité thermique de l'air confiné dans les porosités diminue. Les diamètres de pores doivent préférentiellement être **inférieurs ou égaux à 200 nm** pour obtenir de très faibles conductivités

<sup>4</sup> Matériau mésoporeux est dit pour tout matériau dont les tailles de porosités sont comprises entre 2 et 50 nm de diamètre selon la terminologie IUPAC

thermiques (inférieures à 5 mW/(m.K), dans des gammes de vide partiel acceptable soit entre 1 et 100 mbar (Figure 5). Ces valeurs inhabituelles de conductivité thermique permettent de prescrire des épaisseurs d'isolants très faibles, généralement inférieures à 5 cm, ce qui est un avantage majeur dans la rénovation du bâti par l'intérieur (Simmler et al. 2005; Fricke et al. 2008; Bouquerel 2012), mais également dans toutes applications où gain de place et de masse sont critiques.

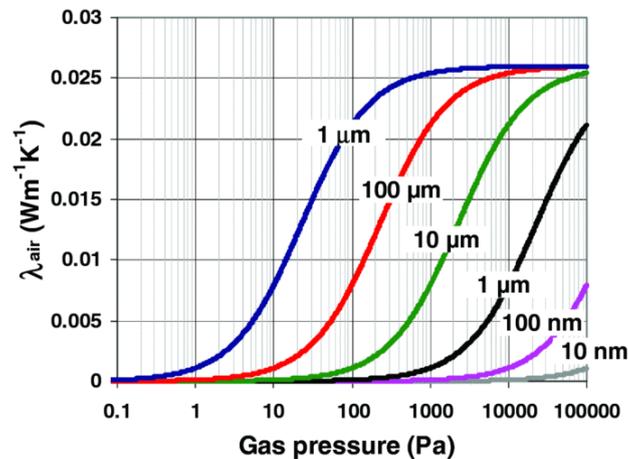


Figure 5 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la pression de l'air et de la taille des pores (Baetens et al. 2011)

L'utilisation de PIV dans la rénovation du bâti ancien présente un second avantage. En effet, d'après la Figure 6, l'isolation d'une façade opaque par l'intérieur entraîne l'utilisation de matériaux dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 20 et 40 cm, avec comme conséquence une diminution des surfaces habitables. Certaines études tiennent compte des pertes sur l'investissement locatif et patrimonial dans le choix des matériaux isolants, et non plus uniquement du prix des matériaux et de leur pose. Cette perte d'espace, très critique pour les petites surfaces, a notamment encouragé le développement de superisolants, les épaisseurs des PIV étant 10 fois plus faibles que celles des isolants classiques pour une même résistance thermique (Figure 6).

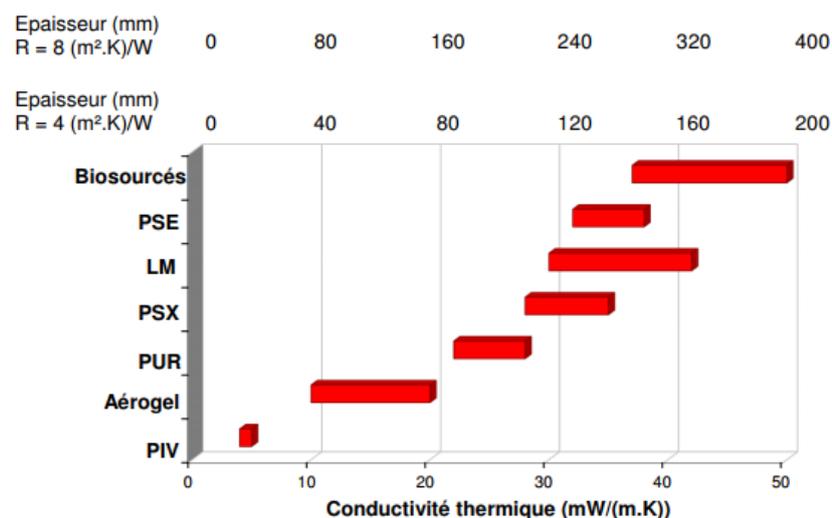


Figure 6 : Epaisseur d'isolants thermiques conventionnels et de super isolants pour obtenir une résistance thermique de 4 et 8 (m².K)/W, conductivité thermique de différents matériaux isolants (Dubelley 2016)

Cependant les PIV rencontrent un frein majeur à leur commercialisation. Onéreux, ils restent cantonnés à des applications à haute valeur ajoutée pour lesquelles il existe une forte contrainte d'espace disponible. Leur utilisation massive dans le secteur du bâtiment nécessite notamment de revoir à la baisse les prix des matières premières utilisées pour leur fabrication. Le coût moyen de solutions d'isolation, comparées par m<sup>2</sup> et par point de résistance thermique (1 ptR = 1 m<sup>2</sup>.K/W) est donné dans le Tableau 1 (Bouquerel 2012) pour des isolants conventionnels performants, des PIV ainsi que des Super Isolants à Pression Atmosphérique (SIPA).

Afin de réduire les coûts de fabrication des PIV, des travaux ont été initiés dès 2007 entre EDF R&D et la société Microtherm (ANR-ADEME BARISOL, EMMA-PIV) afin de développer des formulations de silice efficaces et à coût compétitif pour les âmes de panneaux isolants sous vide. Ces recherches avaient pour objectif la substitution des matières premières utilisées jusqu'à présent dans les PIV en remplaçant les silices pyrogénées par des silices précipitées, des fumées de silices ou bien des mélanges de ces différents produits. Les objectifs n'ayant pas été atteint durant ces travaux exploratoires la problématique du coût des PIV est restée d'actualité.

### 3. La problématique du projet de thèse

La Figure 7 compare les performances thermiques de différents matériaux utilisés comme cœur de PIV (fibres, mousses polymères à cellules fermées, minéraux pulvérulents compactés) en fonction de la pression interne de gaz. La courbe rouge, relative à un compact de silice pyrogénée (fumed silica) présente les plus faibles conductivités thermiques entre 1 et 100 mbar. Toutefois, on note également que les compacts de silices précipitées (precipitated silica) présentent des conductivités thermiques légèrement plus élevées. Ce n'est qu'à partir de 10 mbar que les deux courbes diffèrent, avec un comportement favorable pour la silice pyrogénée.

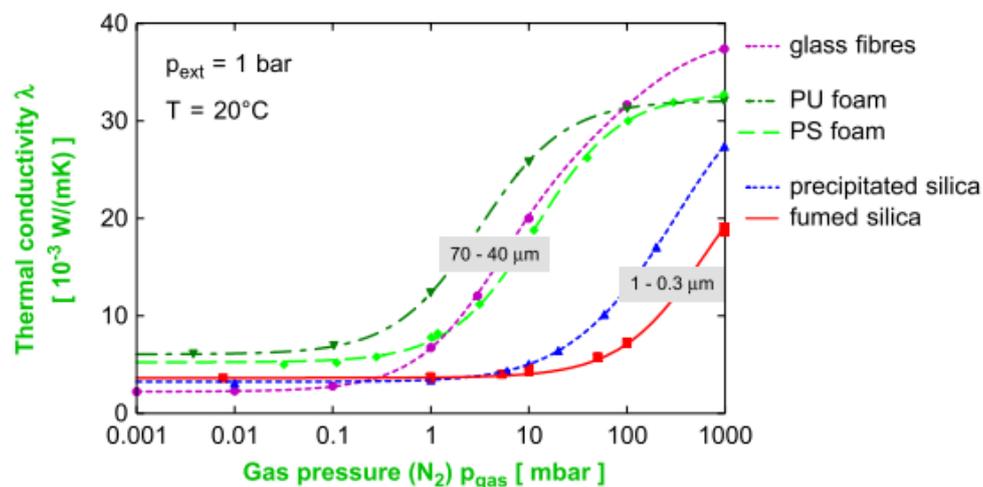


Figure 7: Conductivité thermique des fibres, mousses et poudres de silices en fonction de la pression (Fricke et al. 2008)

L'utilisation de silices précipitées représente une solution potentielle pour réduire les coûts des PIV. Les prix de matière étant respectivement d'environ 12 €/kg et 10 €/kg pour les silices pyrogénées (FS) et précipitées (PS), un gain de 20% sur le coût de la matière d'un PIV pour une formulation à même

densité est possible si on atteint des conductivités thermiques équivalentes avec les deux familles de silice.

Une formulation de PIV possède un cahier des charges qui comprend un volet thermique, mais également un volet propriétés mécaniques qu'il convient de prendre en compte. En première approximation, les produits doivent présenter une résistance en compression de l'ordre de 0,1 MPa pour pouvoir être placés dans l'enveloppe avant mise sous vide. Hors, sur les premières études réalisées (EDF & Microtherm), il a été noté que la densité requise pour assurer cette résistance était comprise entre 220 et 300 kg/m<sup>3</sup> pour les compacts de silices précipitées, contre 160 à 190 kg/m<sup>3</sup> pour les compacts de silices pyrogénées (Figure 8). Or, plus le produit final est dense, plus sa conductivité thermique est importante. On comprend alors l'intérêt de comprendre l'origine de la différence de comportement mécanique notée entre les deux familles de silices.

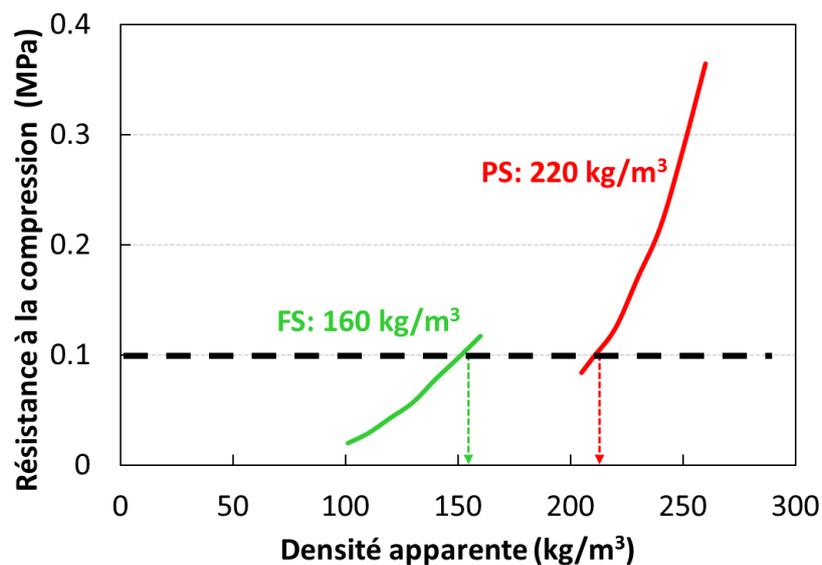


Figure 8 : Résistance à la compression de cœurs de panneaux isolants sous vide mis en forme à partir de silice précipitée (PS) et de silice pyrogénée (FS)

Les deux familles de silices pyrogénées et précipitées sont de grande diffusion, car elles sont utilisées dans de nombreuses applications, majoritairement sous forme de charges minérales dispersées (transport, énergie, santé, produits de beauté...) et parfois sous forme de compacts (catalyseurs, supports pour médicaments). Ces matériaux ont comme caractéristiques microstructurales : de grandes surfaces spécifiques, une structuration complexe depuis la particule élémentaire jusqu'à l'agglomérat de poudre, une très forte porosité, et comme caractéristiques fonctionnelles : une faible conductivité thermique, une faible compacité et donc des propriétés mécaniques limitées. Toutefois, dans l'état des connaissances publiées, rien ne permet d'expliquer les différences significatives observées sur le comportement mécanique des compacts de poudres de silices pyrogénées et précipitées.

L'objectif de ces travaux de thèse est donc de caractériser finement les propriétés mécaniques des compacts de poudres issues de deux familles de silices (précipitées - PS et pyrogénées - FS) mais aussi leurs propriétés structurales à différentes échelles. La connaissance de l'origine des différences des propriétés entre les silices PS et FS devrait permettre de définir des architectures « cibles » des silices

précipitées permettant de diminuer le coût matière des PIV, tout en gardant d'excellentes caractéristiques thermiques et mécaniques.

Dans cette optique, ce manuscrit s'articule autour de 7 chapitres, le premier présente un état de l'art de **la littérature scientifique**. Le second détaille **les différentes méthodes de caractérisations mécaniques et structurales** développées et adaptées au laboratoire MATEIS pour l'étude de ces poudres de silices nanostructurées. Ensuite, nous présenterons dans le troisième chapitre les résultats obtenus par microscopie électronique à transmission (MET), granulométrie laser ou encore diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) **pour caractériser l'ensemble des échelles (particules, agrégats, agglomérats, grains) de structuration de ces matériaux**. Cela sera suivi dans le quatrième chapitre **des résultats des essais de compression œdométrique** utilisés pour mettre en forme des compacts et également pour étudier le comportement des compacts en fluage et en relaxation de contrainte.

Nous présenterons dans le cinquième chapitre les **propriétés mécaniques des compacts de silice déterminées par indentation sphérique et flexion biaxiale**. Puis, le sixième chapitre proposera une analyse des **compacts de silices par diffusion des rayons X aux petits angles**. Cette technique offre l'avantage conséquent de pouvoir suivre l'évolution de chaque échelle de structuration des poudres étudiées (particule, agrégat, agglomérat, grain) lors de leur compaction. Le dernier chapitre, rassemblera les résultats principaux des deux volets de l'étude, caractérisation structure et propriétés mécaniques, autour d'une discussion générale.

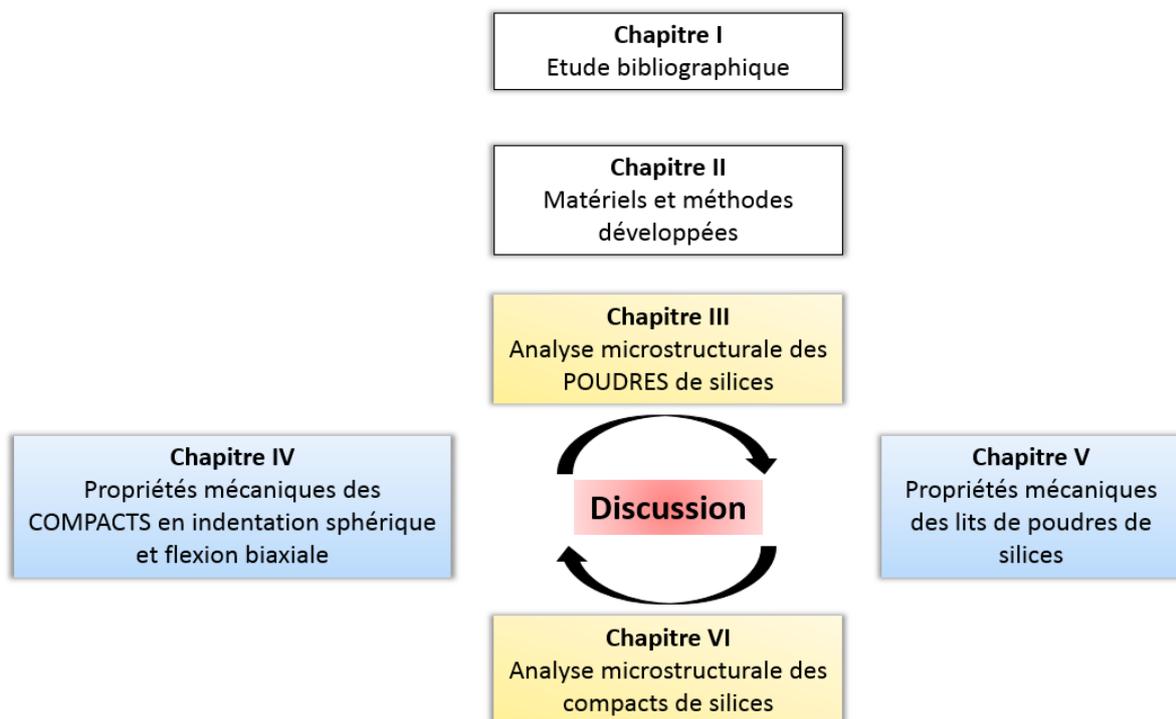
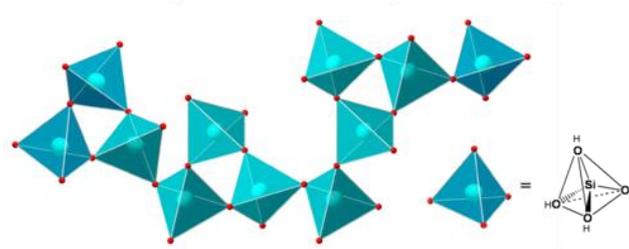


Figure 9 : Architecture du manuscrit.

## I. Recherche bibliographique

## Introduction

Dans la silice amorphe ou cristalline, l'atome de silicium est généralement relié à deux atomes d'oxygène sous forme de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en présence d'eau. Cela entraîne la formation d'un polymère inorganique dont le motif élémentaire de géométrie tétraédrique est  $\text{SiO}_4$ . Les tétraèdres de silices  $\text{SiO}_4$  sont reliés par leurs sommets via des ponts siloxanes Si-O-Si (Figure I. 1). Selon le degré de cristallisation, le réarrangement dans l'espace est plus ou moins ordonné.



**Figure I. 1 : Unité structurale des silices et structure de la silice amorphe atomes Si en rouge au sommet des tétraèdres rayon covalent 110 pm , O en bleu au centre des tétraèdres rayon covalent 46 pm )**

De par ses bonnes propriétés optiques, son apport en renforcement mécanique, sa disponibilité et son coût, la silice est un matériau utilisé dans une multitude d'applications industrielles. De ce fait, un grand nombre de voies de synthèse assurent la production d'une gamme conséquente et étendue de silices. Chacune possède des propriétés structurales spécifiques (taille, morphologie, porosité, réactivité...) correspondant à ses applications.

Ainsi, les silices sont très répandues dans le domaine des matériaux composites en tant que charge dans les polymères (renforcement mécanique, faible conductivité, ...) (Prasertsri & Rattanasom 2012; Baeza 2013), dans le domaine de la santé en tant qu'excipient dans les comprimés ou encore dans le domaine des matériaux granulaires, comme lubrifiant (Hakim et al. 2005; Yao et al. 2002). La très grande majorité des applications actuelles utilise la silice comme un additif, qui est dispersé en fraction volumique faible de manière homogène dans le composite final (composites, granulaire, agent de rhéologie). Les applications en santé et en superisolation sont en rupture puisque l'on forme alors des compacts de volume nanoporeux maîtrisés soit pour transporter un principe actif (exemples des vitamines) soit pour piéger un volume important d'air sec (superisolation).

### I.1. Synthèse de poudres de silices amorphes

Trois précurseurs dominent les procédés de synthèse des silices : les halogénures de silicium ( $\text{SiCl}_4$  et  $\text{SiF}_4$ ), les silicates solubles ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) et les alcoxysilanes ( $\text{Si}(\text{OR})_4$  avec R groupe méthyl ou éthyl) (Legrand et al. 1990). Chacun fait l'objet d'une voie de synthèse en phase vapeur ou ne phase liquide comme résumé dans le Tableau I. 1.

**Tableau I. 1 : Principales catégories de silices de synthèse (Morel 2008; Renaudin 2007), (Legrand 1998)**

Silices obtenues par voie humide		Silice par voie gazeuse		
Gels de silice (Stöber)	Silices précipitées	Arcs électriques	Silices pyrogénées	Plasma

### I.1.1.Voie gazeuse : la combustion

Elle consiste en la décomposition à haute température d'halogénures de silicium en présence d'hydrogène et d'oxygène (Equation I.1). Elle se déroule entre 1000 et 1200°C avec une flamme, un plasma ou un arc électrique (Morel 2008; Renaudin 2007), (Vansant et al. 1995) (Ulrich 1984). C'est le procédé d'hydroxygénation qui est utilisé industriellement et qui permet d'obtenir des produits de haute pureté (> 99,95 %).



L'introduction de tétrachlorosilane gazeux selon la réaction globale (Equation I. 1) permet d'obtenir des particules de silice et de l'acide chlorhydrique. Ainsi, se forment dans la flamme des particules élémentaires, de diamètres compris entre 7 et 50 nm. Les particules coalescent pour former des agrégats stables dont les tailles varient entre 100 et 500 nm. La phase de refroidissement assure la floculation des agrégats sous forme d'agglomérats dont les tailles sont d'ordre micrométrique (de 1 à 50 µm) (Ulrich 1984). Ces silices sont également appelées silices de pyrohydrolyse ou de combustion. Le mécanisme de synthèse des silices pyrogénées a bien été décrit par Ulrich en 1984 (Figure I. 2). Près du réacteur de flamme, où la température est la plus élevée, il y a formation de protoparticules de l'ordre de 1 nm de diamètre qui croissent comme décrit précédemment.

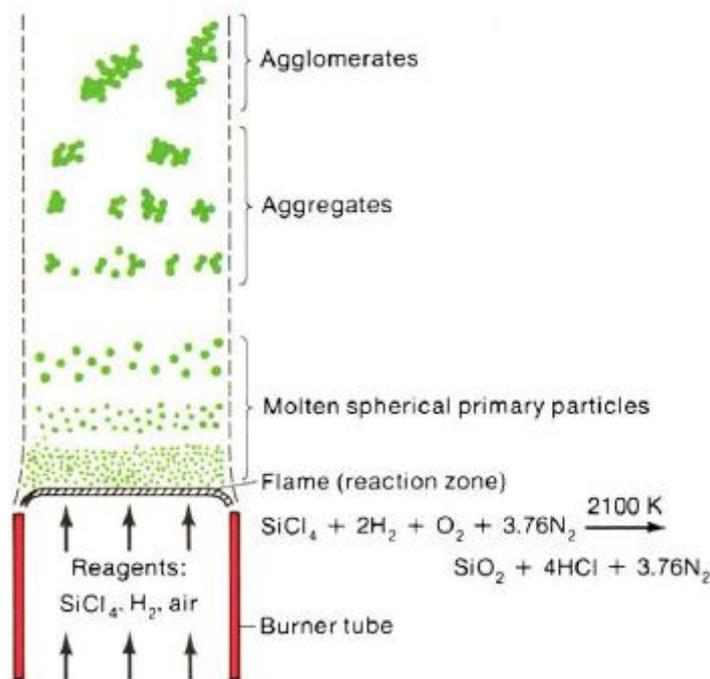


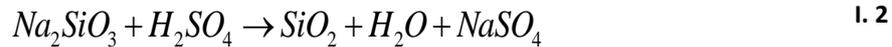
Figure I. 2 : Les trois échelles structurales des silices amorphes et procédés de synthèse des silices pyrogénées (Ulrich 1984)

Ces silices se présentent sous forme d'agglomérats très ouverts faiblement liés (Legrand et al. 1990; Seekkuarachchi & Kumazawa 2008). Leur masse volumique apparente est très faible (20 à 50 kg/m<sup>3</sup>) comparée à celle d'une silice cristalline dense comme le quartz qui vaut 2500 Kg.m<sup>-3</sup>.

## I.1.2.Voie de synthèse aqueuse : l'hydrolyse

### I.1.2.1. Silices précipitées

Les silices précipitées sont obtenues par l'action d'un acide ou d'une base sur des solutions de silicates solubles comme le silicate de sodium  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou de potassium  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (Equation I.2). Les morphologies et les tailles des particules obtenues sont très diverses. Elles dépendent du pH, de la force ionique de la solution, de la température de synthèse, de l'agitation et de la cinétique de la réaction entre autres.



Industriellement, le procédé peut être résumé en trois grandes étapes. Tout d'abord, les silicates de sodium ou de potassium sont dissous dans l'eau. Puis, la solution est neutralisée par de l'acide sulfurique (ou par une base) ce qui permet ainsi de former de la silice et du sulfate de sodium ou de potassium. Ce dernier sera éliminé par filtration lors de lavages successifs. A l'issue de cette étape, on récupère un gâteau de filtration qui est séché pour éliminer l'eau restante. Ce dernier est ensuite mis en forme selon différents procédés (sous forme de granules ou de microperles par exemple) (Rouquerol & Luciani 2003; Saleh & Guigon 2009; Gomez & Khashayar 2012).

La réaction débute par une étape de nucléation avec la formation de germes qui croissent pour former les dispersions colloïdales (sols de silices) ou agrégats de silice. Les sols de silices sont obtenus en maintenant un pH supérieur à 7 et une faible force ionique. Le caractère basique du milieu permet de maintenir une forte répulsion électrostatique entre les particules de colloïdes. L'utilisation de faibles concentrations de sels limite l'écrantage des charges. Les particules élémentaires croissent ainsi et atteignent des diamètres compris entre 5 et 100 nm (Moro 2013; Madeline et al. 2007).

Quant à la formation d'agrégats de silices, elle est obtenue en milieu acide avec une forte force ionique. Pour éviter la formation de gel, la solution est parfois soumise à une agitation thermique. Cette étape est suivie de différents traitements tels que des lavages et des filtrations successifs pour éliminer les sels formés lors de la synthèse (Madeline 2005; Moro 2013). Les dispersions ou résidus de filtration sont ensuite séchées puis subissent des étapes de mise en forme adaptées à l'application ciblée, comme le broyage, la micronisation ou encore l'atomisation. Ces étapes conditionnent fortement la poudre obtenue, en particulier la taille des grains macroscopiques manipulés dans le domaine applicatif. Dans ces travaux de thèse, le grain de poudre est défini comme étant la plus grande échelle de structuration de la poudre. La valeur de sa taille est de l'ordre du micron.

Contrairement aux silices pyrogénées, les silices précipitées possèdent un caractère très hydrophile (plus forte capacité d'adsorption d'eau). Le Tableau I. 2 récapitule les caractéristiques principales de ces deux types de silices. On note en particulier :

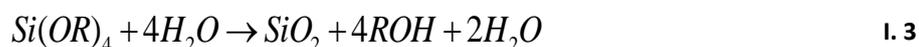
- la masse volumique intrinsèque légèrement plus faible des précipitées,
- la possibilité d'obtenir des particules primaires de large tailles pour les précipitées
- la structure ouverte propre aux agrégats de silices pyrogénées

Tableau I. 2 : Caractéristiques générales des silices amorphes (Vansant et al. 1995)

<b>Caractéristiques</b>	<b>Silice pyrogénée (Fumed silica)</b>	<b>Silice précipitée (Precipitated silica)</b>
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	50 – 600	30 – 800
<b>Diamètre particule primaire (nm)</b>	5 - 50	5 – 100
<b>Masse volumique intrinsèque (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,2	1,9 – 2,1
<b>Structure des agrégats</b>	Chaînes ouverte	Faiblement agrégée

### I.1.2.2. Silice de type « Stöber »

La deuxième possibilité de synthèse par voie aqueuse est d'obtenir des gels de silice à partir de l'hydrolyse – condensation d'un alcoxysilane en milieu alcoolique basique (Equation I.3).



C'est la voie sol-gel, très utilisée en laboratoire pour la synthèse de particules de silice monodisperses. Développée initialement par Stöber (Stöber et al. 1968a), le procédé sol-gel permet de contrôler facilement la taille des nanoparticules ainsi que la fraction massique en silice. Les gels obtenus peuvent évoluer en aérogels ou en xérogels<sup>5</sup> selon le procédé de séchage appliqué. Ainsi, l'aérogel est synthétisé en remplaçant le liquide par du gaz (généralement le dioxyde de carbone) en conditions supercritiques dans un autoclave sous haute pression. Cela permet de produire des gels dont le volume ne varie pas pendant le séchage. Quant au xérogel, il est obtenu à une température proche de l'ambiante, par évaporation simple de l'eau formée lors de sa synthèse. On y observe une réduction de 5 à 10% de son volume (Legrand et al. 1990). Dans les deux cas, la texture des produits formés dépend sensiblement de l'équilibre entre croissance, agrégation des germes et leur maturation. Ces paramètres sont reliés au pH, à la force ionique, à la température ainsi qu'à la concentration des réactifs et additifs dans la solution.

Les différentes voies de synthèse des silices amorphes sont regroupées dans la Figure I. 3. Dans cette étude, nous nous intéresserons plus précisément aux poudres de silices précipitées et pyrogénées.

<sup>5</sup> L'aérogel et le xérogel sont deux produits obtenus par voie liquide comme pour les silices précipitées. La différence réside dans le procédé final de séchage.

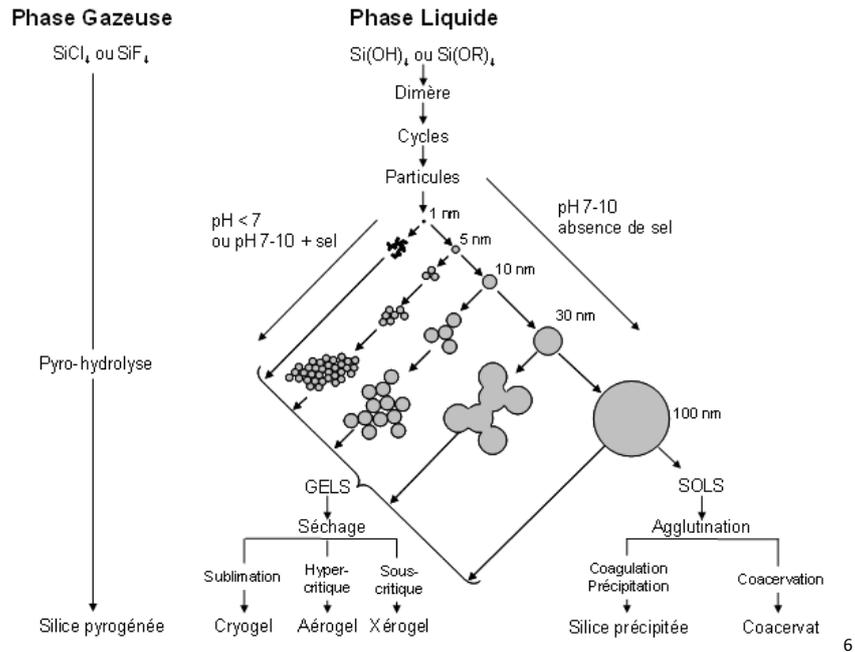


Figure I. 3 : Différentes voies de synthèse des silices amorphes (Legrand 1998)

## I.2. Réactivité et chimie de surface des silices

### I.2.1. Groupements de surface des silices

La silice pure présente deux types d'atomes à sa surface : l'oxygène et le silicium. Toutefois, la simplicité de sa notation chimique ( $\text{SiO}_2$ ) cache une chimie de surface complexe et parfois difficile à caractériser. Les atomes d'oxygène et de silicium sont impliqués dans différents types de liaisons. D'une part la liaison siloxane qui lie deux atomes de silicium via un atome d'oxygène ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ). D'autre part, les liaisons silanols notées  $\text{Si}-\text{OH}$ . Quel que soit la nature de la silice, ces deux types de liaisons coexistent en surface. Leur existence a été supposée dès 1934 (Zhuravlev 2000). Dès lors, un grand intérêt est porté à la réactivité des groupements à la surface des silices pour maîtriser les greffages et adapter leur utilisation à différents domaines d'application (Hair & Hertl 1969; Leventis et al. 2002; Moro 2013; Ek et al. 2001). Sont ainsi distingués trois types de groupements silanols :

Tout d'abord, les groupements **silanols isolés ou libres** où l'atome de silicium est lié à un seul groupement hydroxyle. Ces silanols sont relativement espacés entre eux ( $d > 0,33 \text{ nm}$ ) ce qui permet d'admettre qu'ils ne peuvent pas interagir avec leurs plus proches voisins. Les interactions avec les molécules d'eau de l'air ambiant sont très faibles (Burneau et al. 1990; Young 1958; Zhuravlev 2000; Hair & Hertl 1969). En pratique, ils sont souvent localisés dans les porosités fermées des silices. Leur proportion est donc élevée dans les synthèses par voie sol-gel et presque absente dans le cas des silices précipitées denses. Ces groupements peuvent tout de même apparaître sous certaines conditions de vieillissements sévères (températures élevées, forte humidité relative) (Morel 2008; Yrieix et al. 2014).

<sup>6</sup> Un **coacervat** est une petite gouttelette sphéroïdale de particules colloïdales en suspension, dont la cohérence par rapport au liquide environnant est assurée par les forces hydrophobes du contenu.

Ensuite, les **silanols vicinaux** pour lesquels l'atome de silicium est ancré à une fonction hydroxyle tout en interagissant avec ses voisins par des liaisons hydrogènes. Selon leur densité surfacique et leur répartition à la surface de la silice, ces silanols vicinaux peuvent former de longues chaînes. Lorsqu'un silanol vicinal se retrouve en fin de chaîne, il est qualifié de « terminal » (Figure I. 4).

Enfin, les **silanols géminés**, plus rares, où l'atome de silicium est lié à deux groupements hydroxyles en même temps. Les fonctions hydroxyles sont tellement proches qu'elles ne peuvent interagir entre elles (Burneau et al. 1990; Zhuravlev 2000; Hair & Hertl 1969; Young 1958).

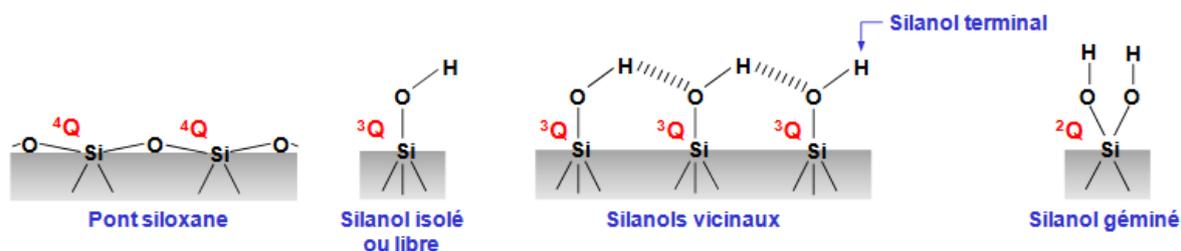


Figure I. 4 : Les différents groupements de surface des silices amorphes et leur nomenclature (Moro 2013)

### I.2.2.Nomenclature structurale

En plus de leur terminologie chimique (§ I.2.1), on distingue une nomenclature sous la forme  $^nQ$  où l'exposant  $n$  correspond au nombre de liaisons siloxanes (Si-O-Si) pour un atome de silicium. Citons, un tétraèdre  $^4Q$  correspond à la structure  $SiO_4$ , un silanol isolé sera représenté par une terminologie  $^3Q$  et le silanol géminé par une configuration  $^2Q$  (Figure I. 4). Cette nomenclature est largement utilisée en RMN du  $^{29}Si$  et en spectroscopie IR (Burneau et al. 1990)(Legrand et al. 1990). Les bandes d'adsorptions des silanols en spectroscopie infrarouge sont résumées dans le Tableau I. 3.

Tableau I. 3 : Bandes d'adsorption des différents types de silanols en spectroscopie infrarouge

Silanols	Isolés et géminés	Terminaux	Internes	Vicinaux
$\nu_{OH} (cm^{-1})$	3740-3745	3710-3715	3660-3670	3520

D'autres techniques de caractérisation de ces groupements de silices existent. On peut notamment citer l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de déterminer les groupements de surface de la silice. Il a été montré par Ek et al (Ek et al. 2001) et Mueller et al (Mueller et al. 2003) que le nombre de silanols pouvait être estimés à partir de la perte de masse des échantillons lors d'une montée lente en température (5°C/min) jusqu'à 1250° C. La difficulté dans ce type d'analyse est de distinguer les phénomènes de déshydratation provenant de l'eau physisorbée à la surface de la silice et de la déshydroxylation (départ de silanols). Ek et al proposent ainsi de considérer la perte de masse due à l'élimination de l'eau physisorbée jusqu'à 200°C en se référant aux travaux de Zhuravlev sur l'effet de la température sur l'hydroxylation des silices (Ek et al. 2001). Au-delà de cette température, les variations de masse sont attribuées au départ des silanols (Zhuravlev 2000).

Ces techniques sont généralement couplées à d'autres techniques pour avoir un aperçu global du comportement des silices étudiées.

### I.2.3. Adsorption de l'eau

L'adsorption est un phénomène général qui se produit lors de l'exposition d'une surface à un gaz. Ce dernier est capté par les atomes de surface du solide. A contrario, l'absorption est un phénomène qui assure la pénétration d'un fluide à l'intérieur du solide. On définit alors l'**adsorbant** comme étant la surface qui accueille le gaz et l'**adsorbat** le fluide susceptible d'être retenu à la surface (Sun et al. 2016).

#### I.2.3.1. La chimisorption

L'adsorption chimique de molécules de gaz à la surface d'un solide modifie ses propriétés de surface. En effet, ce processus fait intervenir des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans le cas de la silice, que son réseau soit ordonné (cristallin) ou désordonné (amorphe), les liaisons siloxanes (Si-O-Si) à leur surface sont plus ou moins contraintes. Comme le mentionne Young dans ses travaux portant sur les interactions de la vapeur d'eau à la surface des silices (Young 1958), la capacité d'un gaz à se chimisorber dépend de l'angle des liaisons Si-O-Si présentes à la surface de la silice. Ainsi, plus le site présente un caractère basique, plus la dissociation du siloxane en deux liaisons hydroxyles de type Si-OH ou silanol est facilitée. Il s'agit de l'*hydroxylation* (Figure I. 5).

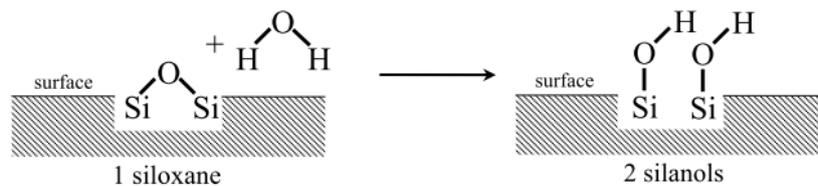


Figure I. 5 : Schématisation du processus d'hydroxylation d'un groupement siloxane (Morel 2008)

Cette réaction dépend généralement de plusieurs paramètres, la température et l'humidité étant les plus importants. Le mode de synthèse de la silice joue également un rôle important. En effet, la voie aqueuse assure l'apparition des groupements OH en surface dès la formation du précurseur  $\text{Si}(\text{OH})_4$  et tout au long des phases de condensation et de polymérisation nécessaires à la formation des particules de silice (Figure I. 6). C'est ainsi que se forme la couche d'eau chimisorbée (Legrand 1998).

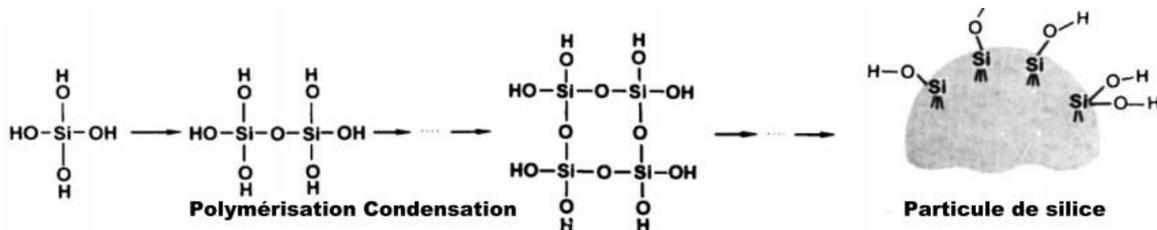


Figure I. 6 : Condensation et polymérisation en phase aqueuse – Formation de la monocouche chimisorbée (Zhuravlev 2000)

Le mécanisme d'hydroxylation est réversible à haute température. L'eau chimisorbée peut être soustraite (déshydroxylation) en chauffant à des températures pouvant atteindre 1200°C pour avoir une surface complètement vierge de OH (Zhuravlev 2000; Young 1958).

### I.2.3.2. La physisorption

Contrairement à la chimisorption, la physisorption ne fait intervenir que des interactions de faible intensité entre le gaz et la surface du matériau étudié. L'exposition des surfaces de silices à l'air humide ou à l'eau entraîne une adsorption de molécules d'eau. En effet, les silanols de surface, précédemment décrits présentent un moment dipolaire et des caractères acido-basiques semblables à ceux de la molécule d'eau. Par conséquent, les interactions entre silanols et l'eau se font via des liaisons hydrogènes principalement. Or, la surface des silices n'étant pas complètement hydroxylée, des interactions de plus faible intensité peuvent également exister entre les siloxanes et des molécules d'eau (Young & Bursh 1960; Young 1958)(Zhuravlev 2000; Gun'ko et al. 2005). Compte tenu de la complexité de ces phénomènes et de la diversité de la population de OH en surface, Klier, Zettlemoyer et al ont proposé deux processus d'hydratation d'une silice selon que sa surface présente ou non des sites hydrophobes (Klier & Zettlemoyer 1977). Il est à savoir que la définition d'hydrophobie dans ce cas est donnée par l'énergie d'adsorption de l'eau. Si cette dernière est supérieure à l'énergie de liquéfaction de l'eau ( $|\Delta H_L| = 44 \text{ kJ/mol}$ ), alors le site est hydrophobe. Si, l'énergie d'adsorption de l'eau est inférieure à  $44 \text{ kJ/mol}$  alors, le site est considéré comme étant hydrophile.

Ainsi, le premier mécanisme d'hydratation des silices concerne les surfaces pleinement hydroxylées. Dans ce cas, il n'y a pas ou très peu de siloxane en surface et les configurations de silanols ont une affinité qui est au minimum proche de  $|\Delta H_L|$ . Cela permet d'obtenir une physisorption homogène après contact avec la vapeur d'eau.

Lorsque la surface est toute ou en partie hydrophobe, l'hydratation de surface est plus hétérogène. En effet, le séchage d'une silice à plus de  $400^\circ\text{C}$  entraîne un enrichissement de la surface en silanols isolés et en siloxanes. S'il existe des sites hydrophiles, l'eau viendra se condenser à leur surface. Cela entraîne une augmentation de l'énergie d'adsorption de l'eau. Par conséquent, la présence d'eau augmente la valeur de  $\Delta H_L$ . Il y aura donc formation de *clusters* ou paquets d'eau dispersés à la surface de la silice (Klier et al. 1973). Dans leurs travaux, Klier et al observent ce phénomène sur des surfaces complètement hydrophobes mais présentant quelques silanols isolés (Klier & Zettlemoyer 1977). La formation de ces clusters fait apparaître des zones hydratées adjacentes à des zones hydrophobes. Cette exposition permanente à l'eau va accélérer l'hydratation des sites hydrophobes et donc hydroxyler progressivement l'ensemble de la surface (Burneau et al. 1990; Nader et al. 2014) (Figure I. 7). D'après Zhuravlev, c'est essentiellement ce processus qui hydroxyle les siloxanes peu contraints.

Ces mécanismes de réhydratation peuvent être très longs. Ainsi, une silice de surface spécifique de  $340 \text{ m}^2/\text{g}$  calciné à  $900^\circ\text{C}$  peut prendre jusqu'à 5 ans pour une réhydratation totale après exposition à l'air ambiant. (Zhuravlev 2000)

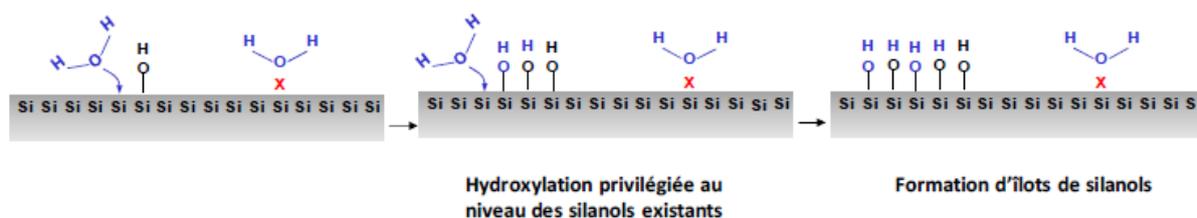


Figure I. 7 : Hydroxylation progressive des silanols résiduels (Moro 2013)

### I.2.3.3. La condensation capillaire dans les matériaux poreux

Lorsque la pression partielle en vapeur d'eau est élevée, un phénomène de condensation capillaire apparaît dans les porosités des silices. Celui-ci est favorisé par la présence de groupements silanols en surface qui assurent une adsorption massive d'eau via le réseau poreux des silices amorphes. Ce phénomène est régi principalement par l'équation de Laplace qui prend en compte la tension superficielle entre le solide et l'eau, l'angle de contact de l'eau à la surface de la silice ainsi que les pressions partielles de l'interface gaz/liquide. Deux possibilités existent, selon le caractère mouillant ou non du liquide sur le solide. Ici, nous nous intéresserons à la mouillabilité de la silice par l'eau. Si un pore est rempli d'un liquide mouillant, il se forme à sa surface un ménisque concave du fait de l'affinité de l'eau aux molécules à la surface du solide. Dans le cas de la silice, ces dernières sont essentiellement les groupements silanols. Ce ménisque décrit l'équilibre thermodynamique à l'interface liquide/ gaz alors que les pressions de ces milieux diffèrent (Figure I. 8).

Dans le cas d'une interface liquide/gaz sphérique, cet équilibre est donné par l'équation de Laplace (I.4)

$$p_v - p_l = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{I.4}$$

Avec  $p_v$  : la pression de vapeur,  $p_l$  : la pression du liquide,  $r$  : le rayon du ménisque et  $\gamma$  la tension superficielle liquide/solide.

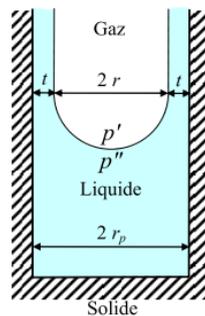


Figure I. 8 : Interface liquide/gaz dans un milieu capillaire (Morel 2008)

Cette équation a été affinée par Lord Kelvin qui appliqua cette formule au cas de la condensation capillaire dans des pores cylindriques. Il a ainsi permis de faire le lien entre le rayon sphérique du ménisque et la pression partielle du gaz  $i$ ,  $p_i/p_i^*$  (Equation I.5) :

$$\ln \frac{p_i}{p_i^*} = -\frac{2\gamma v^L}{rRT} \quad \text{I.5}$$

Avec  $p_i$  : la pression partielle,  $p^*$  : la pression de vapeur saturante,  $r$  : le rayon du ménisque,  $v^L$  : le volume molaire du liquide,  $\gamma$  : la tension superficielle,  $R$  : la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

A partir de cette équation, on peut déduire le rayon du ménisque ( $r$ ) à partir duquel se produit la condensation capillaire à partir de la relation I.6:

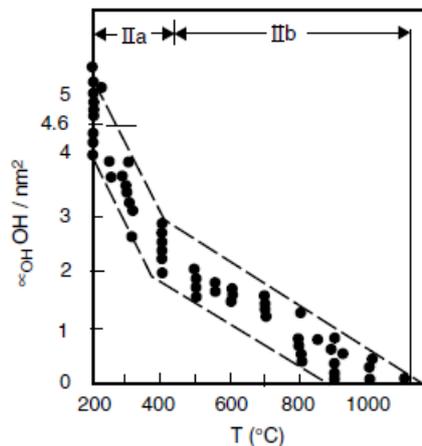
$$r_p = r + t \quad \text{I.6}$$

$r_p$ , le rayon du pore,  $r$  le rayon de gaz à l'intérieur et  $t$  l'épaisseur du film de liquide (Figure I. 8).

La condensation capillaire dans les milieux poreux peut être à l'origine de forces capillaires. Elles seront détaillées dans le paragraphe I.3.4.

### I.2.4.Effet de la température sur la chimie de surface

La déshydratation de la surface de la silice consiste au départ en l'élimination de l'eau physisorbée jusque 200°C puis à des températures supérieures à l'élimination progressive de l'eau chimisorbée, totale vers 1150 °C (Figure I. 9). Ces phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation ont été bien détaillés dans les travaux de Zhuravlev (Figure I. 9). En se basant sur une centaine de silices, il a mis en évidence l'influence de la température sur la nature et la proportion des groupements silanols (Zhuravlev 2000).



**Figure I. 9 : Nombre de silanols en fonction de la température de séchage sous vide pour différentes silices (les courbes en pointillés représentent les données expérimentales (16 échantillons avec des surfaces spécifiques comprises entre 11 et 905 m<sup>2</sup>/g). Zones de déshydroxylation IIa (200 à 450°C) et IIb (entre 450 et 1100°C) (Zhuravlev 2000)**

Zhuravlev a montré que la concentration en OH de surface diminue de manière continue en augmentant la température sous vide (Figure I. 9). Cela a été résumé en 6 étapes, détaillées ci-après, en allant de l'état le plus hydroxylé de la silice (25°C sous vide) à l'état le plus sec (> 1200°C).

$\theta_{OH}$  et  $\theta_{Si}$  désignent respectivement la fraction surfacique d'atomes de silicium hydroxylés et non hydroxylés en pourcentage et  $\alpha_{OH}$  correspond à la concentration surfacique donnée en nombre de OH par unité de surface (nm<sup>2</sup>).

#### L'état initial

A 25°C sous air ambiant (état initial), les SiO<sub>2</sub> de surface sont dans un état d'hydroxylation maximal s'ils sont pleinement hydroxylés au départ ( $\alpha_{OH} = 4,6$  OH/nm<sup>2</sup>;  $\theta_{OH} = 1$ ). Ainsi, les SiO<sub>2</sub> sont recouverts d'eau physisorbée en multicouches et tous les types de silanols sont présents. On considère alors une forte

présence de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau physisorbées. De plus, les groupements OH internes sont présents à l'intérieur du squelette de silice.

### 1<sup>ère</sup> étape : Transition de l'étape 1 à l'étape 2 : 25°C sous vide

La première phase traduit le passage d'une atmosphère ambiante au vide à 25°C. Cela implique une élimination des couches d'eau physisorbées en surface. Ce phénomène est réversible dès que l'on expose la silice à une atmosphère humide (Figure I. 10).

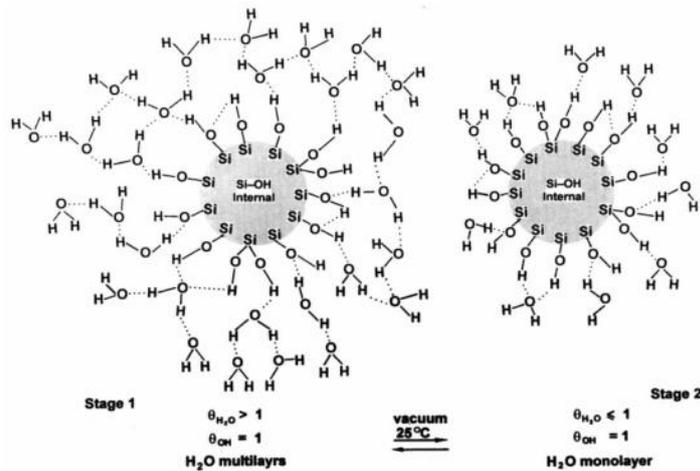


Figure I. 10 : La transition de l'état initial à l'étape 2 (Zhuravlev 2000)

### La 2<sup>ème</sup> étape : Passage de 25 à 190°C sous vide

La surface de la silice est à son état d'hydroxylation maximal ( $\alpha_{OH} = 4,6 \text{ OH/nm}^2$  ;  $\theta_{OH} = 1$ ) et tous les types de silanols coexistent. La surface est couverte d'une fine couche d'eau physisorbée qui disparaît totalement vers la fin de cette étape. Les liaisons OH assurent la connexion entre les molécules d'eau physisorbée et les OH de surface. De plus, les OH internes sont présents à l'intérieur du squelette de silice (Figure I. 11).

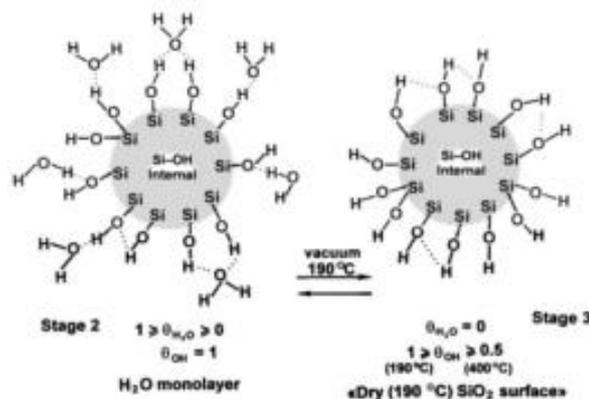


Figure I. 11 : Transition de l'étape 2 à 3 (Zhuravlev 2000)

Le passage de la température de 25 à 190°C sous vide entraîne une élimination totale de la couche d'eau physisorbée tandis que la surface de la silice reste pleinement hydroxylée. Comme précédemment, ce phénomène est réversible par exposition à une atmosphère humide.

### 3<sup>ème</sup> étape : Passage de 190°C à 400°C sous-vide

Le taux d'hydroxylation de surface diminue significativement ( $4,6 \text{ OH/nm}^2 < \alpha_{\text{OH}} < 2,35 \text{ OH/nm}^2$ ). Les différents types de OH coexistent mais le taux de OH isolés augmente de 1,2 à 2,5  $\text{OH/nm}^2$ . Ainsi, la concentration de silanols liés décroît (de 2,8 à 0,0  $\text{OH/nm}^2$ ) jusqu'à leur suppression totale à 400°C. Par conséquent, les OH internes disparaissent progressivement en augmentant la température et la durée du traitement thermique de la silice (Figure I. 12)

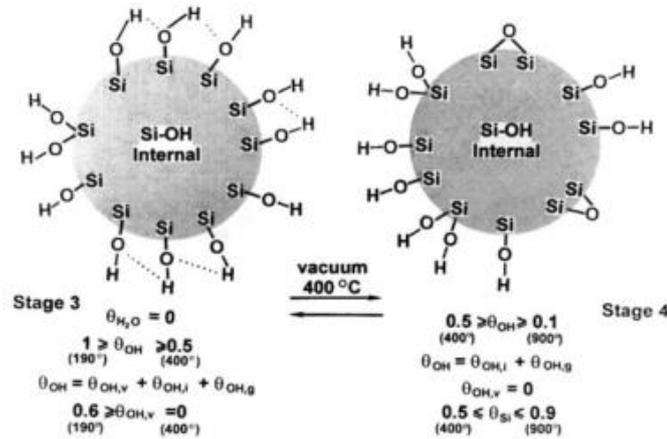


Figure I. 12 : Transition de l'étape 3 à 4 (190 – 400°C) (Zhuravlev 2000)

Le passage de 190°C à 400°C entraîne la disparition de tous les OH vicinaux. La surface des silices est plus riche en silanols simples et doubles non liés en surface. Ici encore, la ré-hydroxylation est possible par exposition à un excès de vapeur d'eau. Elle se produit par réouverture des ponts siloxanes (Figure I. 5).

#### 4<sup>ème</sup> étape : 400 – 900°C, sous vide (Figure I. 13)

Ici, le taux d'hydroxylation de la surface diminue mais de manière moins importante ( $0,5 \geq \theta_{\text{OH}} \geq 0,1$  et  $2,35 \geq \alpha_{\text{OH}} \geq 0,40 \text{ OH/nm}^2$ ). On retrouve uniquement des silanols isolés et géminaux en surface. Leur concentration diminue respectivement telle que  $2,05 \geq \alpha_{\text{OH},\text{I}} \geq 0,40$  et  $0,30 \geq \alpha_{\text{OH},\text{G}} \geq 0,0 \text{ OH/nm}^2$ .

A des températures proches de 800 et 900°C, la surface est libre de silanols doubles (géminaux). Les silanols internes disparaissent complètement du squelette de silice et toute la surface de la silice est totalement couverte de groupement siloxanes (Si-O-Si). Le processus de frittage s'amorce avec apparition d'un retrait dimensionnel.

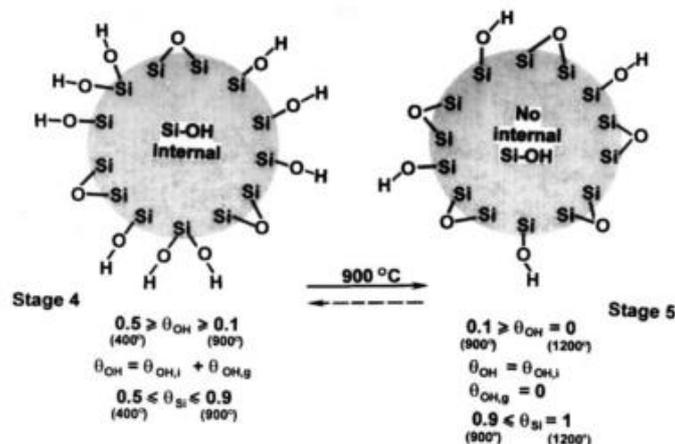


Figure I. 13 : Transition de 400 à 900 °C (Zhuravlev 2000)

Le passage du pallier de température à 900°C conduit donc à une perte totale des silanols géminaux et internes (Figure I. 13). Il ne reste plus que les OH isolés qui s'hydroxylent difficilement à l'air ambiant même s'ils sont exposés à une atmosphère humide. Toutefois, le phénomène est réversible dès 100°C en atmosphère humide.

**5<sup>ème</sup> étape : De 900 à 1200°C** (Figure I. 14)

Le taux de silanols isolés diminue jusqu'à leur disparition totale. La surface est alors dominée par des ponts siloxanes Si-O-Si ( $0,9 \geq \theta_{Si} \geq 1$  et  $4,20 \geq \alpha_{Si} \geq 4,60$  OH/nm<sup>2</sup>). La densification et le frittage du squelette de silice se poursuit.

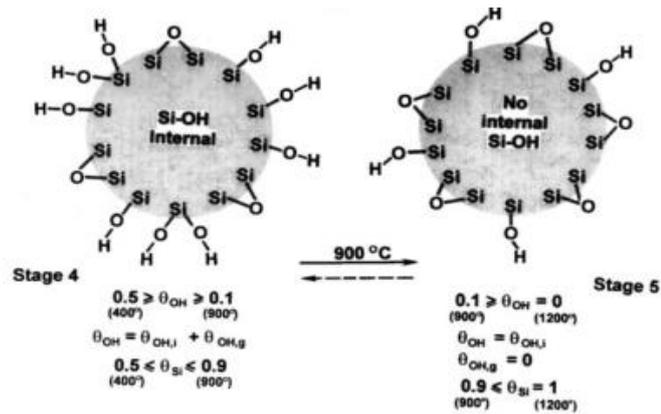


Figure I. 14 : Transition de 900 à 1200°C (Zhuravlev 2000)

Au-delà de 1200°C, la surface est uniquement constituée de groupements siloxanes ( $\theta_{Si} = 1$  et  $\alpha_{Si} = 4,60$  OH/nm<sup>2</sup>) (Figure I. 15).

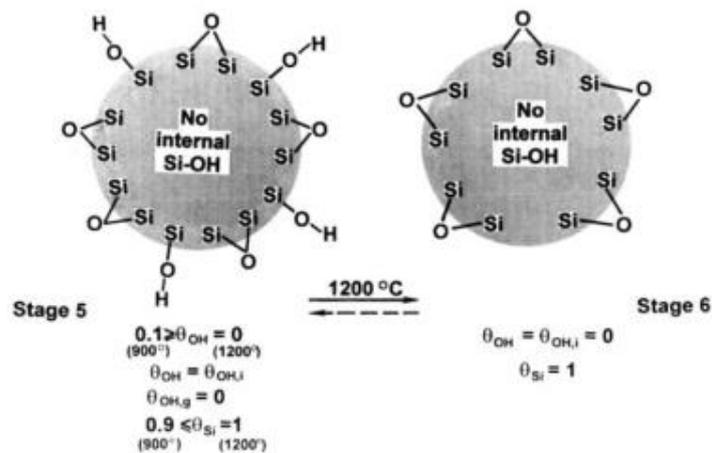


Figure I. 15 : Transition à 1200°C (Zhuravlev 2000)

L'influence de la température sur la densité surfacique en silanols des silices permet de se rendre compte des différences d'hydrophilie entre les deux familles de silices pyrogénées et précipitées. En effet, cette dernière étant obtenue par voie liquide, elle sera beaucoup plus sensible à la température. Son évolution suivra le cheminement décrit précédemment par Zhuravlev (Zhuravlev 2000). Quant aux silices pyrogénées obtenues par combustion, leur état de surface est plus riche en groupements siloxanes (Si-O-Si). Leur hydroxylation se fera dans le sens inverse de la succession des mécanismes exposés précédemment. On passera progressivement d'un état oxydé (Si-O-Si) vers la formation de silanols. Le processus reste long et peut atteindre jusqu'à plusieurs années pour aboutir

à une hydroxylation totale (4,6 OH/nm<sup>2</sup>) (Morel 2008; Zhuravlev 2000; Burneau et al. 1990; Zaborski et al. 1989).

Compte tenu de leur importance sur la réactivité des silices, la quantification des groupements silanols à la surface des silices est importante pour la compréhension des phénomènes mis en jeu à leur surface. Dès les années 1960, les premiers calculs théoriques de la densité surfacique de silanols ont été réalisées sur les plans (111) de la  $\beta$ - cristobalite (silice cristalline) (Legrand et al. 1990; Vandervoort et al. 1991; J.B.Peri and A.L. Hensley 1983). La valeur calculée pour une surface pleinement hydroxylée était de 4,55 OH/nm<sup>2</sup> sans prendre en compte les silanols doublements liés (géminaux). La prise en compte de ces derniers a été faite dans le modèle développé par Peri et al en 1983 lors de leurs travaux sur les faces (100) de la  $\beta$ -Cristobalites (J.B.Peri and A.L. Hensley 1983). La complexité du problème a permis d'atteindre un résultat de l'ordre de 4,60 OH/nm<sup>2</sup> sans compter les silanols isolés. Les travaux de Zhuravlev comparant plus d'une centaine de silices différentes ont montré que la densité surfacique en silanols peut être considérée comme une constante physico-chimique pour une surface pleinement hydroxylée. Elle est donc fonction de la température mais ne dépend pas significativement de la nature de la silice. Elle est considérée comme étant égale à 1 OH/nm<sup>2</sup> pour une silice pyrogénée contre 4,6 OH/nm<sup>2</sup> pour une silice précipitée (Zhuravlev 2000).

**Dans la suite de ce manuscrit, nous considérerons une densité surfacique de 1 OH/nm<sup>2</sup> pour les silices pyrogénées contre 4,60 OH/nm<sup>2</sup> pour une surface pleinement hydroxylée pour une silice précipitée.**

### **I.3. Les forces impliquées dans l'agrégation des poudres à différentes échelles**

L'agrégation des particules élémentaires de silices ne se fait pas de la même manière pour les deux familles de silices. En effet, dans le cas de la silice pyrogénée, les particules élémentaires de silices sont obtenues dans une flamme à plus de 1200°C (§ I.1.1). Dans le cas des silices précipitées, la formation des particules de silices et leur agrégation se fait dans des solvants aqueux (§ I.1.2). Toutefois, les forces impliquées dans cette agrégation sont de même nature. Elles sont décrites par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) dès l'échelle de la particule élémentaire. Cette théorie s'exprime comme étant la somme des forces de Van der Waals attractives et des forces électrostatiques répulsives (Legrand 1998; Hall et al. 1982).

Pour rappel, les poudres de silices amorphes, comme tous les matériaux pulvérulents, sont organisées en trois échelles distinctes. Tout d'abord, les particules élémentaires obtenues par mûrissement d'Oswald à partir de protoparticules dans le cas des silices pyrogénées et de particules colloïdales pour les silices précipitées. Le diamètre des particules va dépendre des conditions expérimentales telles que le pH, la température, le point Isoélectrique<sup>7</sup> ou le temps d'incubation. Ces particules forment des dimères, trimères et agrégats de quelques nanomètres qui croissent en une structure plus dense et plus complexe : l'agrégat puis l'agglomérat. Les « grains » de poudres observés sont constitués de centaines de milliers d'agrégats et d'agglomérats dont les tailles sont supérieures au micron. Leur croissance ne se fait pas forcément selon le même mécanisme.

<sup>7</sup> Est le pH auquel une molécule est sous forme d'ion mixte.

### I.3.1. Croissance des agglomérats

L'agrégation est le processus par lequel les particules élémentaires initialement dispersées se collent entre elles sous l'effet de forces attractives. Ce processus est considéré comme irréversible mais n'exclut pas les éventuels réarrangements au sein d'un agrégat. Il dépend principalement de trois facteurs : la diffusion qui regroupe les conditions dans lesquelles la rencontre entre éléments primaires (particules colloïdales ou protoparticules) limite la vitesse de croissance des agrégats et donc des agglomérats. Deuxièmement, on peut avoir une limitation de la croissance influencée par le temps de collage des éléments entre eux suite à la présence d'une barrière de potentiel. En dernier, la saturation du milieu en particules primaires qui limite la formation de structures agrégées.

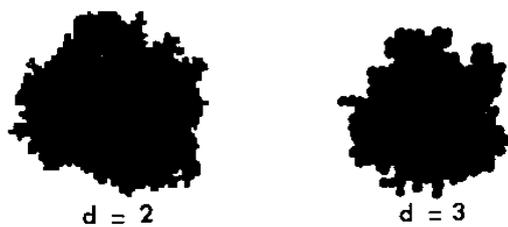
La formation des agrégats a été décrite dès les années 1980 à partir de simulations numériques. Deux processus semblent particulièrement impliqués dans l'agrégation des silices. C'est ainsi que sont reconnus deux modes de proliférations :

- Le modèle **DLCA** (Diffusion Limited Cluster-Cluster Aggregation). Il s'agit du modèle de Witten-Sander qui se place en régime dilué limité par la diffusion. Les particules sont, au départ, éloignées les unes des autres. La probabilité de collage lors d'une collision est de 1. Ce mécanisme permet d'obtenir des structures très ouvertes dont les dimensions fractales sont de l'ordre de 1,8 (H. E. Bergna, and Roberts 2003; Madeline et al. 2007) (Figure I. 16).



Figure I. 16 : Agrégats fractals de masse formés par agrégation de particules en régime limité par la diffusion (modèle de WITTEN-SANDERS). L'agrégat à gauche a été formé dans un espace de dimension  $d=2$ . La figure de droite est la projection sur un plan d'un agrégats formé dans un espace de dimension  $d=3$  (Legrand et al. 1990)

- Le modèle **RLCA** (Reaction Limited Cluster-Cluster Aggregation). Ici, si l'on considère un volume donné dans lequel sont disposés quelques particules. La probabilité de collision entre particules est très faible (elle tend vers zéro). La diffusion ne domine plus. C'est le temps de réaction ou de collage de deux particules qui limite le processus d'agrégation. Le germe peut ainsi se loger dans des fjords de l'agrégat ce qui conduit à des objets plus denses et de dimension fractale autour de 2,1 (H. E. Bergna, and Roberts 2003; Madeline et al. 2007) (Figure I. 17).



**Figure I. 17 : Agrégats fractals de surface formés par agrégation de particules en régime limité par la réaction (RLCA), modèle d'EDEN. L'agrégat de gauche a été formé dans un espace de dimension  $d=2$ . La figure de droite est la projection sur un plan d'un agrégat formé dans un espace de dimension  $d=3$  (Legrand et al. 1990).**

La croissance de ces systèmes est régie par différentes forces à dominante attractive. Elles sont nombreuses. Nous développerons dans la suite de ce chapitre les forces de Van der Waals, les forces capillaires, les forces électrostatiques ainsi que les interactions géométriques. Les systèmes étudiés étant complexes, il faut savoir que ces différentes forces peuvent exister à toutes les échelles de la matière (les particules élémentaires, les agrégats et les agglomérats). Ici, nous nous situons plus à partir de l'échelle de l'agrégat, de l'agglomérat et du grain de poudre macroscopique, en assimilant les systèmes interagissant à des sphères non déformables composées de plusieurs particules élémentaires liées de manière covalente et non déformables.

### **I.3.2. Les forces de Van der Waals**

Les forces de Van der Waals (VdW) sont des interactions électriques de faible intensité entre atomes, molécules et entre une molécule et un objet. Il est bien connu que deux molécules s'attirent même si elles sont neutres. Cet effet peut être expliqué par la théorie du dipôle électrique induit par la déformation temporaire du nuage électronique par interaction électrostatique entre les électrons de la molécule cible et la charge de l'autre molécule. Ce phénomène entraîne l'apparition d'un champ électrique qui polarise la molécule voisine. Ces forces agissent uniquement pour des éléments très proches les uns des autres (environ quelques nanomètres) (Leturia & Saleh 2016). Elles peuvent être attractives ou répulsives et sont les seules forces toujours présentes dans un système.

Les forces de Van der Waals ( $F_{VDW}$ ) résultent de la contribution de trois composantes :

- Les forces d'orientation de Keesom qui résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents. Elles sont principalement liées à l'électronégativité. Elles apparaissent entre deux molécules polaires. Ainsi, elles jouent un grand rôle dans l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres.
- Les forces de Debye : elles résultent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Ce sont la composante des forces de Van der Waals qui expriment l'effet d'induction. Elles peuvent exister selon que la molécule soit polaire ou apolaire.
- Les forces de London. Ce sont des forces intermoléculaires créées par des dipôles induits. Elles représentent la composante la plus importante des forces de Van der Waals. Elles sont à l'origine de l'apparition des moments dipolaires.

Dans le cas de deux particules sphériques et lisses de rayon  $R$  et distantes d'une longueur  $r$ , l'énergie d'interaction vaut (Ulrich & Riehl 1981; Seekkuarachchi & Kumazawa 2008; Leturia & Saleh 2016) (Equation I.7) :

$$E_{VDW}(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R^2}{(r+2R)^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{(r+2R)^2} + \ln \left( \frac{(r+2R)^2 - 4R^2}{(r+2R)^2} \right) \right] \quad \text{I.7}$$

Avec  $E_{VDW}$  en J et A est la constante d'Hamaker, traduisant les interactions solvant/particules (J).

Lorsque les particules se rapprochent telle que  $r \ll R$  (approximation de Derjaguin), l'énergie d'interaction peut s'écrire selon l'équation I.8.

$$E_{VDW}(r) = -\frac{AR}{12r} \quad \text{I.8}$$

Dans le cas de particules non sphériques et rugueuses, l'équation I.8 peut être modifiée en prenant en compte le diamètre effectif des aspérités au point de contact. En effet, les défauts au niveau des contacts des particules réduisent l'amplitude des forces de Van der Waals. Des calculs théoriques et expérimentaux ont montré une diminution significative de ces forces en présence d'aspérités (Figure I. 18) (De Martín et al. 2014; Li et al. 2004).

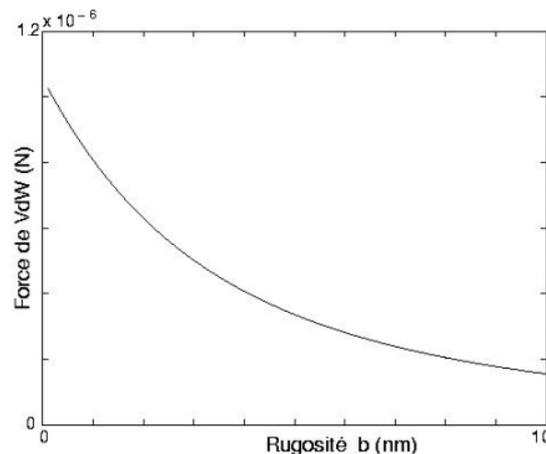


Figure I. 18 : Evolution de forces de Van der Waals avec la rugosité (Suresh & Walz 1996).

### I.3.3. Les forces électrostatiques

Généralement, les forces électrostatiques entre des particules de charges  $q_1$  et  $q_2$  sont définies selon la loi de Coulomb (Equation I.9) :

$$F_q = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon r^2} \quad \text{I.9}$$

Où,  $\epsilon$  est la permittivité électrique du milieu considéré ( $A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-3}$ ).

Ces forces dépendent de la charge présente à la surface de contact des particules ou molécules considérées. Dans le cas des mélanges de poudres fines, le transfert de charge d'une particule à l'autre se fait de telle sorte à ce que l'équilibre entre charge devienne neutre. Par conséquent, même une particule isolante de poudre tend à être chargée. Un juste équilibre existe entre particules chargées positivement et négativement de telle sorte à réduire l'énergie de surface électrostatique des poudres.

Pour connaître la valeur de ces forces, il est nécessaire de calculer le nombre de charge à la surface des particules. Dans le cas des poudres sèches, il est admis que les forces électrostatiques sont négligeables devant les forces de Van der Waals (Rouquerol et al. 2014; Castellanos & Quevedo 2005) (Figure I. 21).

Les forces électrostatiques apparaissent lors de frottements entre particules, soit en présence d'air ionisé. Lorsque les objets sont de même charge, ils se repoussent et sont donc attirés par les parois du contenant. Butt et al ont montré que les forces électrostatiques jouent un rôle important dans les mélanges de poudre soumis à des atmosphères humides supérieures à 65% d'humidité relative (Castellanos & Quevedo 2005). Ces forces semblent être importantes pour les particules en mouvement et entrant en contact.

### I.3.4. Les forces capillaires

Les forces capillaires sont causées par la présence d'eau à la surface des particules. Dans le cas d'un matériau granulaire sec, ces forces sont négligeables devant les forces de Van der Waals ou les forces électrostatiques (Figure I. 19). Toutefois, la réactivité de quelques poudres à l'humidité de l'air ambiant change l'ordre des forces existantes dans un système granulaire ou pulvérulent. La présence d'eau liquide physisorbée par condensation capillaire introduit les forces portant le même nom. Elles restent dominantes dans des systèmes tels que les argiles ; les ciments ou encore les silices amorphes. Ces forces dépendent de la distance entre particules, de leur rugosité et de leurs propriétés de surfaces.

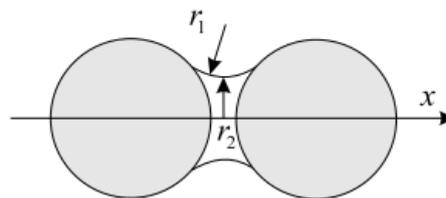


Figure I. 19 : Pont liquide entre deux particules

Pour deux particules séparées d'une distance  $r$  et de diamètres  $d_1$  ( $2 \cdot r_1$ ) et  $d_2$  ( $2 \cdot r_2$ ), la force capillaire liquide est exprimée selon l'équation I.10.

$$F_{capillaire} = 2\pi\gamma_{LS}R^* (\cos \sigma + \cos \beta) \left( 1 - \frac{r}{\sqrt{\frac{V}{\pi R^*} + r^2}} \right) \quad \text{I.10}$$

$$\text{Avec } R^* = \frac{d_1 \cdot d_2}{d_1 + d_2}$$

Où  $\sigma$  et  $\beta$  sont respectivement les angles de contact entre le liquide et la surface de deux particules de matières différentes.  $\gamma_{LS}$  est la tension interfaciale liquide-air et  $V$  le volume de liquide condensé (Equation I.10).

Compte tenu des géométries irrégulières retrouvées dans plusieurs cas, il est parfois nécessaire de prendre en compte la rugosité et les aspérités de surface. La rugosité réduit également les interactions

électrostatiques entre deux éléments car les rayons apparents des particules/molécules augmentent. La présence d'aspérité conduit dans la plupart des temps à l'apparition d'interactions par la géométrie dû à l'enchevêtrement des systèmes.

### I.3.5. Les interactions géométriques et de surface

L'enchevêtrement des particules et leurs formes irrégulières peuvent créer une « cohésion apparente » au sein des milieux granulaires sans qu'il y ait d'interaction physiques ou -chimiques (Jain 1999). Cette interaction est qualifiée d'apparente car elle traduit une certaine cohésion étayée par la résistance au déplacement relatif des grains. (Kadiri 2004; Leturia & Saleh 2016; Castellanos & Quevedo 2005). Cela s'apparente donc à de la cohésion et limite le déplacement des agglomérats et des grains de poudres de silices en favorisant les frottements entre eux (Figure I. 20).

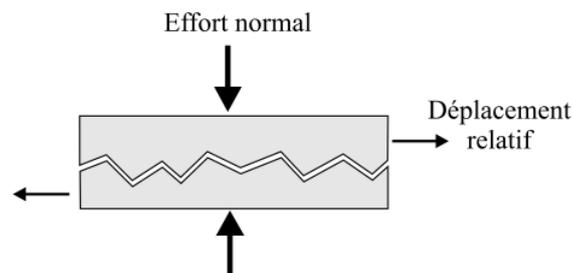


Figure I. 20: Effets de géométrie de surface sur la cohésion (Soulié 2005)

La Figure I. 21 résume les différentes interactions pouvant être rencontrées dans les milieux granulaires. Ce graphe représente l'évolution des forces interparticulaires en fonction des diamètres des particules. Ainsi, on note que pour des diamètres de particules compris entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ , les forces capillaires et les forces de Van der Waals l'emportent face aux forces gravitationnelles et électrostatiques (traits pleins). La présence d'un rayon de rugosité de 0,1  $\mu\text{m}$  (traits en pointillés) diminuent les interactions interparticulaires tout en laissant les forces de Van der Waals et les forces capillaires dominantes. Dans le cas des poudres nanométriques telles que les silices nanostructurées, les tailles de grains sont supérieures au micron. Donc la répartition de ces forces interparticulaires dominant.

Toutefois, la projection des courbes de la Figure I. 21 sur des gammes de diamètres inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  (cas des particules élémentaires de silices, des agrégats ou des agglomérats) conduirait à la même conclusion. C'est-à-dire, les forces de Van der Waals et les forces capillaires dominant et contrôlent les interactions interparticulaires (Castellanos & Quevedo 2005; Leturia & Saleh 2016; Ouabbas et al. 2009; Restagno 2000).

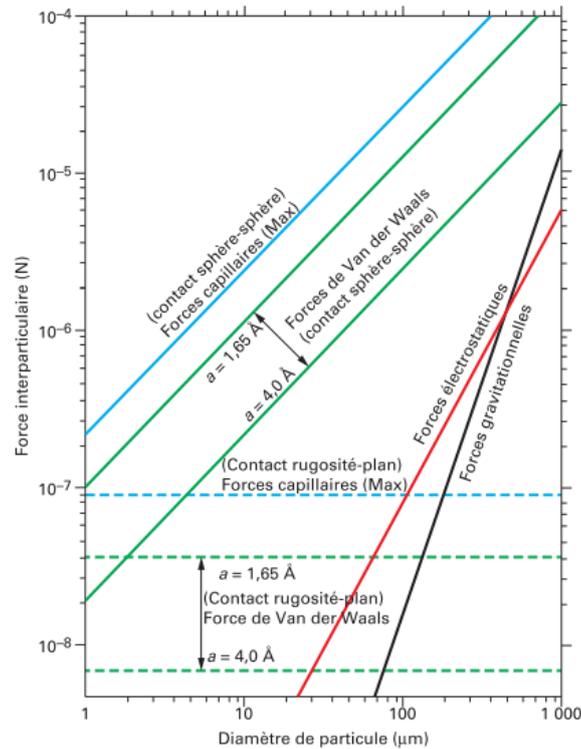


Figure I. 21 : Comparaison de l’amplitude des forces interparticulaires en fonction de la taille des particules (les lignes en pointillés correspondent aux contacts rugosité plan) (Leturia & Saleh 2016; Saleh & Guigon 2009).

#### I.4. Notion de dimension fractale et application aux compacts de silices

##### I.4.1. Définition de la notion de dimension fractale

La notion d’objet fractal ou de dimension fractale a été inventée dès 1975 par Mandelbrot : « **Objet fractal** » et « **fractale** », termes que je viens de former pour les besoins de ce livre, à partir de l’adjectif latin fractus, qui signifie « irrégulier ou brisé » » (Mandelbrot 1983)

Les objets fractals sont caractérisés par une dimension propre, intrinsèque à l’objet considéré. La fractalité est définie par la relation en loi puissance reliant le volume  $V$  occupé dans l’espace et la longueur  $L$  caractéristique de cet objet (Equation I.11).

$$V \propto L^{D_f} \tag{I.11}$$

Cette dimension fractale  $D_f$  est toujours inférieure ou égale à la dimension de l’espace dans lequel elle se trouve. Elle est adimensionnelle et vaut 1 pour une chaîne linéaire et 3 pour une sphère (Figure I. 22). La dimension fractale est également caractérisée par une certaine autosimilarité des éléments composants l’objet. C’est-à-dire que tous les détails constituant le système se ressemblent quelle que soit l’échelle à laquelle on les regarde. Mais cela ne peut pas exister sur des objets réels (à l’opposé d’objets virtuels) tels que les matériaux, les bronches des poumons, ou encore les arbres ...

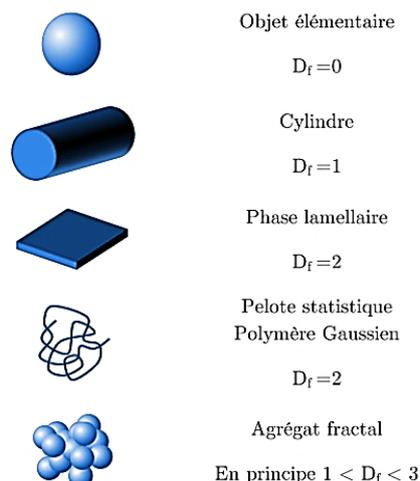


Figure I. 22 : Dimensions fractales des objets dans l'espace (Baeza 2013)

### I.4.2. Dimension fractale d'agrégats de particules de silice

Les colloïdes et les aérosols<sup>8</sup> sont des structures réelles qui présentent une dimension fractale. Les agrégats à base de nanoparticules de silices sont eux aussi considérés comme fractals, quelle que soit la famille de silice étudiée (pyrogénée, précipitée ou aérogels). Cela est d'ailleurs l'un des plus grands axes de recherche autour des silices nanostructurées, depuis les années 1980. La recherche des dimensions fractales permet notamment d'alimenter les modèles d'agrégation existants et de corréler les propriétés structurelles à des propriétés physicochimiques des matériaux.

Quelques exemples de dimensions fractales obtenues sur les matériaux au cours de ces dernières décennies sont rassemblés dans le Tableau I. 4. Les résultats varient entre 1,7 et 2,7. Ces valeurs sont généralement obtenues par diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles (SAXS ou SANS). Ces techniques sont détaillées dans le Chapitre II.2.2.2.

Tableau I. 4 : Dimensions fractales de quelques silices nanostructurées précipitées et pyrogénées obtenues en utilisant différentes techniques telles que le SAXS ou le SANS.

Références	Silices	Mode de synthèse	Diamètres des particules élémentaires (nm)	Technique utilisée	Df
(Mulderig et al. 2017)	Aerosil Ox 50	Combustion	36	SAXS	1,70
	Aerosil 90		21		1,75
	Aerosil 150		17		1,90
	Aerosil 200		14		1,98
	Aerosil 300		12		1,86
	Aerosil 380		10		1,95
	Ludox <sup>®</sup>	Précipitation	24	SANS	2,10

<sup>8</sup> Un aérosol est un ensemble de fines particules, solides ou liquides, d'une substance chimique ou d'un mélange de substances chimiques, en suspension dans un milieu gazeux

(Madeline 2005)	Klebosol <sup>®</sup>		72	SANS	2,40
(Moro 2013)	Tixosil 365		20	SAXS	2,50
(Baeza 2013)	Zeosil		8	SAXS	2,70
(Wengeler et al. 2007)	Aerosil 200	Combustion	13,6	SAXS	2,00
	Aerosil Ox50		56	SAXS	2,05

La comparaison des dimensions fractales des différentes silices précipitées et pyrogénées met en évidence des valeurs plus faibles pour les silices pyrogénées par rapport aux silices précipitées.

## I.5. Comportement des agrégats de silice à la compression et au séchage

L'objectif de la thèse est de comprendre les différences de propriétés mécaniques entre les poudres de silices pyrogénées et précipitées. Il existe très peu de références bibliographiques dans la littérature sur l'étude des propriétés mécaniques de poudres de silice amorphes, nanostructurées et sèches. En effet, la production de panneaux isolants sous-vide (PIV) nécessite la formulation de cœurs de panneaux à base de poudre de silice sèche, d'opacifiant et de fibres de verre. Le mélange est ainsi compacté par compression uniaxiale puis tiré sous vide pour le mettre sous forme de PIV.

C'est en se basant sur ce procédé de fabrication que nous avons choisi de travailler au laboratoire en utilisant le procédé de compression œdométrique pour mettre en forme des pastilles. L'objectif étant d'étudier non pas les formulations, mais uniquement des pastilles de silices précipitées et pyrogénées mises en forme par compression œdométrique des poudres.

Les travaux sur les compacts de silices amorphes nanostructurés n'étant pas nombreux, nous nous sommes donc inspirés des quelques travaux portant sur la compression des systèmes agrégés de silices en suspension pour l'étude de leur comportement en filtration sous une sollicitation uniaxiale.

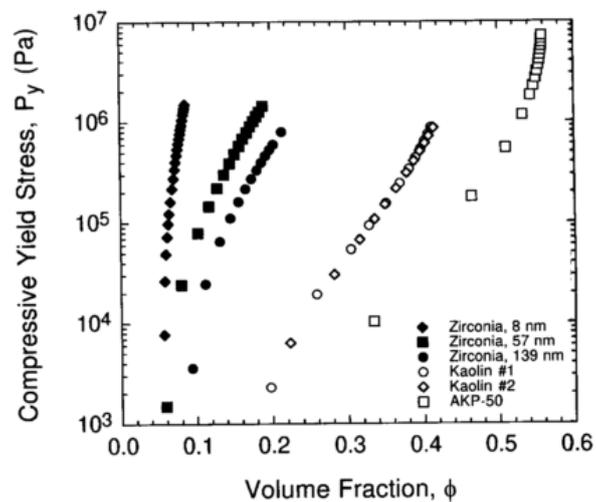
Ainsi, nous analyserons les comportements en filtration de systèmes agrégés d'alumine et de zircon. Puis, nous nous intéresserons à quelques travaux portant sur l'effet de différents paramètres structuraux sur la compression œdométrique en filtration de systèmes agrégés de silices amorphes.

### I.5.1. Compaction de suspension d'alumine ( $Al_2O_3$ ) et de zircon

La compression de suspensions agrégées de silice peut s'opérer selon différents procédés tels que : la centrifugation, la filtration frontale ou tangentielle (Channell et al. 2000; Miller et al. 1996a) ou bien la compression uniaxiale en cellule d'œdométrie (Madeline et al. 2007). Ces différentes techniques sont réalisables sur différents types de matériaux, qu'ils soient de nature anisotrope (argiles ...) ou isotrope (particules sphériques telles que les silices ou les latex ...). Cependant, l'évaluation de la résistance de ces structures à une contrainte appliquée a longtemps été faite via des méthodes qualitatives telles que l'estimation de la hauteur des sédiments (Miller et al. 1996a) ou via des observations MET ou d'analyses par tomographie RX (Selomulya et al. 2005; Ragueh 2011). L'objectif étant lié à la maîtrise des phases d'essorage et de séchage des procédés de fabrication.

En réponse à une contrainte de compression uniaxiale sur une suspension contenant des particules agrégées de zircon ou d'alumine, la consolidation du réseau d'agrégats provient de l'existence

d'interactions interparticulaires entre les particules agrégées (Miller et al. 1996a). Cette contrainte a été mise en évidence et exprimée par Buscall en 1987 comme étant un seuil de contrainte  $P_y(\Phi)$  où  $P_y$  est la contrainte appliquée et  $\Phi$  la fraction volumique solide du dépôt formé par les agrégats de particules (Buscall & White 1987). Il est ainsi montré que lorsque la contrainte appliquée ne dépasse pas cette valeur seuil, le réseau de particules présente une organisation inchangée et suit un comportement purement élastique. Au contraire, si la contrainte appliquée est supérieure à cette valeur seuil, les agrégats de zircons et d'alumine s'effondrent irréversiblement et forment un nouveau réseau plus dense représentant un seuil de contrainte équivalent à la contrainte appliquée. De ce fait, l'étude du comportement en consolidation des agrégats de différentes poudres (kaolin, alumine et zircone) en relevant les courbes  $P_y - \Phi$  a montré que quel que soit le type de procédé de filtration utilisé, les courbes de compression sont identiques. En revanche, ces courbes diffèrent en fonction de la nature de l'agrégat consolidé.  $P_y(\Phi)$  est donc considérée comme une caractéristique intrinsèque de la résistance à la compression (Figure I. 23) (Miller et al. 1996a).



**Figure I. 23 : Contrainte en compression en fonction de la fraction volumique solide de différentes suspensions agrégées de zircone, d'alumine et de kaolin (Miller et al. 1996b)**

C'est ainsi, qu'un intérêt croissant est apparu pour l'étude de l'influence du diamètre des particules sur la compaction des systèmes agrégés de colloïdes. Miller et al ont comparé les courbes de compaction de trois poudres de zircone dont les diamètres des particules sont de 8, 57 et 139 nm, entre autres. Il a été constaté que plus le diamètre des particules élémentaires est grand plus la compacité des poudres est importante après compaction (Figure I. 23). Dès lors, les auteurs ont suggéré que le seuil de contrainte d'une dispersion agrégée peut être relié aux tailles des particules colloïdales et à la nature des forces interparticulaires.

Ces résultats sont en accord avec l'approche proposée pour l'étude de la consolidation de particules agrégées d'alumine (Velamakanni et al. 1990; Colic et al. 1997). Cette étude consiste à comparer le comportement en compression uniaxiale de deux suspensions d'alumine selon deux protocoles différents. En premier, la dispersion agrégée d'alumine est déstabilisée par ajustement du pH au point isoélectrique de la dispersion. La seconde méthode consistant à déstabiliser la dispersion en ajoutant un sel coagulant ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). La consolidation de ces deux suspensions à 146 bars (14,6 MPa) en filtration dans une cellule œdométrique a montré le caractère plus compressible de la suspension déstabilisée par ajout de coagulant. Cela a été justifié par la présence de forces répulsives en présence de coagulant qui limiterait la formation de liaisons interparticulaires et faciliterait l'effondrement des agrégats lors

de la compaction. Ainsi, est mis en évidence le rôle important des interactions interparticulaires dans les systèmes de colloïdes agrégés.

En réalisant des essais de compression sur des suspensions agrégées de zircone et d'alumine en remplaçant le coagulant respectivement par  $\text{KNO}_3$  et  $\text{NaCl}$ , Green et al ont également montré la diminution de la compressibilité des agrégats lorsque la fraction volumique de départ  $\Phi_0$  augmente (Green & Boger 1997). Pour ces travaux, l'hypothèse émise est de considérer que lorsque le système est concentré dès l'état initial ( $\Phi_0$  élevé), la réorganisation des agrégats est limitée sous une contrainte donnée. Le système est plus dense et la connectivité du réseau particulaire est importante dès le début de la filtration. Cela a pour conséquence de limiter la compressibilité des dispersions agrégées.

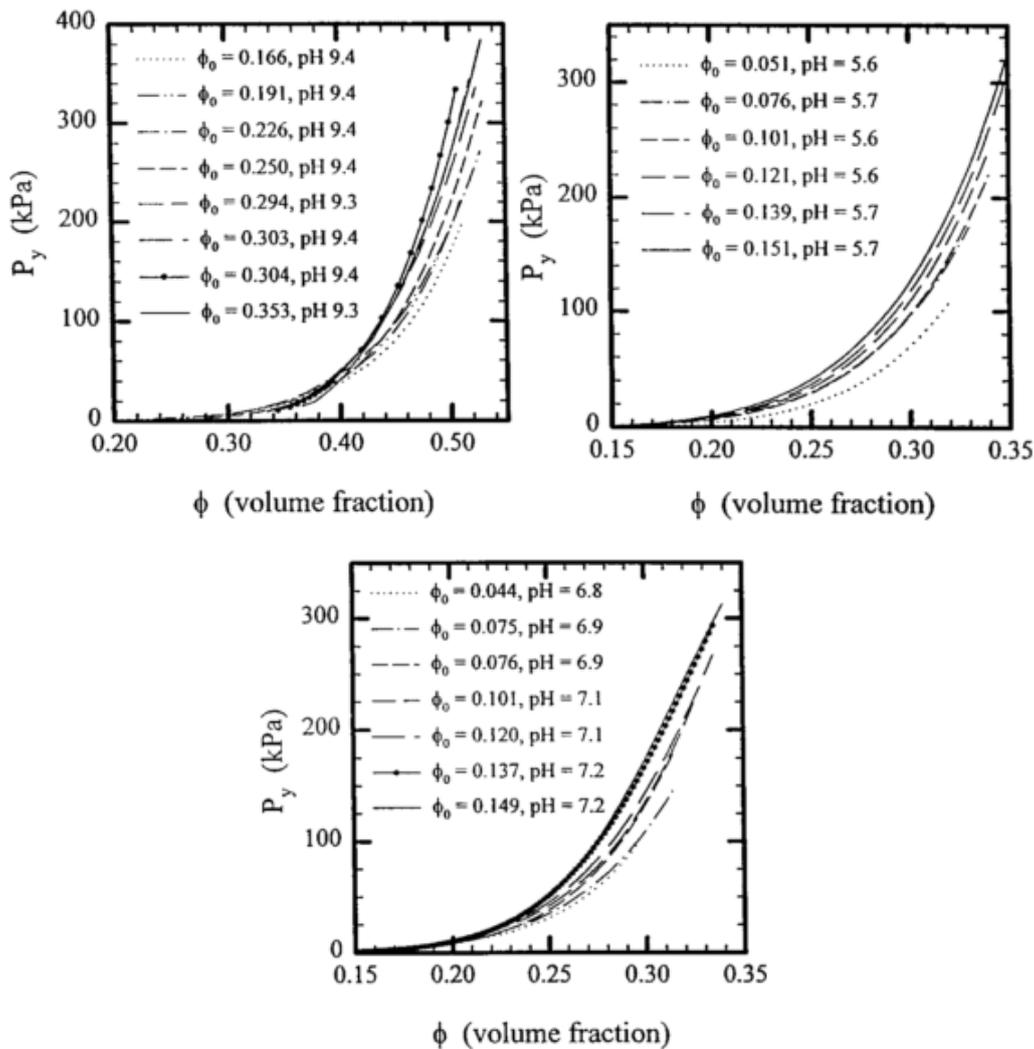


Figure I. 24 : Effet de la fraction volumique initiale sur la compressibilité de suspensions hautement agrégées d'alumine à pH 9,3 – 9,4 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  à gauche), de zircone à pH 5,6 – 5,7 (à droite) et de zircone à pH compris entre 6,8 et 7,2 (en bas). (Green & Boger 1997)

Expérimentalement, les courbes  $P_y - \Phi$  en fonction de la concentration initiale de  $\Phi_0$  montrent une petite déviation vers la droite qui se justifie par une réduction de la compressibilité des agrégats (Figure I. 24). A partir de cela, les auteurs suggèrent que le seuil de contrainte d'une dispersion agrégée est probablement fonction du nombre de liaisons entre agrégats et/ou particules élémentaires au sein de la microstructure.

## I.5.2. Paramètres affectant la compression des systèmes de silices agrégés

Dans cette partie, la diffusion des rayons X ou de neutrons aux petits angles (SAXS ou SANS) a été utilisée pour pouvoir décrire la structure mésoscopique des suspensions agrégées de silices. Toutefois, les détails de la technique sont développés dans le Chapitre II, paragraphe II.2.2.

### I.5.2.1. Effet du diamètre des particules élémentaires

C'est en se basant sur les différents travaux exposés dans le paragraphe I.5.1, que Madeline et al ont examiné la consolidation de plusieurs systèmes agrégés de sol de silices en caractérisant leurs propriétés de structure à l'échelle microscopique ainsi que l'évolution de ces propriétés en fonction de la contrainte appliquée (Madeline et al. 2007).

Leurs travaux se sont basés sur des suspensions colloïdales de silice nommées Ludox® HS40 et Klebosol® 30N50PHN dont les particules sont dures, sphériques, de taille nanométrique et monodisperse. Les solutions mères utilisées sont toutes deux obtenues par précipitation et sont respectivement concentrées en particules de silices à 40% et 30% en masse pour des masses squelettiques respectives de 2200 kg/m<sup>3</sup> et 2400 kg/m<sup>3</sup>. Les diamètres des particules élémentaires de silices mesurées sont de 24 nm pour la dispersion Ludox® et de 72 nm pour la dispersion Klebosol®. L'obtention des agrégats se fait par l'utilisation de deux coagulants cationiques, un sel de calcium présentant un cation divalent Ca<sup>2+</sup> et un sel d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>) donnant un cation trivalent Al<sup>3+</sup> (Tableau I. 5).

Pour cela, les expériences de coagulation ont été réalisées dans un réacteur de type pale-bécher ou « jar-test ». A partir de la dispersion mère de silice colloïdale, une solution concentrée à 2% en masse est préparée. Le pH est ajusté à 8 puis le coagulant est ajouté et immédiatement homogénéisé sous agitation magnétique. Le protocole opératoire se résume en trois étapes principales. Une première phase d'agitation rapide pendant 3 min durant laquelle la probabilité de contact entre particules est favorisée. Cela est suivi d'une agitation lente et longue pour favoriser la croissance des agrégats. Enfin, vient l'étape de compression (cellule de filtration ou cellule d'œdométrie avec membrane filtrante) qui permet de récupérer la dispersion agrégée.

**Tableau I. 5 : Caractéristiques des suspensions analysées en SANS dans les travaux de J.B. Madeline (2007)**

	$\rho_{\text{squelettique}}$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$\phi_{\text{Si}}$ (%)	Diamètre particule (nm)	Suspensions étudiées	D <sub>f</sub>
<b>Ludox® HS40</b>	2200	40	24	Ludox® / Ca <sup>2+</sup> Et Ludox® / Al <sup>3+</sup>	2,1
<b>Klebosol® 30N50PHN</b>	2400	30	72	Klebosol / Ca <sup>2+</sup> Et Klebosol / Al <sup>3+</sup>	2,7 Et 2,4

La structure des agrégats issus des quatre dispersions testées a été analysée par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) à l'aide des spectres des facteurs de structure S(Q).

Ainsi, les dispersions agrégées Ludox®/Al<sup>3+</sup> ou Ca<sup>2+</sup>, mettent en avant une dimension fractale gale à 2,1 ce qui correspond typiquement à des structures formées par agrégations de clusters d'agrégats dans un régime cinétique limité par la réaction (RLCA) (§ I.4.2). Dans ce mode d'agrégation, les collisions entre particules et/ou agrégats n'impliquent pas automatiquement leur accrochage (Julien 1985;

Meakin & Wasserman 1984). Les spectres  $S(Q)$  indique qu'une particule de référence n'a pas beaucoup de voisins autour d'elle. Leur nombre est limité à 3 ou 4 dans la couche de coordination<sup>9</sup> de la particule élémentaire ce qui est caractéristique des structures de type « buissonneuse » dont les dimensions fractales sont de 2 (Figure I. 17) (Jullien 1987).

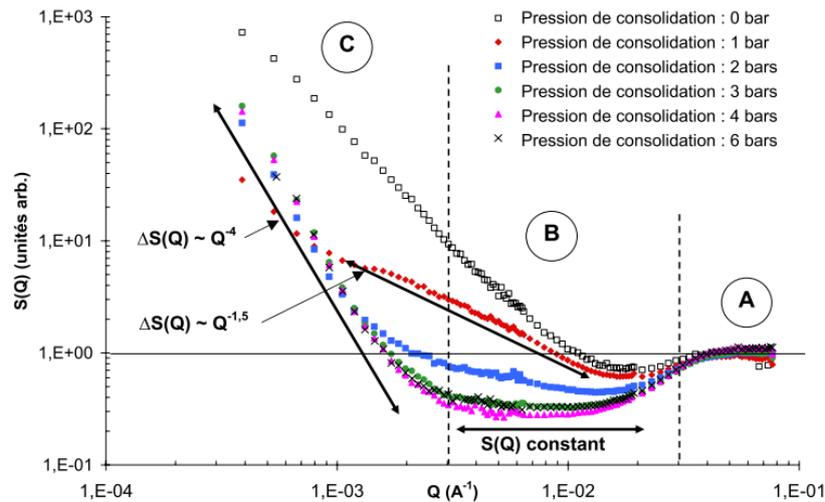
Dans le cas de la dispersion agrégée Klebosol<sup>®</sup>/Al<sup>3+</sup>, les agrégats présentent une organisation fractale mais relativement dense. La DNPA a permis de relever une dimension fractale égale à 2,4 ce qui se traduit par une diminution du nombre de pore de la structure interne de l'agrégat par comparaison aux agrégats formés à partir de la suspension Ludox<sup>®</sup>. Quant à la dispersion Klebosol<sup>®</sup>/Ca<sup>2+</sup>, la dimension fractale obtenue est de 2,7, soit supérieure à ce qui a été mesurée précédemment. Cette organisation dense s'étend jusqu'aux plus petites échelles de taille de la structure se traduisant par une dépression marquée de la courbe de diffusion. Dans ce cas, le nombre de proche voisin dans la sphère de coordination a été estimé entre 8 et 12 particules (Madeline et al. 2007).

#### I.5.2.2. Effet de la contrainte de filtration sur le squelette de silice

L'évolution de l'organisation spatiale de ces agrégats sous une contrainte donnée a été suivie par DPAN dans le but de caractériser leur comportement en consolidation suivant la contrainte appliquée (entre 1 et 6 bars). Les représentations du facteur de structure en fonction du nombre de diffusion ( $Q$ ) permet d'estimer les interactions inter-agrégats dans un matériau multiéchelles (§ II.2.2).

Pour la suspension Ludox<sup>®</sup>/Al<sup>3+</sup>, la représentation des facteurs de structure obtenus en DPAN ( $S(Q)$ ) montre que pour les grandes valeurs de  $Q$  (petite distance d'organisation), supérieures ou égales à  $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ , tous les spectres présentent la même intensité diffusée que celle de la dispersion d'agrégats (Figure I. 25). Cela indique donc que dans la gamme des structures de taille inférieure ou égale à 2 diamètres de la particule élémentaire, leur organisation n'est pas affectée par la compression en cellule d'œdométrie. L'absence de pic d'intensité à échelle de distance d'un diamètre de particule primaire signifie que la particule élémentaire ne compte que 3 ou 4 voisins sur sa sphère de coordination. Pour les petites valeurs de  $Q$ , l'augmentation de la contrainte appliquée en compression, montre une augmentation des pentes des courbes dans cette région. Cela caractérise des déplacements relatifs d'amas de particules à l'intérieur des agrégats.

<sup>9</sup> Correspond à la première couche de particules voisines.

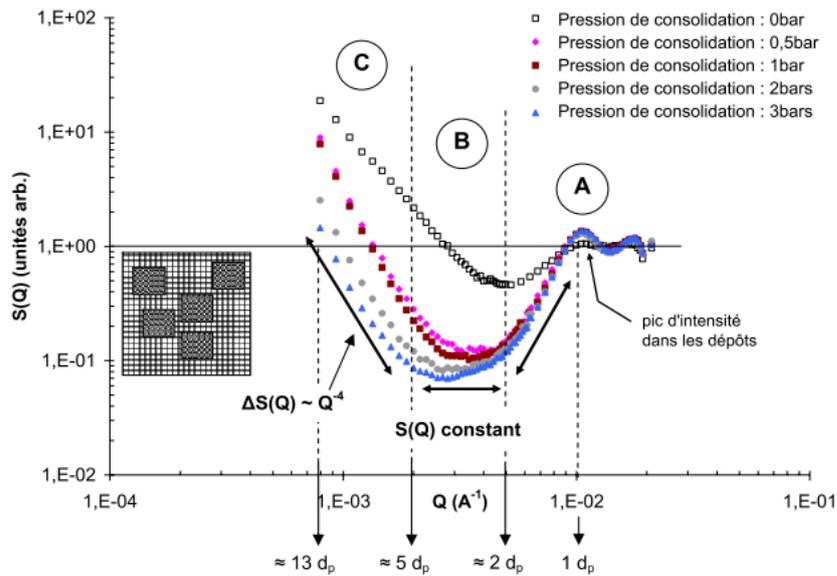


**Figure I. 25 : Spectres  $S(Q)$  d'une dispersion d'agrégats de Ludox/ $Al_{13}$  en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à différentes pressions (Madeline 2005)**

La Figure I. 25 compare le facteur de structure des dépôts formés à différentes contraintes de filtration. Ainsi, pour les gâteaux de silices mis en forme de 0 à 2 bars, on observe une superposition des spectres jusqu'à environ 3 diamètres de particules élémentaires. Il y a donc conservation d'une structure proche de celle de la suspension dispersée. A partir de 3 bars, il y a apparition d'un puits de courbes suivi d'un plateau d'intensité diffusée sur le facteur de structure. Ce dernier est justifié par la formation de grains de particules de densité de matière supérieure à la densité moyenne du dépôt pour les plus grandes valeurs de  $Q$ . Donc, plus la pression appliquée en cellule d'œdométrie augmente (3 et 5 bars), plus la réorganisation du système est importante.

A 3 bars, il y a effondrement d'une partie des vides entre 2 et 20 diamètres de particule. Au-delà de  $20 d_p$ , il y a apparition de zones plus denses que celle de la matrice. C'est donc à 3 bars que le squelette se rigidifie pour résister à la compression. Dans le cas des dépôts obtenus par le système Ludox<sup>®</sup>/ $CaCl_2$ , il a également été montré qu'il n'y a pas de réorganisation autour de la particule élémentaire pour les dépôts formés de 1 à 3 bars. Au-delà de ces contraintes, il y a également apparition d'une dépression des facteurs de structure. Au-delà d'une distance de 30 diamètres de particule, le réseau se densifie et suit une loi de puissance de 4.

Il y a donc là de nombreuses similitudes avec le système Ludox<sup>®</sup>/ $Al_{13}$  qui n'ont pas forcément été retrouvées avec les systèmes formés à partir de la dispersion Klebosol<sup>®</sup> (Figure I. 26).



**Figure I. 26 : Spectres  $S(Q)$  d'une dispersion d'agrégats de Klebosol/ $Al_{13}$  en suspension et de dépôts formés en cellule d'œdométrie à des pressions différentes (Madeline 2005)**

En effet, pour la dispersion Klebosol®/ $Al_{13}$  la densification du système apparaît dès les plus faibles contraintes appliquées (0,5 bars) pour la mise en forme des dépôts. L'organisation de la sphère de coordination autour d'une particule élémentaire passe de 3-4 à 8-12 voisins. Il y a ainsi formation de dépôts plus denses que ceux obtenus avec les dispersions Ludox® et ce dès une distance de 2 à 5 diamètres de particule élémentaire (apparition d'un pic au niveau du facteur de structure) contre 20  $d_p$  pour les systèmes Ludox®.

C'est donc là une preuve que le squelette mis en forme à partir de grains denses n'a aucune résistance à l'effondrement. Le squelette de silice du dépôt Klebosol/ $Al_{13}$  est donc dit fragile (Madeline et al. 2007).

L'analyse DNPA des dépôts de Klebosol®/ $CaCl_2$  confirment ces observations. Le réseau de la dispersion agrégée est dense même avant compression. On note environ 8 à 12 voisins autour de la sphère de coordination d'une particule élémentaire. La consolidation des agrégats à 0,5 et 1 bar entraîne l'effondrement de la structure menant à la formation de grains denses.

Ainsi, les travaux de Madeline et al ont permis d'affirmer que la consolidation des agrégats obéit à une loi de comportement générale caractérisée par la formation d'un réseau de grains denses. La résistance à la compression est fonction de la résistance du squelette de silice et varie suivant la nature de l'agrégat à consolider. Les résultats obtenus ont poussé les recherches vers la compréhension de l'origine de ces différences de consolidation. Les diamètres des particules élémentaires n pouvant être le paramètre majeur de la consolidation des agrégats et agglomérats, Madeline et al ce sont ainsi intéressés à l'impact des forces interparticulaires sur consolidation du squelette solide.

### 1.5.2.3. Impact des forces interparticulaires sur la consolidation du squelette de silice

L'ensemble des résultats de Madeline et al concordent avec ceux des différents travaux cités précédemment (Julien 1985; Meakin & Wasserman 1984; Green & Boger 1997; Velamakanni et al.

1990; Buscall & White 1987; Miller et al. 1996a). Même s'il semble que plus la taille des particules élémentaires augmente, plus la résistance à la compression diminue Madeline et al ne se limitent pas à cette conclusion.

La nature des agrégats utilisés étant différente, tout comme leurs propriétés de surface, Madeline et al se sont intéressés au rôle des forces interparticulaires dans la consolidation des dépôts de silice nanostructurés. Leur modèle de compression basé sur les forces des liaisons interparticulaires des agrégats est inspiré des travaux de Botet et al (Botet & Cabane 2004). Ces derniers ont modélisé des agrégats formés à partir de sphères monodisperses de diamètre fixé à 6 nm générés via le modèle d'agrégat cluster-cluster en régime RLCA. L'organisation fractale est définie à 2 et chaque agrégat contient 16 particules élémentaires. Ces ensembles sont reliés par des ressorts représentant les liaisons interparticulaires.

Ainsi, est définie  $E_0$  comme l'énergie nécessaire pour comprimer complètement le ressort. Et  $E_d$ , l'énergie nécessaire à la destruction du ressort. Plus le rapport  $E_d/E_0$  est élevé, plus la rigidité de ces structures est importante, ; les liaisons interparticulaires présentent ainsi une capacité de résistance à la rupture plus élevée (Figure I. 27) (Madeline 2005).

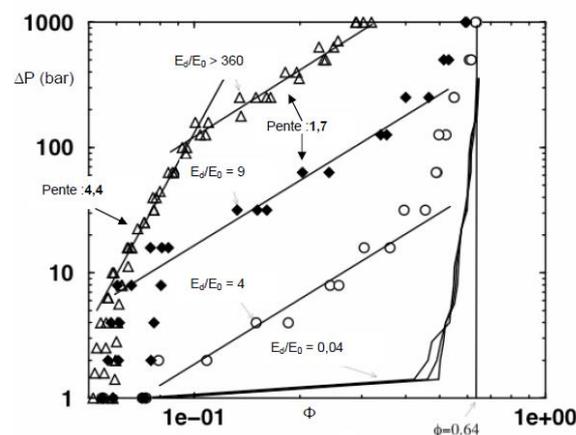


Figure I. 27 : Modélisation de la résistance des agrégats à la compression selon (contrainte appliquée  $\Delta P$  en fonction de la fraction volumique solide  $\phi$ ) (Madeline 2005)

Le modèle numérique a ainsi montré que pour des rapports  $E_d/E_0 > 360$  et pour les faibles fractions volumiques ( $0,05 < \phi < 0,13$ ), la pression augmente avec la fraction volumique suivant une loi de puissance de coefficient 4,4. Cela indique que la dispersion agrégée de silice présente un comportement **élastique** en réponse à une contrainte appliquée. Les déplacements de particules sont possibles mais aucune liaison n'est cassée lors de la compression.

Pour des valeurs  $E_d/E_0$  intermédiaires ( $\circ, \diamond$ ), la dispersion présente plutôt un caractère **plastique** à partir d'une pression seuil de 7 bars. La consolidation du réseau suit une loi de puissance de coefficient 1,7. Le réseau subit une déformation irréversible liée à la rupture des liaisons interparticulaires. Cela est également observé lors de la compression des agrégats les plus rigides ( $\Delta$ ) pour de fortes valeurs de  $E_d/E_0$ , à partir d'une pression supérieure à 100 bars.

Quant aux plus faibles valeurs de  $E_d/E_0$  (-), la fraction volumique du dépôt atteint une valeur maximale dès l'application d'une faible contrainte. Cela a été justifié par le caractère fragile du squelette de silice. Celui-ci est donc défini comme n'étant plus capable de supporter une pression donnée. Ces résultats théoriques ont été confrontés aux courbes pressions appliquées en fonction de la fraction volumique des dépôts obtenus expérimentalement (Figure I. 28).

Ainsi, le dépôt Ludox®/Al<sub>13</sub> (□) montre une augmentation de la pression suivant une loi puissance de coefficient égal à 1,3 entre 0,5 et 2 bars. Au-delà de cette contrainte, le coefficient augmente à 4,9 entre 2 et 6 bars. En comparant ces résultats à la simulation décrite précédemment (Figure I. 27), on note une modification du comportement de consolidation des agrégats selon la contrainte appliquée. Ainsi, dans la première gamme de pression, cela est décrit comme une déformation irréversible des structures agrégées associée à la rupture de liaisons interparticulaires suite à une compression donnée. Les auteurs suggèrent alors que l'effondrement des agrégats entraînant une déformation **plastique** des structures.

A partir de 2 bars, le coefficient de 4,9 est attribué à une organisation « pseudo-vitreuse » sans déplacement de particules dans la structure car les agrégats ont préalablement été densifiés. Ici, la structure des dépôts est figée du fait de la consolidation du réseau d'agrégats et de l'impact des forces de géométrie (§ I.3.5).

Pour les dépôts Klebosol®/CaCl<sub>2</sub>, la pression appliquée suit une loi puissance de coefficient 3,7 entre 0,5 et 2 bars. Cela indique que le squelette du dépôt ne peut empêcher la destruction d'une grande partie des liaisons interparticulaires et l'effondrement des agrégats jusqu'à 2 bars. Pour les pressions supérieures, la fraction volumique solide est stable. Elle s'accompagne d'un coefficient égal à 18,6 à des fractions volumiques élevées (0,4) ce qui prouve que le dépôt n'est plus déformable. Il s'agit également d'un état « pseudo-vitreux ». L'effondrement arrivant ici plutôt par rapport à la suspension Ludox®/Al<sub>13</sub>, ces résultats concordent avec les observations en DNPA. Le squelette de silice de la suspension Ludox®/Al<sub>13</sub> est plus rigide que celui de la suspension de silice Klebosol®/CaCl<sub>2</sub>.

Quant au système Klebosol®/Al<sub>13</sub>, la pression suit une loi de puissance de coefficient 33,7 dès les plus faibles pressions appliquées. C'est là donc une preuve de l'extrême fragilité du système agrégé. Cela est justifié par la présence de grains denses dès 0,5 bar, incapables de former un squelette suffisamment rigide pour résister à la contrainte appliquée (Madeline 2005).

Donc, la comparaison des résultats expérimentaux aux résultats issus du modèle numérique de Botet et Cabane (2004) montre une plus forte rigidité des dépôts du système Ludox®/Al<sub>13</sub> comparé aux systèmes Klebosol® ainsi que le comportement général de consolidation des agrégats qui dépendrait uniquement des forces interparticulaires.

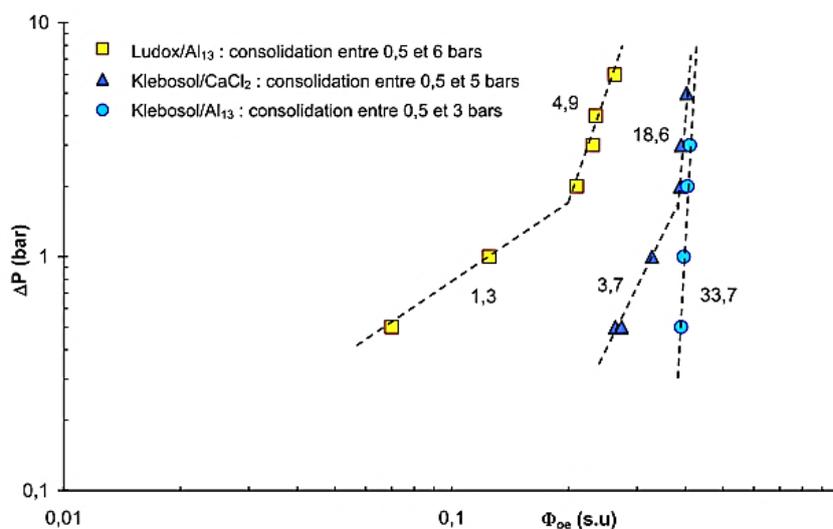


Figure I. 28 : Courbes de compression  $\Delta P$ - $\Phi_{oe}$  des dépôts Ludox/Al<sub>13</sub>(□), Klebosol/Al<sub>13</sub>(o), Klebosol/CaCl<sub>2</sub>(Δ) (Madeline 2005)

En résumé, les essais de filtration de suspensions agrégées de silice en cellule œdométrique étudiés par Madeline et al mettent en avant l'intérêt des diamètres des particules élémentaires et forces interparticulaires dans la cohésion des squelettes de silice. Ces variantes seront donc à prendre en considération pour la compression de poudre de silices sèches nanostructurées.

### I.5.3. Comportement des suspensions de silices agrégées au séchage

Au cours du séchage, les contraintes qui s'appliquent sur les systèmes agrégés sont généralement des forces capillaires car les agrégats sont en suspension avant séchage. Les différentes étapes du processus de déshydratation des matériaux poreux comme les gels ont été décrits par Brinker et Scherer, en 1990. La première phase de séchage appelée **Constant Rate Period (CRP)** présente un taux d'évaporation par unité de surface constant (Brinker & Scherer 1990). Le flux capillaire de l'évaporation à la surface du gel est compensé par le flux de solvant provenant du cœur des porosités. Ainsi, il reste toujours un léger film d'eau à la surface de la matière. Cette eau forme des ménisques concaves de rayon  $r$  au niveau des porosités (Figure I. 29). La pression capillaire ( $P_c$ ) est ainsi décrite par la relation de Laplace (Equation I.4).

Plus l'eau s'évapore, plus le rayon du ménisque diminue ce qui conduit à une augmentation de la pression capillaire dans les pores en valeur absolue. Cela se traduit par l'exercice d'une traction sur les parois solides des pores qui donne lieu à une contraction du système. Cette contraction conduit à l'apparition de nouvelles liaisons interparticulaires qui renforcent la structure, la rendant plus résistante à la compression (les molécules d'eau adsorbées ne sont pas complètement éliminées). Lorsque le rayon du ménisque est égal au rayon du pore, le seuil d'évacuation est atteint. A cet instant le risque de fracture du système est maximal car la contrainte est alors maximale. Lorsque le matériau présente une distribution de taille de pores étroite, la phase d'évacuation coïncide avec la fin de la phase CRP.

Dans le cas de matériaux granulaires dont les tailles de pores sont polydisperses, cette phase peut se poursuivre du fait de la présence de petites et grandes porosités qui ne se contractent pas à la même cinétique. De plus, l'interface liquide/vapeur est plus rugueuse ce qui ralentit considérablement le séchage (Saleh & Guigon 2009; Morel 2008; Moro 2013).

La seconde phase décrite par Brinker et Scherer est appelée **Falling Rate Period (FRP)** et fait suite au seuil d'évacuation (Figure I. 29). Une fois les porosités sèches, le film d'eau résiduel dans les porosités se retire jusqu'à former un régime pendulaire. La cinétique d'évaporation est beaucoup plus lente et le matériau ne se contracte plus.

Ainsi, le séchage des suspensions de silices hydrophiles et hydrophobées par différents agents alkyles a été suivi par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) lors des travaux de thèse de Solenn Moro selon la méthode développée par Li et al à température et humidité relative ambiantes (Li et al. 2012).

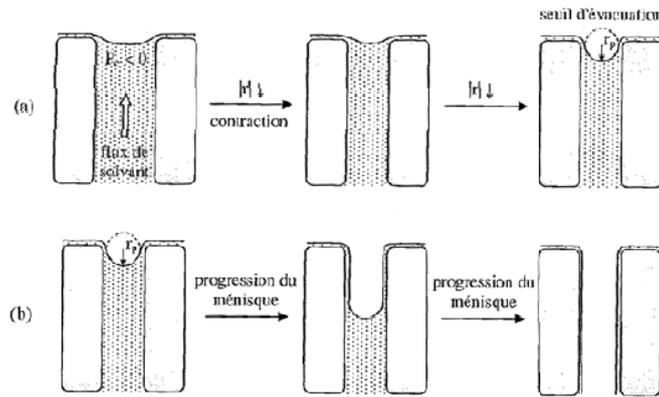


Figure I. 29: Les deux phases de séchage d'un matériau poreux. (a) Constant rate period (CRP), (b) Falling Rate Period (Moro 2013)

Pour cela, des suivis sur des géométries de films minces de silices et de gâteaux de filtration ont été réalisés en utilisant des suspensions de silices hydrophiles. Principalement, la Ludox<sup>®</sup> TM50 et la Tixosil 365 ou T365. L'objectif de ces travaux est de suivre l'évolution de la structure des films de silices séchées après mise en forme par dip-coating. En parallèle, la microstructure des dépôts de silice obtenus par filtration puis séchage à différente température a également été suivie en SAXS (Moro 2013).

Ces travaux ont permis d'évaluer la distance interparticulaire tout au long du séchage. Ainsi, il a été noté une diminution progressive de cette distance jusqu'à environ 27 nm. Cette valeur est légèrement supérieure à celle d'une arête d'un système cubique faces centrées (cFc) soit deux fois le rayon de la particule  $R_p$  (13,2 nm). Le suivi de la distance interparticulaire en fonction du temps de séchage a également montré deux cinétiques de rapprochement de particules élémentaires. Dans un premier temps, la cinétique est linéaire jusqu'à 50 s (Figure I. 30a). Une fois suffisamment proche, la vitesse de rapprochement est augmentée via les forces de VdW qui ne sont plus négligeables devant les forces électrostatiques.

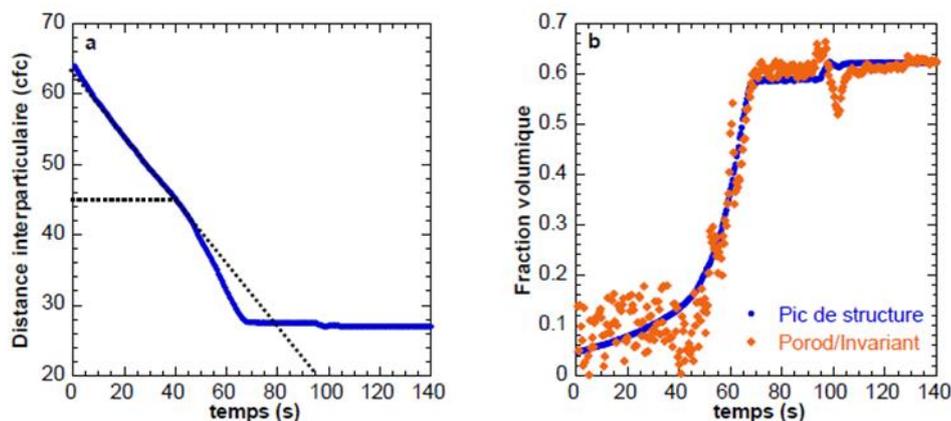


Figure I. 30 : Evolution de la distance interparticulaire en fonction du temps de séchage (Moro 2013)

Donc, le séchage des suspensions de silices agrégées va favoriser la présence d'interactions de Van der Waals par rapports aux interactions dominantes en milieu aqueux.

En parallèle du rapprochement particulaire, il y a augmentation de la fraction volumique solide de façon linéaire jusqu'à 50 s puis, il y a déviation de la courbe jusqu'à atteindre une valeur de 0,62 (Figure

I. 30b). Cette valeur est proche de la densité d'un empilement aléatoire de sphères dures (0,64) (Boehm 1966).

Quant au suivi des séchages en volume sur des gâteaux de filtrats de silices, la fraction volumique  $\Phi_v$  a été estimée à 0,65 et la distance interparticulaire mesurée à 26,7 nm en SAXS pour la silice T365. De plus, il semblerait que l'état de surface de départ des silices ait un impact sur le séchage (Moro 2013). En effet, l'hydrophobisation des suspensions de silices agrégées augmente le volume poreux des gâteaux de filtrat. Ainsi, on passe d'un diamètre de pore inférieur à 10 nm pour la silice hydrophile à des diamètres de pores de 40 nm et 500 nm pour des taux de greffage respectifs de 0,93 et 3,05 greffons/nm<sup>2</sup>. L'augmentation du nombre de polymères autour d'une particule semble augmenter sa résistance au séchage (Moro 2008) car l'enchevêtrement des chaînes de polymères durant le séchage est augmenté. Par conséquent, l'agrégation est plus rapidement figée. (Moro 2008)

## Conclusion du chapitre I

Dans le cadre de notre étude, la compaction de poudres de silices nanostructurées sèches n'est pas couramment rapportée dans la bibliographique. Généralement, ce type de matériau est utilisé en tant que charges pour le renforcement des polymères ou en tant que lubrifiants de matériaux granulaires dans différents domaines (pharmaceutique, agroalimentaire, cosmétique...).

Après une présentation des méthodes et des matériaux utilisés dans le prochain chapitre, le manuscrit s'articule autour de quatre principaux chapitres de résultats. Le premier décrira les principales caractéristiques multi-échelles des poudres de silices étudiées (Chapitre III). Ensuite, les propriétés mécaniques des lits de poudres de silices seront présentées en se focalisant sur l'essai de compression œdométrique, incluant des étapes de fluage ou de relaxation de contrainte. La compression œdométrique est utilisée non seulement pour la mise en forme des pastilles à analyser ; mais aussi pour l'étude du comportement mécaniques des poudres de silices (Chapitre IV).

L'obtention des pastilles nous permettra ainsi d'étudier les propriétés mécaniques des poreux via l'indentation sphérique et la flexion biaxiale (Chapitre V).

En dernier, nous nous intéresserons à la structure submicronique des compacts de silice en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Cela a pour objectif de déterminer les différences structurales à chaque échelle d'agrégation des poudres de silices précipitées et pyrogénées, de telle sorte à répondre à la problématique de la thèse (Chapitre VI).

Enfin, une discussion générale (Chapitre VII) permettra de synthétiser les principaux résultats obtenus dans le but d'établir une corrélation entre les propriétés mécaniques des poudres de silices compactées et leur structure.



## **II. Méthodes et dispositifs développés**

## Introduction

La compréhension des différences de propriétés mécaniques des poudres de silices compactées nécessite une bonne connaissance du comportement de ces matériaux sous différentes sollicitations mécaniques. Il est également important de décrire finement les propriétés structurales de ces matériaux ainsi que leur chimie de surface.

Ainsi, la première partie de ce chapitre se focalise sur la description des poudres utilisées lors de ces travaux de thèse. Sont ensuite présentés les essais de compression œdométriques développés et adaptés à l'étude du comportement des poudres de silices nanostructurées. Cet essai dédié au matériaux granulaires fins, secs ou humide, permet d'étudier le comportement d'un matériau pulvérulent en compression uniaxiale. Dans le domaine des sols en particulier, il est utilisé pour conditionner ou mettre en forme des échantillons à des fractions volumiques ou des degrés de saturations ciblés. Les échantillons, sous forme de compacts dont les propriétés sont parfaitement maîtrisées sont ensuite étudiés en fluage uni ou multi axial, en cisaillement ou au triaxial. Dans notre cas les compacts obtenus sont utilisés pour une caractérisation mécanique par indentation sphérique et pour des caractérisations structurales (MEB, porosimétrie mercure, SAXS...).

La dernière partie de ce chapitre présente donc les différentes méthodes de caractérisation physique et chimique utilisées pour déterminer finement la microstructure et les caractéristiques calculées à partir des mesures réalisés (porosité, de distribution de taille des pores, de surface spécifique, de facteur de forme, taille de particules, taille d'agrégats, masses volumiques ...). Cette étude, de par les spécificités des matériaux pour la superisolation, doit permettre de décrire finement la structure multiéchelles des compacts élaborés (particules élémentaires, agrégats et agglomérats).

### II.1. Les poudres de silices de l'étude

#### II.1.1. Les silices pyrogénées

La silice utilisée est une silice pyrogénée dont les références commerciales sont Konasil 200 (OCI, Corée) (Tableau II. 1). Nous la dénommerons dans l'ensemble du mémoire K200. Elle est obtenue par pyrolyse ou combustion dans une flamme à plus de 1200°C. Sa pureté est supérieure à 99,8 % en masse (Akrochem corporation 1991). Elle est considérée comme référence car actuellement majoritairement utilisée dans les cœurs de PIV. La masse volumique moyenne après mise en forme des cœurs de PIV formulés avec cette silice est comprise entre 160 et 200 kg/m<sup>3</sup>, valeur plus élevée que celle des isolants classiques (27 kg/m<sup>3</sup> pour la laine de verre, 35 kg/m<sup>3</sup> pour la laine de roche, 30 kg/m<sup>3</sup> pour le polystyrène extrudé) (Yrieix et al. 2014).

Les tailles de particules élémentaires sont typiquement situées entre 5 et 50 nm. Elles présentent un faible caractère hydrophile (densité typique de silanols à la surface de 1 OH/nm<sup>2</sup>) (Zhuravlev 2000; Hair & Hertl 1969) et sont généralement utilisées pour leur taille de pores favorable à une faible conductivité thermique de 2 à 5 mW/(m.K) lorsque la poudre de silice est scellée sous vide (0,001 mbar) (Alam et al. 2011; Baetens et al. 2011; Fricke et al. 2008).

## II.1.2. Les silices précipitées

Deux silices précipitées ont été majoritairement utilisées dans ces travaux. Elles sont obtenues par voie humide, puis filtrées et séchées (§ I.1.2.1). Elles possèdent un fort caractère hydrophile ( $4,6 \text{ OH/nm}^2$ ) (Hair & Hertl 1969). Ces silices sont déployées dans une multitude de procédés industriels et leur chimie de synthèse permet d'obtenir toute une gamme de densités, tailles d'agrégats et de surfaces spécifiques. Les produits étudiés sont des produits commerciaux de la compagnie Solvay, vendues sous les noms de Tixosil 43 et Tixosil 365. Dans la suite du manuscrit, leurs dénominations respectives seront T43 et T365. La poudre T43 est mise en forme par broyage après séchage. Quant à la silice T365, elle est micronisée après séchage (Tableau II. 1).

La micronisation d'une poudre consiste à moudre des granulés jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. Dans le cas des poudres fines, la micronisation favorise la dispersion des poudres dans une matrice donnée (eau, polymère...), la conservation de leurs propriétés de surface dans le temps et la réduction de la taille des grains de poudres (Gomez & Khashayar 2012).

Ici, le grain de poudre est défini comme étant le plus grand enchevêtrement d'agglomérats. Sa taille caractéristique obtenue par granulométrie laser en voie liquide ou sèche est supérieure à  $3 \mu\text{m}$  quel que soit le type de silice. On peut l'assimiler à la 4<sup>ème</sup> échelle d'organisation de la matière (particule élémentaire, agrégats, agglomérats et grain de poudre).

**Tableau II. 1 : Données fournisseurs des poudres de silices testées** (RHODIA Operations 2014b; OCI 2005; RHODIA Operations 2014a)

Produits	K200	T43	T365
Nature de la silice	Pyrogénée	Précipitée	Précipitée
Procédé de synthèse	Combustion	Synthèse aqueuse	Synthèse aqueuse
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	175 - 225	250	160
Densité intrinsèque ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,2	2,1	2,1
pH (5% suspension aqueuse)	3,7 – 4,7	5 - 9	5 - 9
Taille du grain de poudre ( $\mu\text{m}$ )	> 3	8 - 10	3,5 – 4
Densité non tassée ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,05	0,08	0,06

Les trois silices étudiées se présentent sous la forme de fines poudres de couleur blanche. La poudre K200 a la particularité d'être légèrement translucide par rapport aux deux autres silices, qui paraissent plus mates.

La Figure II. 1 montre des densités non tassées différentes pour une même masse après remplissage d'éprouvettes. La compacité de la poudre pyrogénée apparaît comme deux fois plus faible que celle des silices obtenues par voie aqueuse. La hauteur de la poudre T43 est légèrement plus faible que celle de la poudre de silice T365.

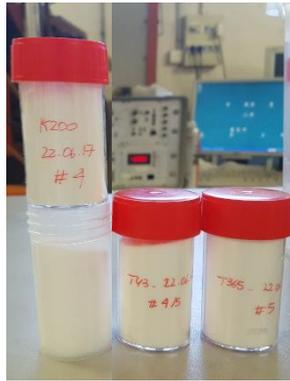


Figure II. 1 : Différence de hauteur de poudres non tassées pour une même masse (4g). La K200 à gauche, la T43 au milieu et la T365 à droite.

## II.2. Caractérisations mécaniques des compacts de poudre de silice

### II.2.1. La matrice de compression œdométrique

L'étude des propriétés mécaniques des poudres de silice compactées a nécessité la mise au point d'une matrice de compression. La course du piston est conséquente (13 mm), l'objectif est donc de limiter au maximum la résistance au déplacement du piston. Pour cela, deux paramètres sont pris en compte : le coefficient d'adhérence et le coefficient de frottement. Le premier caractérise l'effort nécessaire à appliquer pour induire la mise en mouvement du piston à partir d'une position statique. Quant au coefficient de frottement, il rend compte la résistance au déplacement durant une phase de mouvement établi. La déformation des matériaux sous une charge donnée a été intégrée au dimensionnement. Le meilleur couple de métaux sélectionnés est : acier / laiton avec un coefficient d'adhérence de 0,15 (GPC France 2001) et un coefficient de frottement de 0,12/0,15 (Figure II. 2).

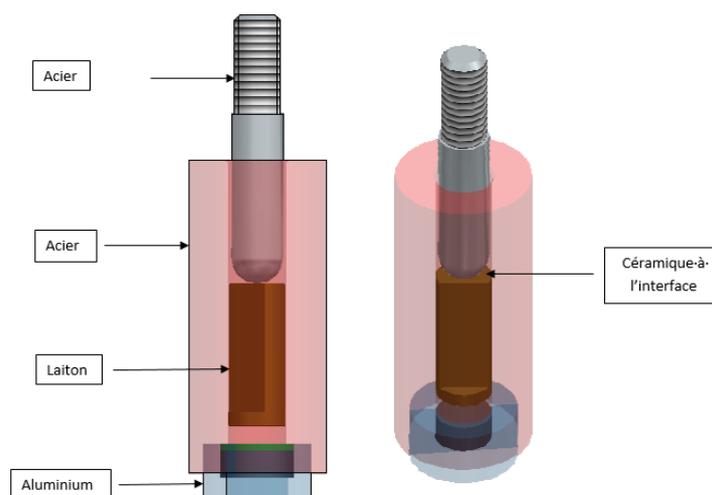


Figure II. 2 Matrice de compression œdométrique (Mateis INSA Lyon)

Les calculs dimensionnels de la cellule œdométrique ont permis de définir la géométrie de la matrice (en acier). Les paramètres pris en compte dans ces calculs sont regroupés dans le Tableau II. 2 et leur représentation est donnée dans la Figure II. 3.

Pour pouvoir calculer le champ de déformation de la matrice à usiner, nous avons considéré le cas d'un tube épais soumis à une pression. On considère donc un cylindre creux d'axe z, de rayon intérieur  $r_1$  et extérieur  $r_2$  soumis à des pressions  $P_1$  et  $P_2$ , respectivement, sur les faces internes et externes (Figure II. 3).

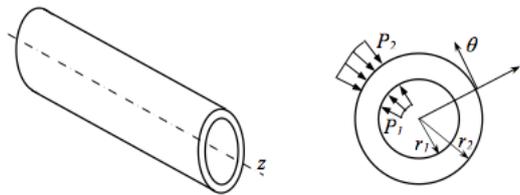


Figure II. 3 : Schématisation des paramètres utilisés pour le calcul dimensionnel de la matrice

Tableau II. 2 : Paramètres de dimensionnement de la matrice

Pression (MPa)	$P_1$	5
Rayon interne (mm)	$r_1$	10
Rayon externe (mm)	$r_2$	14
Epaisseur (mm)	t	4
Module de Young	E	200000
Coefficient de poisson	$\nu$	0,3
Constante	A	5,21
	B	1021

Les solutions du champ de contraintes d'un tel problème dans un repère principal cylindrique donnent (Equation II. 1) :

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{P_1 r_1^2 - P_2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} - \left[ \left( \frac{r_1^2 r_2^2}{r^2} \right) \left( \frac{P_1 - P_2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \right] \\ \sigma_\theta &= \frac{P_1 r_1^2 - P_2 r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} + \left[ \left( \frac{r_1^2 r_2^2}{r^2} \right) \left( \frac{P_1 - P_2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \right] \end{aligned} \quad \text{II. 1}$$

Avec  $r = r_1 + r_2$

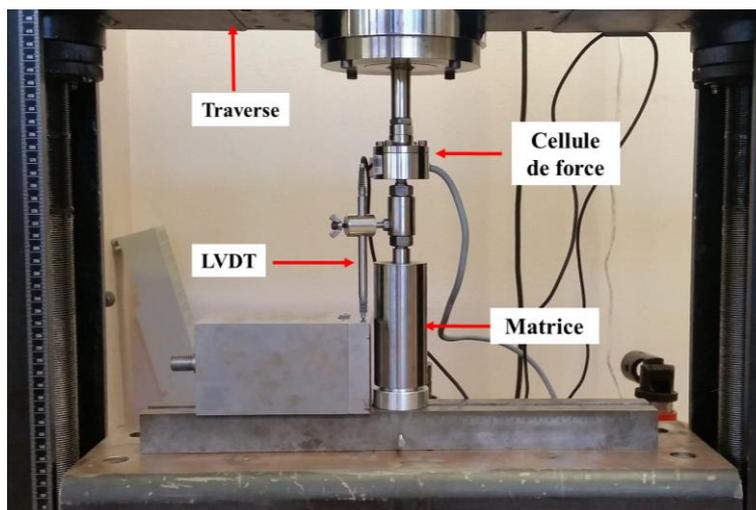
Le Tableau II. 3 présente les valeurs de contraintes et de déformations radiales et tangentielles calculées pour un rayon intérieur (correspondant à la dimension des pastilles de silices compactées) donné.

**Tableau II. 3 Récapitulatif des contraintes et déformations calculées pour le dimensionnement de la cellule de pressage. Les contraintes sont calculées en faisant varier le rayon interne de la matrice de telle sorte à identifier le diamètre optimal des pastilles.**

Rayon (mm)	$\sigma_r$ (MPa)	$\sigma_\theta$ (MPa)	Contrainte équivalente Von Mises (MPa)	Déformations	
				$\epsilon_r$	$\epsilon_t$
10	-5,0	15,4	18,4	-4,8E-5	8,5 E-5
10.5	-4,1	14,5	16,9	-4,2E-5	7,8 E-5
11	-3,2	13,6	15,5	-3,7E-5	7,3 E-5
11.5	-2,5	12,9	14,4	-3,29E-5	6,8 E-5
12	-1,9	12,3	13,3	-2,89E-5	6,4 E-5
12.5	-1,3	11,7	12,56	-2,4E-5	6,1 E-5
13	-0,8	11,2	11,67	-2,1E-5	5,7 E-5
13.5	-0,4	10,8	11,0	-1,8E-5	5,4E-5
14	0,0	10,4	10,4	-1,6E-5	5,2E-5

Compte tenu de ces résultats, on note bien que pour des pastilles de silice de 20 mm de diamètre, le champ de déformations est négligeable pour une pression maximale de 5 MPa lors de la compaction uniaxiale des poudres. Cette contrainte ( $P_1$ ) est fixée de telle sorte à atteindre des densités de compacts proches de celle des PIV (160 - 200 kg/m<sup>3</sup> pour des silices pyrogénées) (Fricke et al. 2008; Alam et al. 2011; Baetens et al. 2011; Davraz & Bayrakci 2014).

Au final, les calculs dimensionnels confirment que la mise en forme des poudres en compacts n'entraînerait pas de plastification de la matrice. De plus, pour optimiser la qualité et la reproductibilité des essais de compression œdométrique, les diamètres du piston et de la chemise de la matrice ont été ajustés de telle sorte à avoir 10  $\mu$ m de jeu (H7/h6) selon les normes ISO de l'ajustement.



**Figure II. 4 : Montage du banc d'essai de compression œdométrique**

La Figure II. 4 permet de visualiser le montage de compression œdométrique au laboratoire Mateis. Une cellule de force de capacité 500 N et un capteur de déplacement type LVDT permettent de déterminer la force appliquée et la course réelle du déplacement pendant les essais de compaction.

Les mesures de déplacement du piston dans la matrice peuvent être réalisées avec la traverse de la machine ou le capteur LVDT. Aucune différence notable n'a été remarquée en comparant des résultats. Par conséquent, dans la suite du manuscrit nous ne précisons pas l'outil utilisé pour enregistrer les déplacements.

Les compacts de silices mis en forme sont récupérés à l'intérieur d'un anneau qui permet leur manipulation et évite leur fracture (Figure II. 5).



Figure II. 5 : : Pastille de silice K200 mise en forme après compression œdométrique

## II.2.2. Mise en forme des poudres

La compression œdométrique des poudres de silice se fait en trois étapes à température et humidité ambiantes (33 à 45% HR et entre 20 – 24°C). Tout d'abord, l'étape de remplissage qui implique uniquement un écoulement gravitaire. Elle est suivie d'une phase de montée en charge qui correspond à l'étape de compression du matériau granulaire. Le cycle de mise en forme se termine par une décharge complète. Ces essais sont réalisés en déplacement contrôlé à vitesse imposée de 10 mm.min<sup>-1</sup> à la charge et à 5 mm.min<sup>-1</sup> à la décharge. Les essais sont conduits sur une machine d'essais mécaniques Zwick Roell avec une cellule de force de 500 N. La charge limite est fixée selon les besoins de mise en forme selon que l'on souhaite obtenir des compacts à iso-charge (même force maximale de compaction) ou à iso-densité (même masse volumique apparente pour les compacts). Pour chaque essai, les masses de poudre utilisées pour la mise en forme sont égales quel que soit le type de poudre (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 : Conditions expérimentales des compressions œdométriques pour des compacts mis en forme à iso-force ( $F_{max}$  égales) ou à iso densité ( $\rho$  égales)

<b>Masse SiO<sub>2</sub> (mg)</b>	<b>200 ± 0,3</b>
<b>V<sub>Compression</sub> (mm.min<sup>-1</sup>)</b>	<b>10 ± 0,2</b>
<b>Humidité relative (%)</b>	<b>44 ± 5</b>
<b>Température (°C)</b>	<b>25 ± 2</b>

Tous les essais sont répétés trois fois. Nous obtenons ainsi, par série, trois pastilles compactées dans les mêmes conditions, avec la même masse de silice (Tableau II. 4). Pour pouvoir manipuler les

pastilles, il est nécessaire d'insérer les anneaux de 20 mm en diamètre interne dans la matrice avant les essais de compression œdométriques (Figure II. 5)

Le calcul de la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) des pastilles est effectuée via l'équation II. 2, où  $m_p$  est la masse de poudre introduite dans la matrice de compression,  $V_c$  le volume du compact cylindrique,  $r$  le rayon des pastilles et  $h$  l'épaisseur de la pastille.

$$\rho_{app} = \frac{m_p}{V_c} = \frac{m_p}{\pi r^2 h} \quad \text{II. 2}$$

L'épaisseur des poudres est mesurée par la différence du déplacement de la traverse d'un essai à vide (sans poudre, qui permet de connaître avec précision la position de côte de partie inférieure des échantillons) et la position de la traverse ou du LVDT en fin de déchargement après compaction d'une poudre.

- **Compacts à isoforce**

Généralement, les compacts ont été obtenus par compression œdométrique à 400 N (soit une contrainte de 1,2 MPa pour 20 mm de diamètre et une épaisseur finale d'environ 2 mm). Cette force a été fixée car la masse volumique apparente des pastilles de poudre K200 est de l'ordre de 200 kg/m<sup>3</sup>, soit celle des PIV commercialisés. Pour cela, les poudres de silice ont été soumises à un cycle de charge-décharge comme décrit dans le paragraphe II.2.2.

- **Compacts à isodensité**

Les PIV commerciaux à base de silice pyrogénée étant mis en forme à une masse volumique comprise entre 160 et 200 kg/m<sup>3</sup>, il a été nécessaire de conduire des études mécaniques comparatives pour l'ensemble des silices testées. Pour cela, une masse volumique apparente de 200 ± 10 kg/m<sup>3</sup>, est visée pour toutes les poudres de silices étudiées.

### II.2.3. Optimisation de l'état de surface des compacts

La répétabilité des essais mécaniques et de certains essais microstructuraux est fortement fonction de la qualité de la préparation des surfaces des échantillons. Il nous a donc paru important de réaliser une pré-étude afin d'optimiser la surface des pastilles. Deux options sont alors étudiées lors du cycle de compaction œdométrique : palier de fluage ou de relaxation de contrainte après l'étape de mise en charge et avant la décharge.

La mesure de la rugosité des lits de silices a tout d'abord été réalisée par microscopie à force atomique (AFM). Les valeurs de rugosité enregistrées sont toutes supérieures à 1,5 µm. Mais, il s'avère que la forte porosité et la faible rigidité des compacts entraîne un enfoncement de la pointe d'AFM dans les porosités. Cela se répercute sur la netteté des images enregistrées (Figure II. 6) et sur la

représentativité des mesures. De ce fait, les résultats de rugosité en fonction du mode de préparation des pastilles (Tableau II. 5) sont obtenus en utilisant un microscope confocal (Staub et al. 2016).

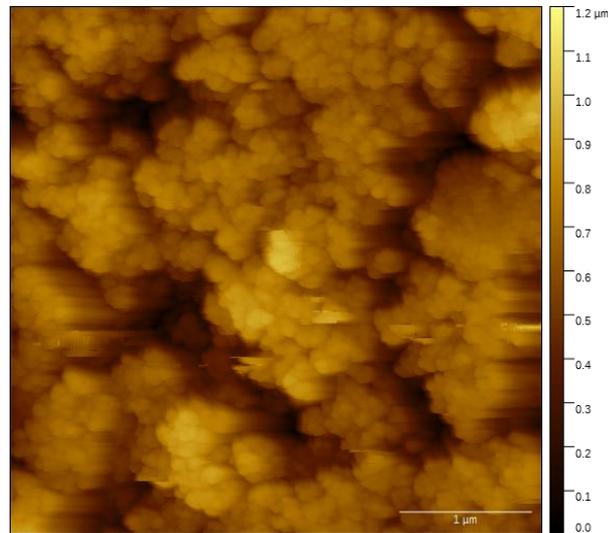


Figure II. 6 : Image AFM obtenue pour un compact T365 obtenu après 1h de relaxation

Le Tableau II. 5 compare les rugosités des compacts de silices obtenus en utilisant le microscope confocal. Ici, sont comparées les rugosités de pastilles obtenues après un palier d’une heure de fluage ou de relaxation. Les résultats ne montrent pas de grandes différences de rugosité de surface. Toutefois, la relaxation permet d’obtenir des résultats plus homogènes entre silices. Elle permet également de maintenir un volume constant contrairement au fluage qui densifie les pastilles.

Tableau II. 5 : Comparaison des rugosités des compacts de silices obtenus après 1h de fluage ou de relaxation

	Après 1h de fluage	Après 1h de relaxation
<b>K200</b>	4,60 ± 4	3,25 ± 5
<b>T43</b>	3,71 ± 17	3,21 ± 8
<b>T365</b>	2,46 ± 16	3,49 ± 8

Suite aux résultats de cette pré-étude, les échantillons mis en forme pour les essais d’indentation sphérique et/ou de flexion biaxiale ont été soumis à une phase de relaxation de 1h.

### II.3. Essais d’indentation sphérique

L’indentation instrumentée est une technique de caractérisation mécanique locale. Son principe repose sur le suivi de l’évolution d’un effort  $F$  appliqué par un indenteur à la surface d’un matériau en fonction de sa profondeur de pénétration (Figure II. 7). Sous l’action de la charge appliquée, l’indenteur s’enfonce à la surface du matériau, et produit des déformations élastiques et plastiques lorsque la charge est suffisante. Dans ce cas, après décharge et retrait de l’indenteur, une empreinte résiduelle

persiste. Sa surface représentative ( $A$ ) est fonction de l'effort appliqué. Plusieurs types d'essais sont utilisés et bien décrits dans la littérature (Chintapalli et al. 2012; Clément et al. 2013; Moussa et al. 2013; Barthel et al. 2014; Staub et al. 2016). Ils diffèrent par la géométrie de l'indenteur utilisé (pointes Vickers, Knoop, Berkovich, sphérique...).

Quelle que soit la pointe utilisée, la dureté  $H$  est calculée par le rapport entre la charge appliquée ( $P$ ) et la surface représentative de l'empreinte ( $A$ ) selon la relation II. 3.

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{II. 3}$$

### II.3.1. Principe de l'indentation sphérique

Les essais d'indentation sphérique utilisent généralement des billes de rayon  $R$  en matériaux durs et rigides (carbure de tungstène, diamant ou saphir). L'interaction entre l'indenteur et la surface du matériau est représentée sur la Figure II. 7. La réponse sous une sollicitation est exprimée par une courbe force – déplacement. Celle-ci peut être décomposée en deux parties. En premier, l'étape de chargement qui correspond à un régime élastique puis élasto-plastique ou endommageable selon le type de matériaux étudiés suivi d'un déchargement non-linéaire suite à la variation de la surface de contact entre l'indenteur et le matériau.

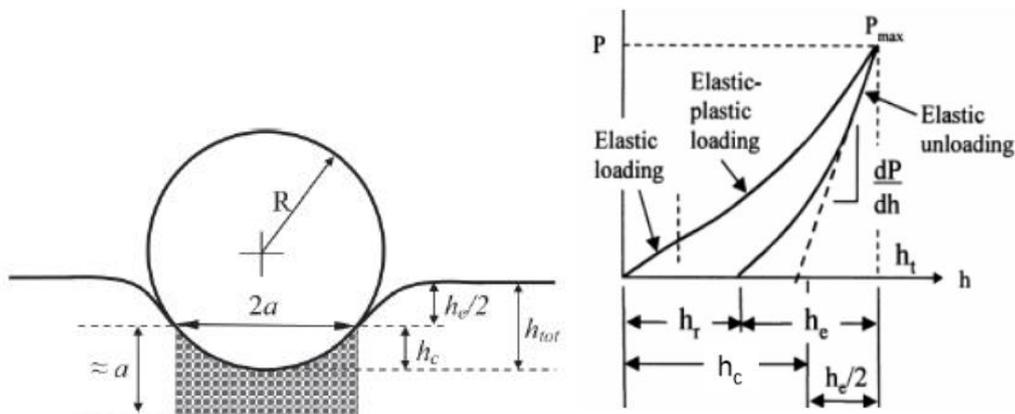


Figure II. 7 : Principe de l'indentation sphérique et représentation de la courbe force – déplacement (Basu et al. 2006)

Le régime élastique est décrit par la théorie du contact de Hertz (Basu et al. 2006; Kucheyev et al. 2009) selon l'équation II. 4:

$$P = \frac{4}{3} E_{eff} \sqrt{R} h_e^{3/2} \quad \text{II. 4}$$

Avec

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu_e^2}{E_e} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

où,  $P$  est la force appliquée,  $h_e$  est la profondeur élastique de pénétration de l'indenteur,  $R$  est le rayon de la sphère d'indentation,  $E_{eff}$  est le module d'Young du système échantillon/indenteur,  $E_e$  et  $\nu_e$  sont les propriétés du matériau testé et  $E_i$  et  $\nu_i$  sont les propriétés de la sphère d'indentation.

Le module élastique peut également être déterminé théoriquement en utilisant la pente initiale de la courbe de décharge (Figure II. 7) par la méthode d'Oliver et Pharr, voir la section suivante.

Le déplacement d'une sphère rigide en indentation sphérique sur une surface plane est généralement décrit par un système axisymétrique. Dans ce dernier cas, Sneddon (1965) a montré que les déplacements élastiques d'une surface plane de part et d'autre du cercle de contact sont égaux (II. 5).

$$h_e = 2h_c = \frac{a^2}{R} \quad \text{II. 5}$$

Avec,  $a$  le rayon de contact lors de l'indentation et  $h_c$  le déplacement de l'indenteur par rapport au cercle de contact à la surface du matériau (Equation II. 5). La substitution de  $h_e$  dans l'équation II. 5 aboutit à l'expression II. 6

$$\frac{P}{\pi a^2} = \frac{4}{3\pi} E_{eff} \left( \frac{a}{R} \right) \quad \text{II. 6}$$

Avec  $P_m = \frac{P}{\pi a^2} = f\left(\frac{a}{R}\right)$  la contrainte d'indentation moyenne. Il est ainsi possible de décrire des courbes pressions moyennes – déformation ou bien courbes contrainte – déformation de contact. La pression moyenne a par conséquent la même définition que la dureté  $H$ , le rapport  $\left(\frac{a}{R}\right)$  représentant la déformation d'indentation (Kucheyev et al. 2009; Lawn 1998).

### II.3.2. Nanoindenteur G200

Les essais d'indentation sphérique sont effectués au laboratoire MATEIS avec un nanoindenteur *G200 d'Agilent Technologies* (Chandler, Etats-Unis) présenté sur la Figure II. 8. Le traitement de données s'est fait via le logiciel NanoSuite.



Figure II. 8 : Nanoindenteur *G200 d'Agilent Technologies*

Les essais de nanoindentation ont été réalisés en utilisant la méthode CSM (Continuous Stiffness Measurement). Cette méthode mesure en continu la raideur de contact  $S$  lors du chargement. Pour cela, un signal dynamique sinusoïdal de faible amplitude est superposé au signal nominal de charge (Li & Bhushan 2002).

Le module d'Young peut également être obtenu à partir de la pente initiale de la courbe de décharge. La méthode d'Oliver et Pharr permet de connaître la profondeur de pénétration en fonction du rapport  $P/S$  (II. 7).

$$h_c = h_{tot} - \frac{3P}{4S} \quad \text{II. 7}$$

L'obtention de l'expression de  $h_c$  donne alors la surface de contact de la sphère à la surface du matériau selon la relation II. 8.

$$a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2} \quad \text{II. 8}$$

A partir de cette expression, le module d'Young effectif ( $E_{eff}$ ) est calculé selon l'expression II. 9 avec  $A$ , l'aire de contact projetée.

$$E_{eff} = \frac{S}{2a} = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad \text{II. 9}$$

### II.3.2.1. Mode opératoire

Pour réaliser les essais d'indentation sphérique, deux sphères différentes ont été utilisées. En premier, une sphère en saphir de 600  $\mu\text{m}$  de diamètre, avec un module d'Young de 345 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3 (données du fabricant). Dans la suite du manuscrit, elle est appelée sphère « D600 ». A titre indicatif, pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ , le rayon de contact  $a$  est de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$ .

Une seconde sphère en rubis de plus gros diamètre est utilisée. Il s'agit de la « D2000 ». Son diamètre est de 2000  $\mu\text{m}$ , avec un module d'Young de 440 GPa et un coefficient de Poisson de 0,34 (données du fabricant). Citons que pour une profondeur de 5  $\mu\text{m}$ , le rayon de contact  $a$  est de l'ordre de 110  $\mu\text{m}$ . Les conditions d'essais sont résumées dans le Tableau II. 6.

**Tableau II. 6 : Caractéristiques des pointes sphériques utilisées lors des essais d'indentation sphériques**

Sphère	D600	D2000
Rayons (nm) en AFM	364	1243
Matériaux	Saphir	Rubis
$E_{\text{sphère}}$ (GPa)	345	440
$\nu_{\text{sphère}}$	0,3	0,34

Pour pouvoir réaliser les mesures, les pastilles mises en forme avec leur anneau en aluminium sont collées verticalement sur des plots en acier à l'aide d'une fine couche de colle rigide Crystalbond. Lors des essais d'indentation, l'espacement entre chaque indente a été fixé à une distance égale à 5 fois

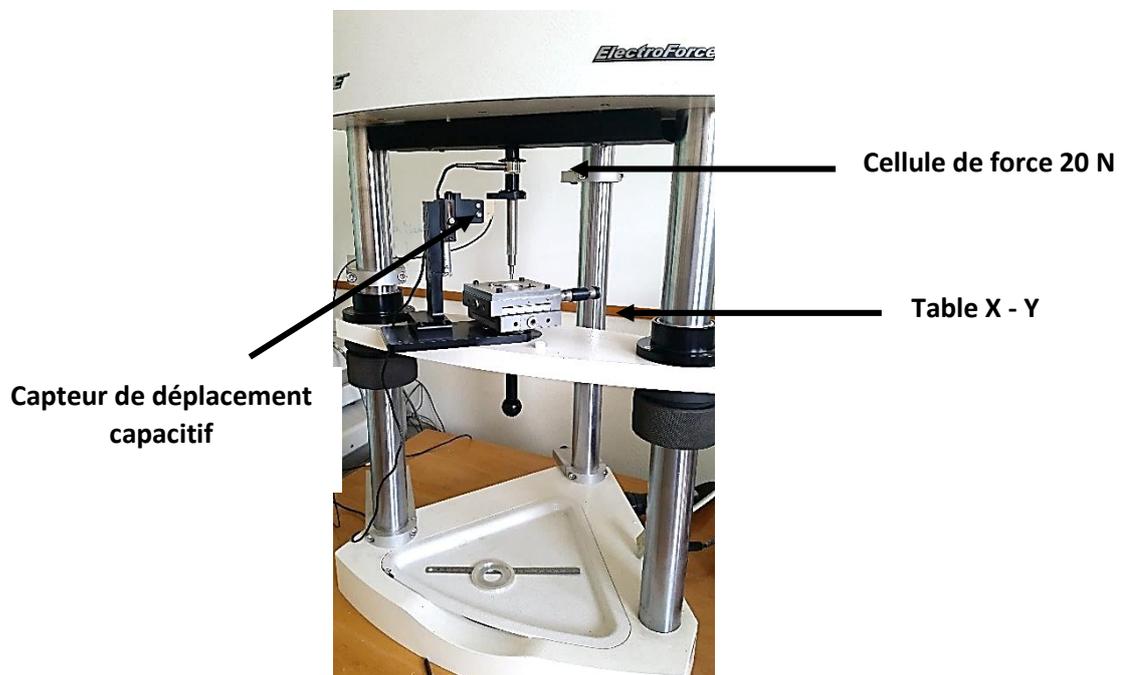
le rayon de contact de centre à centre des empreintes. Les paramètres d'essais utilisés en nanoindentation sphériques sont résumés dans le Tableau II. 7.

**Tableau II. 7 : Paramètres d'essais en nanoindentation**

Vitesse d'approche à la surface	nm/s	10
Taux de contrainte visé	1/s	0,05
Déplacement harmonique	nm	2
Fréquence du mode CSM	Hz	45
Distance d'approche de la surface	nm	1000
Coefficient de Poisson		0,18

### II.3.3. La microindentation (Bose ElectroForce 3200)

Les essais de microindentation ont été réalisés à MATEIS, sur un banc d'essai ElectroForce® 3200 BOSE (Prairie Valley, USA) (Figure II. 9). Etant initialement dédiée aux essais dynamiques, la machine a été adaptée aux essais d'indentation (Clément 2013). Elle est équipée d'une cellule de force de capacité maximale de 2 N (résolution de 0,2 mN) et d'un capteur de déplacement capacitif d'une résolution de 50 nm avec une gamme de mesure de  $\pm 0,5$  mm. Pour cette étude, deux diamètres de sphères en carbure de tungstène ont été testés : 1 mm et 3 mm. Les essais ont été réalisés en contrôle de déplacement à vitesse imposée.



**Figure II. 9 : ElectroForce® 3200 Test Instruments BOSE**

Les compacts maintenus dans leur anneau en aluminium sont disposés sur une platine micrométrique mobile selon les axes X et Y. Deux lames d'acier viennent pincer l'anneau en aluminium et assure le maintien latéral de l'échantillon (II. 7).

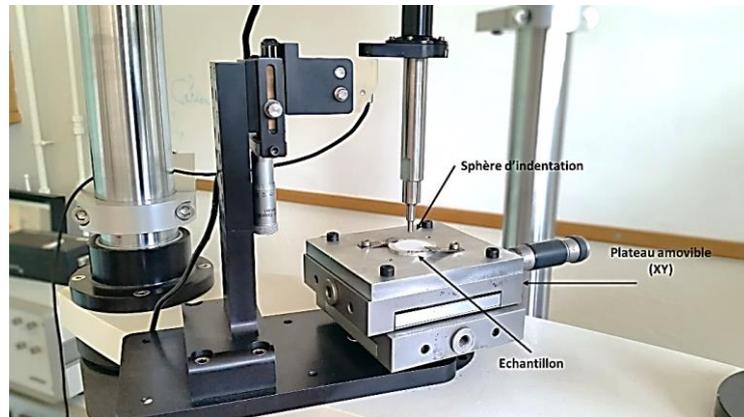


Figure II. 10 : Mise en place des échantillons en micro-indentation (BOSE)

Comme décrit pour les essais de nanoindentation, le module d'Young et la dureté du matériau peuvent être extraits des courbes de charge-déplacement selon l'équation II. 9 .

L'exploitation des données est réalisée en utilisant un outil numérique développé par Philippe Clément dans sa thèse sous MATLAB. (Clément et al. 2013). En résumé, cette méthode consiste à rechercher le point de contact lors de la charge en appliquant la relation d'Hertz (Equation II. 4). De la même manière, l'ajustement par une loi puissance de la courbe à la décharge a permis de remonter à la pente initiale de décharge (Clément 2013) puis à l'aire de contact et ensuite à la dureté et au module d'Young.

#### II.4. Essai de flexion biaxiale

La flexion biaxiale est une technique largement utilisée dans l'étude des propriétés mécaniques de matériaux céramiques. Elle permet de déterminer la contrainte de rupture en traction sur les échantillons étudiés (Figure II. 11).

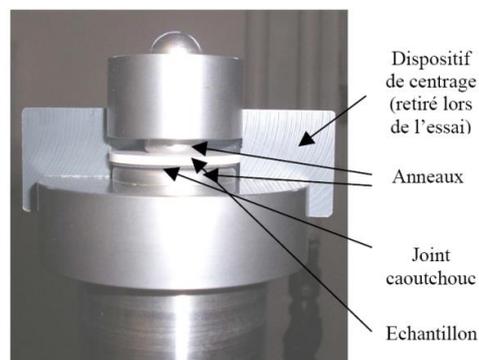


Figure II. 11 : Montage en flexion biaxiale

#### II.4.1. Le principe

Pour réaliser les essais de flexion biaxiale, une configuration anneau/piston a été utilisée. Cet essai consiste à appliquer une charge  $P$  sur une éprouvette reposant sur un anneau. L'échantillon testé, est supposé plan et symétriquement disposé par rapport au piston. Il est pris en sandwich entre deux anneaux. La valeur de la contrainte maximale à la rupture  $\sigma_{max}$  est déterminée via l'équation II. 10.

$$\sigma_{max} = \frac{3P(1+\nu)}{4\pi e^2} \left( 1 + 2 \ln \frac{A}{B} + \frac{1-\nu}{1+\nu} \left( 1 - \frac{B^2}{2A^2} \right) \frac{A^2}{C^2} \right) \quad \text{II. 10}$$

où  $P$  est la force à la rupture,  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau testé,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon,  $A$  le diamètre de l'anneau inférieur,  $B$  le diamètre de l'anneau supérieur et  $C$  le diamètre de l'échantillon.

#### II.4.2. Réalisation des essais

Pour notre étude, les essais de flexion biaxiale ont nécessité la mise en forme de pastilles de 30 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur pour adapter la taille des échantillons au montage (Figure II. 12). Une matrice de compression œdométrique a été spécialement conçue pour ces échantillons. Quel que soit le type de poudre utilisé, les échantillons ont tous été élaborés à iso-densité ( $200 \pm 7 \text{ kg/m}^3$ ) selon le même procédé que celui présenté au paragraphe II.2.2 avec une étape de relaxation de contrainte d'une heure.

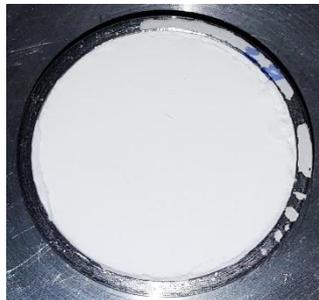


Figure II. 12 : Pastilles utilisées en flexion biaxiale ( $\Phi=30 \text{ mm}$ )

Compte tenu des propriétés mécaniques faibles de nos matériaux, les deux anneaux utilisés pour le chargement sont en caoutchouc. Cela limite les déformations de surface par indentation lors de l'essai de flexion biaxiale. Ainsi, la face inférieure de la pastille est disposée sur un joint en caoutchouc de 20 mm de diamètre interne et 22 mm de diamètre externe. Sur la face supérieure est également placé un joint en caoutchouc de 13 mm de diamètre interne et 15 mm en externe. L'ensemble est positionné sur un support en acier et les essais sont réalisés à l'aide d'une cellule de force de 20 N en déplacement contrôlé, à vitesse imposée de  $1 \text{ mm.min}^{-1}$ .

## II.5. Les caractérisations microstructurales

L'objectif de l'ensemble des techniques utilisées est de connaître les caractéristiques physiques et la morphologie multiéchelles des poudres étudiées. Pour cela, cette partie se divisera en trois principaux paragraphes.

Le premier regroupera les techniques d'observation par microscopies électroniques : à transmission (MET) et à balayage en mode environnemental (ESEM).

Le second rassemble des techniques physiques telles que la granulométrie laser et le SAXS. Cette dernière permet d'avoir une vue d'ensemble des systèmes agrégés. Elle donne en particulier une mesure de la dimension fractale, de la distribution de taille des agrégats, des particules élémentaires, ainsi que des informations sur la forme et taille des agrégats et agglomérats.

Le troisième portera sur les méthodes de caractérisation utilisées pour la détermination des de la distribution de taille des porosités compacts de silices, à savoir, la porosimétrie à intrusion mercure et les isothermes de sorption d'eau et d'azote.

### II.5.1. Tailles et formes des objets

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux nanostructurés. Les contrastes électroniques informent sur la morphologie des particules élémentaires de silice. Elles peuvent également donner un aperçu de l'organisation des agrégats et/ou agglomérats y compris dans une ambiance contrôlée en température et en hygrométrie.

#### II.5.1.1. La microscopie électronique à transmission (MET)

Ce type de microscopie permet de visualiser directement la morphologie des particules élémentaires. Un faisceau d'électrons de très haute énergie traverse l'échantillon. Dans notre cas, les observations des poudres de silices ont été conduites sous deux formes : soit à l'état de poudre, ou à l'état de suspension (dispersion d'une très faible quantité de poudre dans l'eau déminéralisée).

Les essais ont été réalisés sur le microscope électronique à transmission Jeol 2010F, au Centre Lyonnais de microscopie (CLYM) localisé à MATEIS. Les micrographies ont été obtenues par Lucian Roiban (MATEIS) en utilisant des tensions comprises entre 50 et 100 kV (Roiban et al. 2016). En effet, les poudres de silices étant isolantes, elles ne conduisent pas les électrons. Ainsi, les charges s'accumulent à leur surface et entraînent un chargement électronique perturbant les observations (Roiban et al. 2016). Par conséquent, la rapidité d'acquisition des clichés permet d'éviter la coalescence des particules sous le faisceau d'électrons (Pennycook & Boatner 1988; Brydson et al. 1999). Pour des échantillons aussi sensibles, les techniques de préparation sont un prérequis nécessaire à l'imagerie. Il faut donc disperser au maximum les particules de silices que ce soit à l'état de poudre ou en suspension. Dans les deux cas d'observation, les dépôts d'échantillons (liquide ou solide) se fait sur des grilles en cuivre avec film de carbonate roux. Pour le dépôt des poudres sèches sur les grilles, un nuage de poudre a été créé par agitation manuelle des silices dans de petits sachets. Après ouverture des sacs, les grilles sont exposées au nuage de poudre libéré ce qui permet le dépôt de matière à la surface des grilles.

Quant aux silices en suspension, une très petite quantité de poudre a été dispersée par ultrasons dans l'eau déminéralisée pendant 2 min en utilisant une sonde ultrasonique de 500 W de la société Sonics & Material. Ensuite, un prélèvement se fait en utilisant une micro pipette. Enfin, un volume de 0,5 mL de la suspension est déposé sur les grilles. Après 1 min, le surplus d'eau est retiré en utilisant un papier absorbant.

### II.5.1.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de partir d'un petit échantillon millimétrique et de décrire les géométries de surface du matériau observé. Dans le cas des silices en poudre, l'utilisation du MEB n'est pas discriminante pour l'observation des trois échelles structurales (particules élémentaires, agrégats et agglomérats) (Figure II. 13). Elle a été utilisée afin d'observer les empreintes d'indentation sur des surfaces de compacts métallisées par une fine couche d'or d'environ 15 nm d'épaisseur. Pour cela, un microscope électronique à balayage Supra 55 (Zeiss, Germany) du laboratoire MATEIS a été utilisé. Les pastilles sont collées sur un plot en utilisant du scotch double face carboné. La laque d'argent peut également être utilisée pour les observations des facies de rupture. Cela assure une meilleure fixation des échantillons. Ces derniers n'étant pas conducteurs, la majorité des clichés sont enregistrés en vide partiel avec une tension d'accélération (entre 2 et 10 kV) pour les poudres de silice et les surfaces non métallisées des compacts.

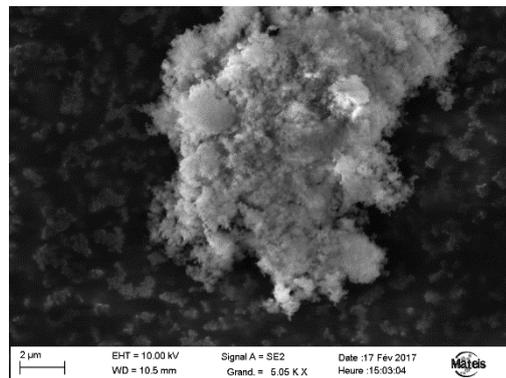


Figure II. 13 : Photographie MEB des poudres de silices nanométriques

## II.6. Caractérisations physiques

### II.6.1. Densité squelettique des poudres de silice

La pycnométrie hélium consiste à mesurer le volume réel d'un échantillon, qu'il soit massif ou sous forme de poudre. Connaissant sa masse  $m$ , il est possible de déterminer précisément sa masse volumique  $\rho_{pyc}$ . La faible taille de la molécule d'hélium utilisée dans cette méthode lui permet de pénétrer facilement dans toutes les porosités de l'échantillon. La pycnométrie mesure les densités squelettiques des poudres de silices (Figure II. 14).

Dans le cadre de notre étude, un essai à blanc est tout d'abord réalisé pour mesurer le volume mort du creuset inséré dans le pycnomètre. Pour cela, le contenant en aluminium est pesé à vide en utilisant une balance Mettler Toledo de précision 0,1 mg. Puis, il est inséré dans la chambre du pycnomètre. Le volume du creuset est rempli d'Hélium ce qui permet de relever le volume global du contenant.



**Figure II. 14 : Pycnomètre Hélium (AccuPyc II 1340<sup>®</sup>) (micromeritics.fr) – 1) Le gaz inerte circule dans la chambre à échantillon – 2) L'équilibre est atteint – 3) Le gaz circule dans la seconde chambre pour mesurer le volume, la vanne b s'ouvre – 4) L'équilibre est à nouveau atteint**

Afin de mesurer les densités squelettiques des silices, ces dernières sont séchées à 140°C pendant 14 jours de telle sorte à éliminer toute l'eau physisorbée à leur surface (Morel 2008; Yrieix et al. 2014). Le creuset est ensuite rempli d'une masse de poudre connue, puis introduit dans le pycnomètre. La cellule est remplie progressivement d'hélium jusqu'à saturation. Dès lors, 99 mesures de volume sont réalisées à température constante (26 ± 0,2 °C). Cela permet d'en déduire la masse volumique des poudres selon l'équation II. 11.

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_{mesuré}} \quad \text{II. 11}$$

avec  $\rho_{app}$  la masse volumique apparente des poudres (g/cm<sup>3</sup>),  $m$ , la masse de poudre (g) introduite au début de l'essai et  $V_{mesuré}$ , le volume (cm<sup>3</sup>) mesuré en moyennant les 99 mesures relevées par le pycnomètre.

Pour chaque poudre, 3 à 4 cycles de mesures sont enregistrés pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

## **II.6.2. Distribution de tailles des différentes échelles structurales et dimensions fractales**

La complexité des matériaux étudiés et leur caractère multiéchelles nécessite l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation structurales complémentaires. Elles permettent d'observer tout ou partie des échelles structurales existantes : particules élémentaires, agrégats et agglomérats.

La microscopie électronique à transmission, présentée précédemment au paragraphe II.5.1.1, apporte une résolution limitée à l'observation des tailles des particules élémentaires et agrégats/agglomérats. Toutefois, cette technique analyse qu'un très faible volume d'échantillon, rendant délicat la détermination de grandeurs moyennes sur un lot de poudre donné.

De ce fait, l'utilisation de méthodes de diffraction de lumière visible (granulométrie laser) et de méthodes de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) paraît nécessaire pour compléter la comparaison des structures des poudres de silices précipitées et pyrogénées.

### II.6.2.1. Granulométrie laser

La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et le faisceau laser incident. Généralement, les tailles d'objets accessibles sont comprises entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$ . La granulométrie laser peut se faire par voie sèche (poudre) ou liquide (en suspension) car le banc optique est composé de deux préparateurs.

Ainsi, les essais sont conduits en utilisant le granulomètre Mastersizer 2000 au laboratoire CTHM à EDF. Le principe de mesure stipule que l'angle de diffusion de la lumière évolue de manière inversement proportionnelle à la taille des particules (Enguehard 2016). La quantité de lumière diffusée est, elle, proportionnelle au nombre de particules d'une taille donnée. C'est-à-dire que les grosses particules diffusent de faibles quantités de lumières mais à de grands angles.

La distribution granulométrique est obtenue en % en volume ou en nombre. Ces essais permettent d'accéder à des paramètres type  $D_x$  ( $x= 10, 50$  et  $90$ ) avec  $x$  le pourcentage de particules de taille inférieure à ce diamètre.

En pratique, les mesures par voie sèche sont réalisées à l'aide d'une trémie vibrante dans laquelle est versée une quantité de poudre. Celle-ci est aspirée puis dispersée dans l'air par un système Venturi. La pression de désagglomération est pilotable et est fixée dans notre cas à 4 bars dans le but d'atteindre la plus petite taille apparente des agglomérats.

Les mesures par voie liquide sont réalisées en dispersant une faible quantité de poudre de silice dans l'eau déminéralisée (certains peuvent utiliser des dispersants ou des fortes énergies en milieu refroidi pour tenter de briser les agglomérats). La suspension est agitée par ultrasons puis envoyée vers le détecteur avec une vitesse de purge de 1500 tours/min. Pour chaque type de configuration, 10 mesures par échantillons sont enregistrées. L'indice optique d'incidence utilisé pour les silices amorphes est de 1,43.

Il est nécessaire d'insister sur le fait que dans le cas des poudres de silices amorphes nanostructurées, les mesures en granulométrie laser visent à mesurer la dimension des gros agglomérats. Ainsi, on utilisera le terme de *grain* défini dans le paragraphe II.1.2 pour décrire la taille des objets mesurés.

Pour s'affranchir de cette limite de caractérisation en taille de la technique de granulométrie laser, la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été testée sur nos échantillons à l'état de poudre, de suspension et de compacts.

### II.6.2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS pour Small Angle X ray Scattering) suscite un grand intérêt dans la caractérisation des matériaux dans les domaines de la matière molle. De nombreux ouvrages développent le formalisme associé à cette technique (Lindner & Zemb 2002;

Glatter & Kratky 1982; Guinier & Fournet 1989). Elle est généralement utilisée pour la caractérisation des matériaux multiéchelles tels que les silices (suspensions colloïdales, dépôts de surface ...) mais aussi les protéines, les matériaux composites ou encore les copolymère à blocs (Baeza et al. 2016). Le SAXS est souvent couplé avec les techniques précédemment exposées telles que la microscopie électronique à transmission. A l'origine, il a été développé pour l'étude de très petites échelles d'organisation de la matière, de l'ordre 1 à 50 nm.

Aujourd'hui, le SAXS s'impose pour l'étude des milieux concentrés tels que les dépôts de filtrations, les suspensions colloïdales, les polymères, les composites, ... (Li et al. 2012; Baeza 2013; Ragueh 2011; De Martín et al. 2014)

Nous l'utiliserons pour l'analyse de l'organisation structurale des poudres et des compacts de silices, K200, T43 et T365.

#### II.6.2.2.1. Aspects théoriques

Une expérience de SAXS consiste à envoyer un faisceau de rayon X monochromatique qui est diffusé par les hétérogénéités structurales (contraste) de l'objet analysé. Ce faisceau diffusé est ensuite mesuré par un détecteur 2D, placé derrière l'échantillon, en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  (Figure II. 15).

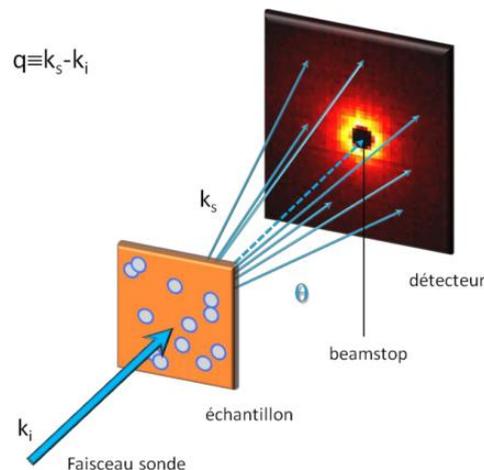


Figure II. 15 : Principe du rayonnement aux petits angles (Baeza 2013)

Le signal récupéré, permet de récupérer une intensité diffusée par l'échantillon notée  $I(q)$ . Elle est tracée en fonction et l'angle de diffusion ( $\theta$ ) donné par la distance de l'échantillon au détecteur et du pixel illuminé considéré.

En réalité, c'est le vecteur de diffusion ou le transfert de moment des particules sondés, noté ( $q$ ), qui est utilisé dans l'analyse des spectres (Equation II. 12).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{II. 12}$$

Avec,  $\lambda$ , la longueur d'onde du faisceau de rayon X et  $\theta$ , l'angle de diffusion défini par rapport au faisceau direct (Figure II. 15). Quant à l'intensité diffusée  $I$  mesurée en ( $m^{-1}$ ), elle est proportionnelle au nombre de photons diffusés  $\Delta N$  ( $\vec{u}$ ) dans une direction donnée ( $\vec{u}$ ) (Equation II. 13).

$$I = \frac{\Delta N}{N_0} \frac{1}{T e_s \Delta \Omega} \quad \text{II. 13}$$

Avec  $\Delta N$ , le nombre de photons diffusé (nombre de coups) ;  $N_0$ , le nombre de photons émis (nombre de coups) ;  $T$ , la transmission de l'échantillon ;  $e_s$ , épaisseur de l'échantillon traversée par les photons (m) et  $\Omega$ , l'angle solide traduisant la surface de projection des photons.

Pour un ensemble de sphères monodisperses, l'intensité totale diffusée  $I(q)$ , peut être calculée pour une population monodisperse de sphères selon l'équation II. 14 .

$$I(q) = \Delta \rho^2 \phi V_0 P(q) S(q) \quad \text{II. 14}$$

$\Delta \rho^2$  : Contraste entre les phases (dépendant des espèces chimiques en présence)

$\phi$  : fraction volumique en espèce diffusante

$V_0$  : Volume individuel de l'objet

$P(q)$  Facteur de forme normalisé,  $P(q \rightarrow 0) = 1$

$S(q)$  : Facteur de structure,  $S(q \rightarrow \infty) = 1$

- **Facteur de forme :**

L'équation II. 15, permet de relever deux facteurs importants. En premier, le facteur de forme  $P(q)$  décrit la morphologie des objets, soit, leur forme. On peut uniquement l'extraire pour des suspensions faiblement concentrées ( $\phi \rightarrow 0\%_v$ ) car le facteur de structure est égal à 1 sur toute la gamme de  $q$  sondée (Equation II. 15). Ainsi, lorsque les concentrations sont faibles ( $\Phi_{\min} < 1\%_v$ ), l'intensité diffusée mesurée est telle que  $I(q) \sim P(q)$ . Cela est très utile pour recalculer les facteurs de structure des échantillons ayant des densités d'objets plus élevées.

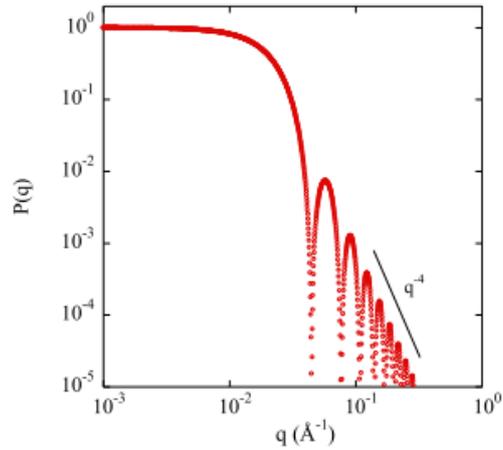
$$P(q) = \frac{I(q)}{\Delta \rho^2 V_0 \phi_{\min}} \quad \text{II. 15}$$

La Figure II. 16 représente l'évolution du facteur de forme en fonction de la gamme de  $q$  sondée. On note, que plus  $q$  tend vers zéro, plus le signal tend vers un plateau. Celui-ci renseigne sur les rayons de Guinier ( $R_g$ ) des objets diffusants tel que décrit par l'approximation de Guinier (Equation II. 16).

$$I(q) = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{5}} \quad \text{II. 16}$$

$$I_0 = \Delta \rho^2 \phi V_0 \quad \text{II. 17}$$

$R_g$  : Rayon de de l'objet diffusant (rayon de Guinier).



**Figure II. 16 : Facteur de forme de sphère (R= 10 nm) (Baeza 2013)**

Aux grands angles, c'est-à-dire dans la gamme des valeurs de  $q > 1 \text{ nm}$ , l'intensité diffusée  $I(q)$  est exprimée selon l'équation (Equation II. 18).  $D_s$  correspond à la dimension fractale de la surface de l'objet. Pour une surface parfaitement plane,  $D_s = 2$ , le signal de l'objet diffusant décroît en  $q^{-4}$  (loi de Porod) (Jullien 1987; Bergna. & Roberts 2006).

$$I(q) = \frac{A}{q^{6-D_s}} \quad \text{II. 18}$$

Le préfacteur  $A$  est fonction de la surface spécifique des objets sondés  $\frac{S}{V}$  et de la différence de contraste entre les milieux analysés (Equation II. 19),  $S$  et  $V$  étant respectivement la surface et le volume cumulés.

$$A = 2\pi\Delta\rho^2 \frac{S}{V} \quad \text{II. 19}$$

En connaissant le rapport  $S$  sur  $V$ , on peut remonter au rayon ou à la fraction volumique en objets considérés sphériques et monodisperses (Equation II. 20).

$$\frac{S}{V} = \frac{\phi NS_0}{NV_0} = \frac{3\phi}{R_p} \quad \text{II. 20}$$

Avec,  $R_p$  le rayon de Porod,  $S_0$  et  $V_0$  la surface et le volume des objets sondés.

- **Facteur de structure :**

Le second terme important de l'équation II. 21 est le facteur de structure  $S(q)$ . Celui-ci renseigne sur les corrélations spatiales entre les objets diffusants. Il est relié à la compressibilité isotherme des systèmes analysés ( $\chi_T$ ) (Equation II. 21). Plus les objets sont proches lorsqu'un système est comprimé, plus le facteur de structure est important.

$$S(q \rightarrow 0) = \rho_n k_B T \chi_T \quad \text{II. 21}$$

Avec,  $k_B T$  le produit de la constante de Boltzmann et de la température et  $\rho_n$ , la densité apparente de l'échantillon observé.

L'ensemble des équations présentées dans ce paragraphe sont décrites pour des systèmes sphériques, monodisperses. Dans le cas des silices nanostructurées de notre étude, quelques adaptations ont été développées pour extraire les paramètres de structure recherchés. La méthodologie utilisée pour déterminer les rayons des particules élémentaires est décrite dans le paragraphe III.1.3.

#### II.6.2.2.2. Dispositif expérimental

Le principe d'un Synchrotron repose sur l'accélération d'électrons à une vitesse approchant celle de la lumière dans un anneau. Ainsi, les électrons acquièrent une grande énergie cinétique et la courbure de leur trajectoire génère une onde électromagnétique aux caractéristiques singulières appelées rayonnement synchrotron. Ce dernier a comme principal avantage son spectre d'émission. Il s'étend de l'infrarouge aux rayons X avec une grande stabilité. Tout autour de l'anneau principal, des faisceaux sont récoltés pour des lignes disposant chacune d'un dispositif expérimental particulier (Figure II. 17).

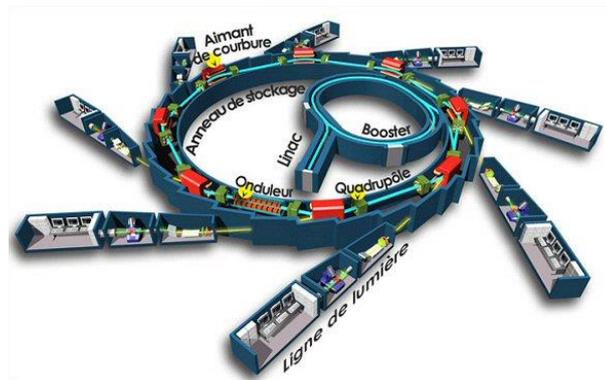


Figure II. 17 : Schéma d'un Synchrotron (source : <http://www.savoirs.essonne.fr>)

Dans le cadre de nos travaux, nous avons travaillé sur la ligne ID02, du Synchrotron de l'ESRF de Grenoble, qui permet d'utiliser une gamme de diffusion étendue de rayon X. Pour cela, plusieurs détecteurs sont couplés. Chacun correspond à une gamme spécifique de vecteur de diffusion. Ainsi, l'étude est menée sur deux configurations distinctes. En premier le SAXS avec deux distances de travail pour le détecteur allant de 1 m à 10 m. Ces réglages recouvrent une gamme de vecteurs de diffusion allant respectivement de  $0,1$  à  $6,5 \text{ nm}^{-1}$  et de  $10^{-2}$  à  $0,2 \text{ nm}^{-1}$ . En second de l'ultra SAXS (USAXS), qui permet d'étendre l'observation à des échelles plus grandes. Ici, l'intensité diffusée varie de  $10^{-4}$  à  $0,2 \text{ nm}^{-1}$ .

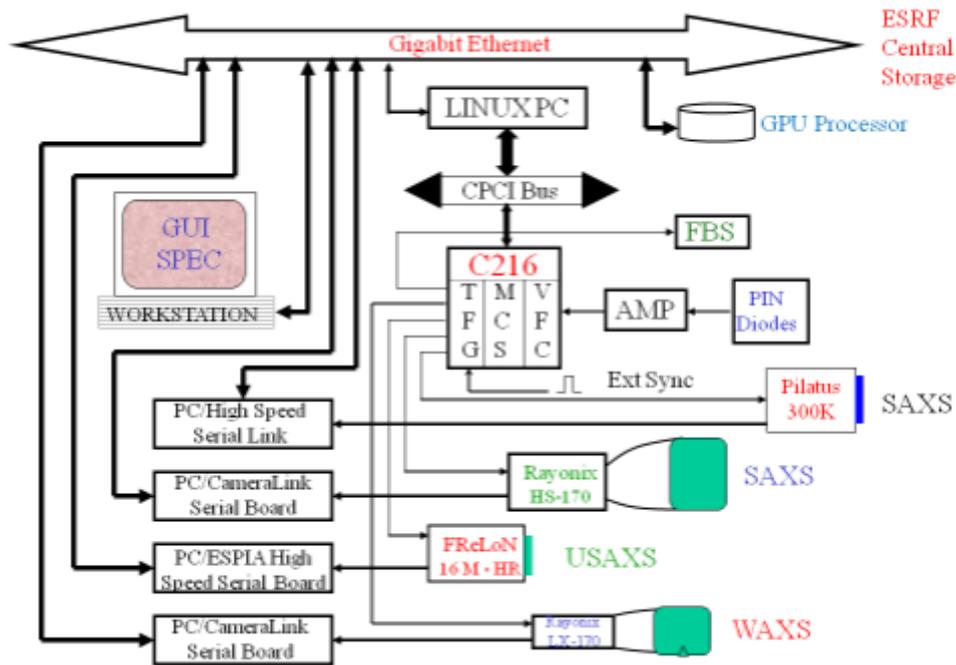


Figure II. 18 : Dispositif expérimental disponible sur la ligne ID02 (Source : <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID02/Detectors>)

Le Tableau II. 8 résume les principales caractéristiques des rayons X de la ligne ID02.

Tableau II. 8 : Caractéristiques des faisceaux de rayons X utilisés sur ID02

Distance des faisceaux	1 m et 30 m
Energie des photons (keV)	12,46
Taille du faisceau (mm <sup>2</sup> )	0,2*0,2
Longueur d'onde (nm)	0,103
Gamme des vecteurs de diffusion (nm <sup>-1</sup> )	$8,7 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0,58$

#### II.6.2.2.3. Mise en place des essais SAXS

Les portes échantillons comportent cinq positions. En face de chaque position, une fente centrale rectangulaire de 10 mm de hauteur et de 1 mm de largeur permet le passage du faisceau. Les échantillons (compacts dans leurs anneaux ou suspensions/poudres dans leurs capillaires) sont collés sur le support métallique via des adhésifs doubles faces (Figure II. 19).

Les compacts ont été réalisés selon le même protocole que celui décrit au paragraphe II.2.2 avec une phase de relaxation d'une heure. Un pré-calcul a permis de définir l'épaisseur optimale des

échantillons pour l'analyse et de limiter le risque de saturation du signal. Ainsi, une masse de poudre de 100 mg permet d'obtenir des compacts d'épaisseur inférieure à 1 mm. Les suspensions de silices sont préparées par dilution dans un solvant : eau ou éthanol à une concentration d'environ 0,01% en volume. A cet effet, des capillaires, *Specialglass* de la société WJM-Glass, de 2 mm de diamètre sont ensuite référencés et remplis par gravité avec les silices pulvérulentes, ou avec les suspensions de poudres en utilisant une seringue. Ces préparations spécifiques issues de la littérature sont un atout pour étudier les modifications structurales liées à la compaction et à la dispersion.

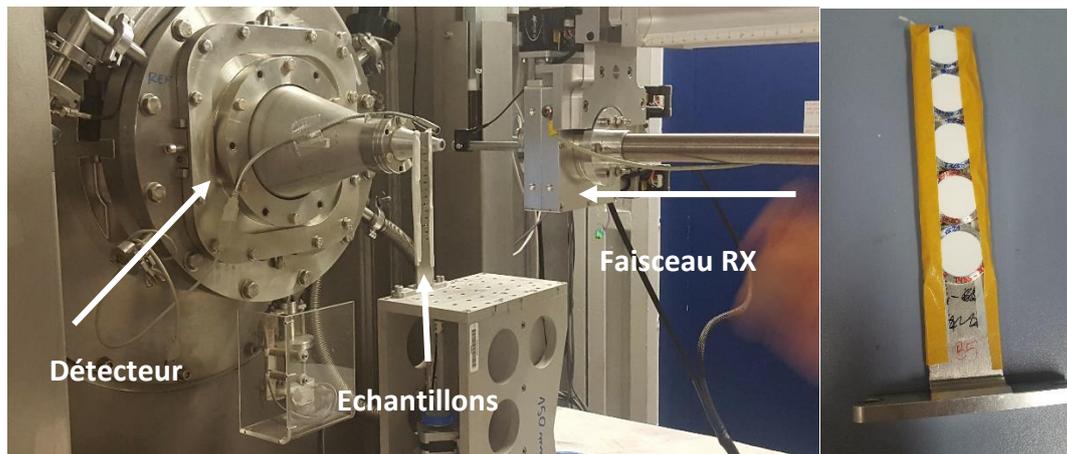


Figure II. 19 : Montage des compacts de poudres de silices sur le ligne SAXS ID02

Le SAXS donne ainsi accès à des informations quantitatives de grandeurs moyennées dans l'échantillon. Un ensemble de théorèmes et de modèles établis est utilisé pour passer du qualitatif au quantitatif (Lindner & Zemb 2002). Dans le chapitre III, paragraphe III.1.3.1, nous détaillerons celles que l'on utilise pour extraire les paramètres nécessaires pour la compréhension des systèmes étudiés. La Figure II. 20 rappelle l'organisation multiéchelles de ces silices colloïdales et les trois échelles décrites par le SAXS.

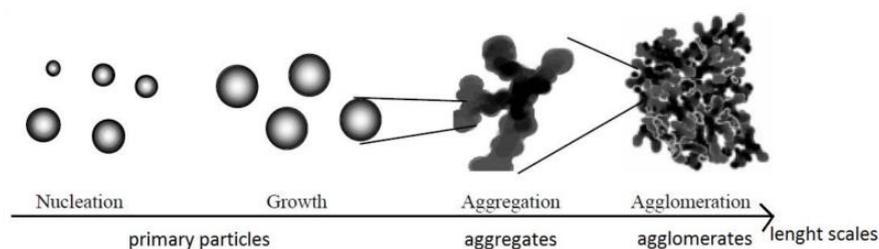


Figure II. 20 : Représentation schématique d'une silice (Rouquerol et al. 2014)

Ainsi, pour atteindre nos objectifs de compréhension des différences des propriétés mécaniques entre poudres de silices précipitées et pyrogénées, les caractérisations se focaliseront sur trois formes d'échantillons. Tout d'abord les suspensions agrégées de silice, concentrées à environ 0,1%. Du fait de leur forte dilution, on a pensé que les suspensions permettront d'extraire les facteurs de forme  $P(q)$

des silices étudiées. Mais, les essais expérimentaux, montreront que cela n'a été possible que pour la silice K200.

Ensuite, viendront les poudres et les compacts mis en forme à iso force et à iso densité qui permettront de suivre l'évolution de la microstructure des silices sous différentes contraintes. Nous suivrons également leur évolution avec le vieillissement sous différentes conditions hygrothermiques.

Dans un souci de compréhension et de corrélation des propriétés structurales et mécaniques des deux types de poudres de silices étudiées, les analyses mésoscopiques ont été complétées par des analyses à plus grande échelle ( $> 1 \mu\text{m}$ ) dans le but de connaître les porosités des compacts ainsi que la chimie de surface des pastilles.

### **II.6.3. Porosité et capacité d'adsorption des compacts**

Les caractérisations des pores et leur distribution en taille ont été réalisées sur des compacts de poudres de silice de deux géométries différentes. D'une part, nous avons analysé les pastilles de 20 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. D'autre part, nous avons caractérisé des pastilles de 8 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur. Dans les deux cas, la masse de poudre utilisée ainsi que la force appliquée pour la mise en forme est la même (400 N). Toutefois, les différences de géométrie, font varier les contraintes apparentes appliquées sur les milieux granulaires et respectivement égales à 1,3 et 8 MPa

#### **II.6.3.1. Porosimétrie mercure (Hg)**

L'appareil utilisé pour ces essais est un Autopore IV 9500 de Micromeretics. La porosimétrie au mercure est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer la structure poreuse de solides non déformables. Elle permet de récupérer des données sur la distribution du volume des tailles des interconnexions entre pores, la densité apparente des compacts, la densité squelettique ainsi que la surface spécifique des solides.

Cette technique est basée sur la faible mouillabilité du mercure et sa capacité à intruder un matériau en augmentant la pression à l'intérieur de la cellule de mesure. Les pressions appliquées peuvent aller de 0,01 à 400 MPa, ce qui correspond à des tailles de pores comprises respectivement entre 400  $\mu\text{m}$  et 2 nm selon la théorie de Washburn (Johnston et al. 1990; Saleh & Guigon 2009). Les mesures de porosimétrie par mercure consistent à placer un échantillon sec de masse connue dans une cellule scellée que l'on amène ensuite sous un vide poussé de l'ordre de 0,13 Pa pendant 4 heures. La cellule située dans les emplacements à basse pression du banc de porosimétrie mercure, est progressivement et complètement remplie de mercure. Les premiers points de mesures à basse pression sont collectés jusqu'à la pression atmosphérique. Une pesée est réalisée, connaissant le volume de la cellule vide et celui du mercure injecté, le volume de l'échantillon peut être calculé.

Ensuite, la cellule est retirée des buses basse pression pour être placée dans les compartiments à haute pression où la contrainte appliquée sur le mercure varie de 0,2 MPa à 400 MPa (50 points de mesure). Dans cette phase, la pression exercée sur le mercure augmente par paliers successifs de telle sorte à intruder le mercure dans les macropores (diamètre  $> 200 \text{ nm}$ ), puis dans les mésopores (2 à

50 nm) et enfin dans les micropores dont les diamètres de pores sont inférieurs à 2 nm. A chaque palier de pression, le volume de mercure inséré dans le solide est mesurée lorsque l'équilibre est atteint. Ce volume correspond au volume de pores dont le diamètre est compris entre deux valeurs de pressions selon l'équation II. 22.

$$\Delta P = \frac{f \gamma \cos \theta}{r_p} \quad \text{II. 22}$$

avec :  $\Delta P$  la variation de pression ;  $f$ , le facteur de correction géométrique dépendant de la forme des pores (pour des pores de forme cylindrique  $f = 2$ ) ;  $\theta$ , l'angle de contact liquide/solide ( $120^\circ < \theta < 150^\circ$ , fonction du solide étudié et supposé indépendant de la pression) ;  $\gamma$ , la tension superficielle de mercure (0,485 N/m à 298 K) et  $r_p$ , le rayon des porosités.

A partir de ces informations, la distribution de taille des pores peut être établie. Si l'on suppose que la forme des pores est cylindrique ( $f = 2$ ), la surface interne des pores peut être calculée. La masse volumique du solide peut également être déterminée en considérant que le volume de mercure intrudé correspond au volume poreux de solide. L'intrusion de mercure ne pouvant se faire que via un réseau de pores connectés, il est nécessaire de souligner que cette approximation ne prend pas en compte les porosités fermées. Dans les cas de nos échantillons, les plus denses présentent une fraction solide de 15%, la porosité peut être considérée comme totalement ouverte.

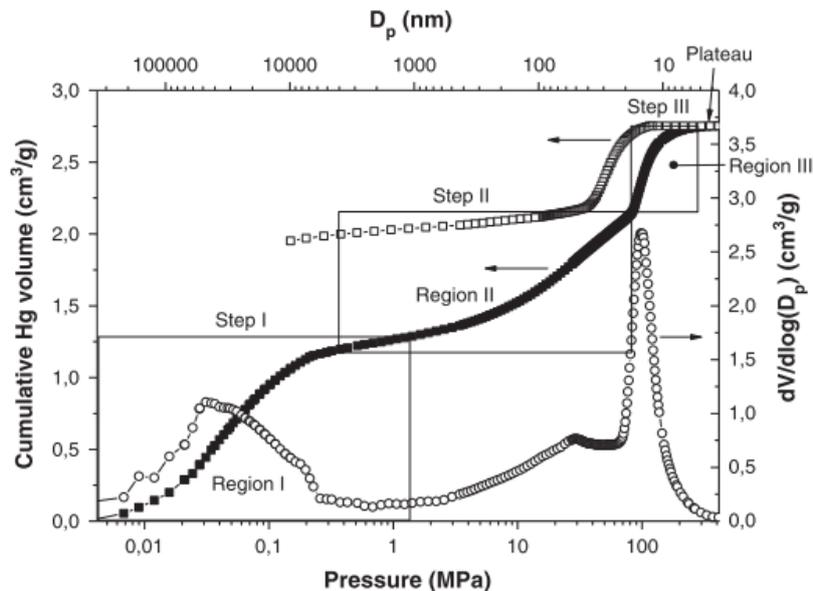
Toutefois les silices nanostructurées sont des matériaux spécifiques car facilement déformables. La loi de Washburn ne s'applique pas sur l'intégralité de la montée en pression. Ces systèmes ont été définis comme des structures dont les parois des pores peuvent être assimilés à des piliers de « cages ». L'application d'une contrainte entrainerait en premier lieu une déformation élastique des piliers. Ce comportement, appelé flambement de piliers est notable dans les régions I et II de la Figure II. 22. Dans cette zone, le mercure peut légèrement intruder la matière, tout est pouvant être évacué lors de l'extrusion. Au-delà d'une certaine pressions (à partir de la zone III - Figure II. 22), les piliers cèdent sous la contrainte et il y a écrasement total des structures (Julve et al. 2011; Quenard & Sallee 2005; Wong et al. 2014).



Figure II. 21 : Compacts 10 mm d'épaisseur et 9 mm de diamètre utilisés en porosimétrie mercure. A droite, la schématisation montre un pénétromètre en cours de remplissage.

Pour réaliser les essais, nous avons légèrement fractionné les pastilles pour qu'on puisse les introduire dans le pénétromètre. Ce dernier est caractérisé par la présence d'un capillaire à extrémité conique pour empêcher le passage de poudre dans la tige du pénétromètre. La remontée de poudre dans le capillaire entraîne la formation d'un bouchon et ne permet pas de faire la mesure correctement.

Les résultats de ces essais nous permettent de tracer des courbes représentant le volume cumulé de mercure en fonction de la pression appliquée. La pression peut être utilisée pour calculer le diamètre apparent des interconnexions entre les pores (Equation II. 22 - Figure II. 22). La pression maximale pouvant être atteinte par cette technique étant de 416 MPa, nous ne pouvons donc pas sonder les microposités dont les diamètres apparents sont inférieurs à 7 nm.



**Figure II. 22 : Exemple d'une courbe de porosimétrie mercure (Julve et al. 2011). Les carrés représentent le volume cumulé de mercure en intrusion (•) et extrusion (◻). La seconde courbe (◦) correspond à la dérivée du volume cumulé, permettant de visualiser les diamètres de pores apparents pour lesquels l'intrusion de mercure est importante.**

### II.6.3.2. Les isothermes de sorption

L'adsorption traduit la fixation de molécule de gaz à la surface d'un matériau. Elle diffère de l'absorption où les molécules pénètrent le matériau. L'adsorption tire ainsi son origine des forces intermoléculaires de type dipolaire ou Van-der-Waals (Saleh & Guigon 2009; Gomez & Khashayar 2012). On parle de chimisorption lorsque le mécanisme fait intervenir des réactions chimiques et de physisorption dans le cas contraire. Les isothermes de sorption présentent généralement une phase d'adsorption suivie d'une désorption. Il est à noter que le terme « adsorbat » définit le gaz qui s'adsorbe et « adsorbant », le solide où l'adsorption se déroule.

- Les isothermes de sorption

Cette technique permet de mesurer la quantité de molécules de gaz adsorbée dans un milieu poreux à température constante, en fonction de la pression. Généralement, les gaz utilisés sont l'azote, l'argon ou l'eau. La température de travail est généralement l'ambiante pour l'eau et celle de liquéfaction pour l'azote (77 K). A partir de ces essais, il est possible d'en déduire la surface spécifique du matériau étudié. Plusieurs modèles sont retrouvés dans la littérature. Citons, le modèle Langmuir dans le cas

d'une adsorption monocouche et le modèle B.E.T dans le cas de multicouches (Rouquerol & Luciani 2003; Saleh & Guigon 2009).

Cette méthode permet également de déterminer la distribution apparente de taille de pores en se basant le plus souvent sur la méthode B.J.H. Celle-ci suppose que le liquide condensé est parfaitement mouillant vis-à-vis des parois. Elle n'est donc valable que sur la courbe de désorption des isothermes (Oukhlef 2015; Saleh & Guigon 2009). La gamme des rayons des porosités valide en BJH est comprise entre 50 et 100 nm.

La relation entre la pression imposée et le rayon apparent d'un pore cylindrique  $r_p$ , est donnée par l'équation de Kelvin-Laplace (Figure II. 20) :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\sigma_{lg} V_t \cos \theta}{NkTr_k} \quad \text{II. 23}$$

Avec :  $P_0$  la pression de vapeur saturante à la température  $T$ ,  $r_k$  le rayon de Kelvin correspondant à  $r_p-t$  où  $t$  est l'épaisseur de la couche des molécules adsorbées par les parois du solide,  $\sigma_{lg}$  la tension superficielle de l'interface liquide-gaz,  $V_t$  le volume molaire de la phase liquide,  $N$  le nombre d'Avogadro et  $k$ , la constante de Boltzmann. Généralement, l'angle de mouillage  $\theta$  entre l'adsorbant et l'adsorbant est souvent considéré égal à 0. Cette relation permet d'extraire la courbe de désorption en fonction de la pression. La dérivée de cette courbe donne la distribution de tailles de pores.

- Description d'une isotherme

La courbe d'un isotherme de sorption est décomposée en 3 zones (Daïan 2013; Saleh & Guigon 2009) (Figure II. 23). En premier, le **domaine de Langmuir** caractérisant l'adsorption d'une monocouche moléculaire du gaz utilisé. Lorsque toutes les surfaces des pores sont recouvertes, on observe la superposition de couches de molécules de gaz. Il s'agit du **domaine d'Henry**. L'isotherme est linéaire dans cette zone car selon la loi d'Henry : « à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissout dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide » (Saleh & Guigon 2009).

La dernière zone de la Figure II. 23 correspond au **domaine capillaire** où l'eau contenue de part et d'autre des parois se rejoint, si l'on assimile les pores à des tubes capillaires. Par conséquent, il y a formation d'un ménisque d'eau liquide et les forces dues aux tensions de surface existant entre différentes interfaces ne sont plus négligeables. Cette condensation capillaire dépend de l'affinité de l'adsorbant à la surface du matériau et de la taille des pores. Dans le cas des silices, plus la surface est riche en silanols, plus le liquide est mouillant et plus l'apparition du domaine capillaire apparaît à plus basse pression. La condensation capillaire débute toujours par les micropores ( $\Phi < 2$  nm) puis les mésopores ( $2 < \Phi < 50$  nm) et enfin les macropores ( $\Phi > 50$  nm) en augmentant successivement les pressions partielles de gaz injecté (IUPAC<sup>10</sup>).

Il faut noter ici que les deux premiers domaines mettent en jeu la surface spécifique des matériaux contrairement au troisième qui, lui, est régi par la taille des pores du matériau.

<sup>10</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

$$\text{Hydrophilie} = \frac{m_{a(50\%)}}{S_{BET}}$$

II. 24

Pour l'eau la position du pallier d'Henry est fonction de la surface spécifique des matériaux étudiés et de son hydrophilie surfacique. Plus elles seront élevées, plus la position du pallier sera haute en ordonnée.

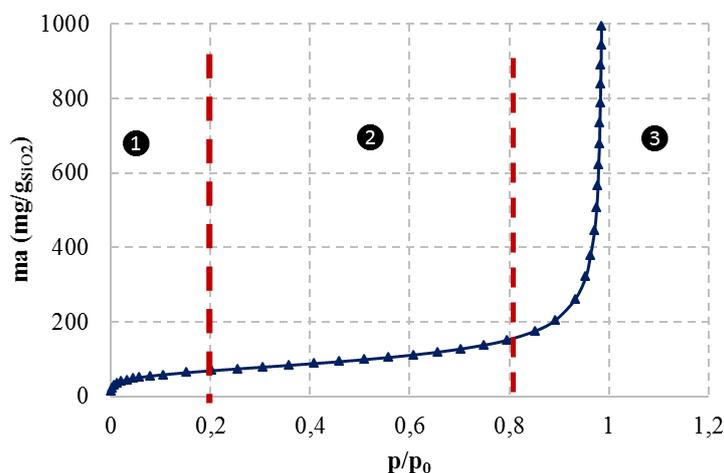


Figure II. 23 Les différents domaines d'une isotherme de sorption

Ainsi, l'hydrophilie surfacique étant fonction de la surface spécifique des poudres, il est possible d'estimer l'hydrophilie des silices. Selon l'équation II. 24, l'hydrophilie surface est le rapport de la quantité d'eau physisorbée à 50% d'humidité relative et la surface spécifique.

L'IUPAC a établi un classement des différents types d'isothermes estimés à six et les différencie selon le type d'interactions mis en jeu et de porosité (Figure II. 24).

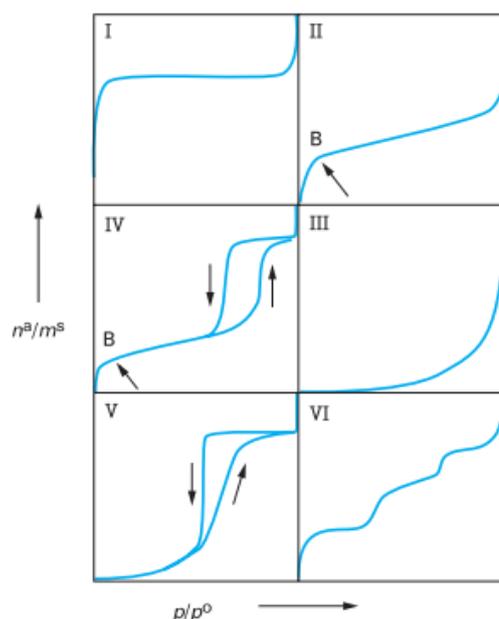


Figure II. 24 : Classification des types d'isothermes par l'IUPAC (Saleh & Guigon 2009; Daïan 2013)

Pour les matériaux poreux et pulvérulents, les isothermes sont de type IV (Figure II. 24) (Legrand et al. 1990; Rouquerol & Luciani 2003). Ils sont généralement caractérisés par un palier de saturation aux hautes pressions. Ce palier correspond est caractéristique des milieux mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Cette isotherme présente également une boucle d'hystérésis entre les deux étapes d'adsorption et de désorption. La littérature sur les isothermes nous renvoie à plusieurs types, notés de H1 à H4 (Figure II. 25) (Rouquerol & Luciani 2003). La boucle H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticale. Elles sont retrouvées dans le cas des adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores. L'isotherme H2 est rencontrée pour des mésopores inter communicants. Quant aux isothermes H3 et H4, ils se manifestent pour des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation (Rouquerol & Luciani 2003).

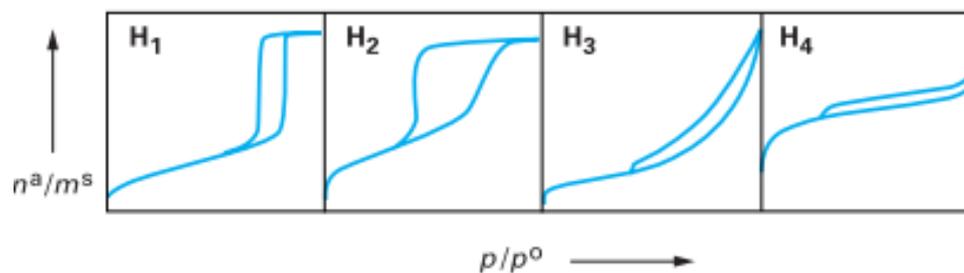


Figure II. 25 : Classification par l'IUPAC des différentes boucles d'hystérésis (Saleh & Guigon 2009)

Dans le cadre de notre étude, les aires spécifiques des poudres de silices ont été mesurées sur la base de leur isotherme d'adsorption N<sub>2</sub> à 77 K (McClellan & Harnsberger 1967; Emmett et al. 1938). Un banc automatisé BELSORP Max de BEL JAPAN a été utilisé pour caractériser les isothermes sur une plage de pression partielle de  $0 \leq p/p^0 \leq 1$ . Les isothermes de sorption d'eau ont été déterminées sur un banc automatisé BELSORP Aqua de BEL JAPAN sur une plage de pression partielle de  $0 \leq p/p^0 \leq 0.95$  à 0.98. Dans les deux cas les échantillons sont, au préalable, dégazés sous vide à 140°C pendant 2 h, avant insertion dans les bancs de sorption.

## Conclusion du chapitre II

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté les différentes techniques retenues pour réaliser notre étude. Notre objectif est de caractériser des poudres et des compacts de silices nanostructurées utilisées pour la réalisation des cœurs de PIV.

Les essais mécaniques permettent de déterminer le comportement en compaction des poudres de silice ainsi que les caractéristiques élastiques et viscoélastiques des compacts. Une attention particulière lors de la préparation des compacts est nécessaire pour obtenir des échantillons adaptés aux essais d'indentation et de flexion biaxiale. Les paramètres tels que l'hygrométrie, l'âge, et les conditions d'élaborations sont systématiquement mesurés.

La combinaison des caractérisations mécaniques avec les différentes techniques d'identification structurale (porosimétrie mercure, granulométrie laser, SAXS...) est nécessaire pour la compréhension des différences de comportement entre les différents types de silices utilisées. Ces différences sont

reliées à leur mode de fabrication (pyrogénée ou précipitée), à un changement de procédé (broyage ou micronisation), ou à l'influence de la durée, de la température et de l'hygrométrie lors du stockage et de l'essai.

L'objectif de ces travaux est notamment de comprendre pourquoi les poudres de silices pyrogénées présentent de meilleures propriétés mécaniques que les silices précipitées à une densité donnée. Comprendre la réponse mécanique de ces poudres et leur lien avec la microstructure serait un atout certain pour prescrire de nouveaux matériaux à synthétiser.

Les prochains chapitres nous permettront tout d'abord de caractériser les poudres de silices nanostructurées via différentes techniques physiques et chimiques. L'analyse structurale se suivra des caractérisations mécaniques de ces poudres pour comprendre leurs réponses mécaniques.

**Tableau II. 9 : Association des techniques utilisées aux différents paramètres à mesurer**

<i>Grandeurs à mesurer</i>	Porosimétrie Hg	Pycnométrie	MET /ESEM	Granulométrie laser	Isothermes sorption	SAXS
<i>Densité squelettique</i>		X				X
<i>Taux de porosité/ fraction volumique</i>	X				X	X
<i>Taille des pores</i>	X					
<i>Tailles et formes particules élémentaires</i>			X			X
<i>Tailles agrégats</i>			X			X
<i>Taille agglomérats</i>				X		X
<i>Type d'enchevêtrement</i>	X					X
<i>Hydrophilie (<math>\mu\text{g.m}^{-2}</math>)</i>					X	
<i>Dimension fractale</i>						X

### **III. Analyse structurale des poudres de silices**

## Introduction

Dans l'objectif de connaître la relation entre la structure multiéchelles des compacts de poudres de silices et leurs propriétés mécaniques, il est nécessaire de connaître la structure générale de ces matériaux. Complexes à analyser du fait du fort taux d'agrégation des particules de silices, du caractère indissociable à l'échelle de l'agrégat mais aussi de la polydispersité en taille et en forme des agrégats et des agglomérats, les caractérisations physiques de ces poudres ne sont pas simples à mesurer. Les techniques classiques, telles que la granulométrie laser, les isothermes de sorption ou la pycnométrie sont rapidement limitants pour ces types de matériaux car ils ne permettent de caractériser l'ensemble des échelles d'organisation de ces poudres.

Ainsi, plusieurs adaptations de méthodes ont été nécessaires pour pouvoir déterminer les tailles des particules élémentaires, des agrégats, des pores, leur état de surface ainsi que leur organisation dans l'espace (Chapitre II).

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les caractérisations physiques des poudres de silices en se basant sur des techniques robustes telles que le SAXS (diffusion de rayons X aux petits angles), et la microscopie électronique à transmission (MET). Dans un deuxième volet, on s'intéressera aux propriétés de surface des poudres en analysant les courbes de sorption d'eau et d'azote. En dernier, nous analyserons l'évolution des structures des poudres sous différentes conditions hygrothermiques (température et humidité relative de stockage).

### III.1. Description des poudres de silices multiéchelles

#### III.1.1. La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique quantitative, qui permet d'accéder aux différentes tailles des particules élémentaires et des agrégats des poudres de silices. Que la préparation des échantillons soit par voie liquide (dispersion dans l'eau) ou par voie solide (Chapitre II, § II.6.2.1), nous avons constaté que les paramètres recherchés n'étaient pas affectés par le procédé de préparation. Aucune évolution de la taille des particules élémentaires n'a été notée entre les deux méthodes de préparation. Concernant les agrégats, leur taille est polydisperse dans tous les cas.

Après préparation pour l'observation MET, les poudres de silices sont organisées en agrégats non sécables formant des **agglomérats**. Leur taille semble être comprise entre **30 et 200 nm**. On peut y observer des porosités **intra et inter agrégats** dont les tailles sont respectivement de l'ordre de **20 nm et 30 nm de diamètre** (Figure III. 1).

Sur la Figure III. 1 regroupant trois images MET de la poudre K200, on observe une organisation en collier de perles à structure plutôt ouverte. Il s'agit d'agrégats et d'agglomérats de silices. Sur les clichés présentés dans la Figure III. 1, on constate que les particules élémentaires sont arrondies mais non parfaitement sphériques. Leur surface semble lisse. Le diamètre des **particules élémentaires** est compris entre **10 et 12 nm**. Parfois, quelques particules de plus grande taille (20 – 40 nm) sont observées, mais ne sont pas majoritaires. Elles proviennent des défauts de la pyrolyse à 1200°C qui rend difficile l'homogénéité des tailles des particules primaires : plus les particules seront proches de

la flamme, plus elles auront tendance à fusionner et à constituer des objets plus gros (Ulrich & Riehl 1981).

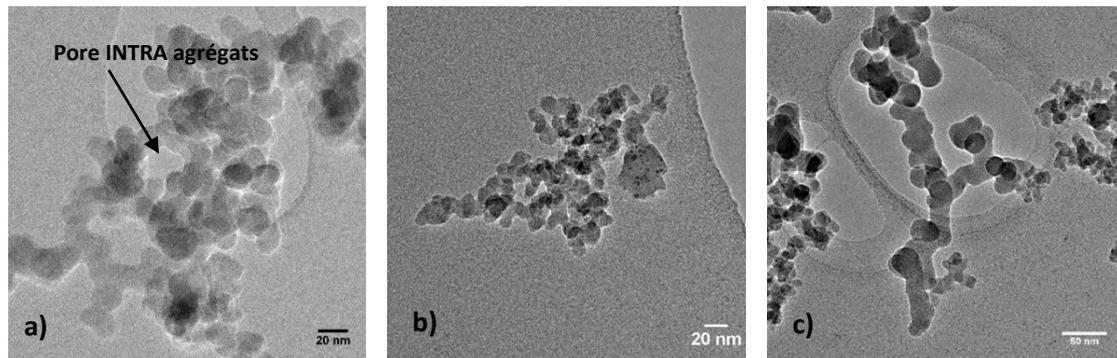


Figure III. 1 : Images MET d'agglomérats de silice K200 (Konasil 200). a) et b) Les agglomérats sont constitués de plusieurs agrégats connectés que l'on ne distingue pas. c) Agglomérats de poudre de silice K200 à croissance linéaire.

L'observation des images MET des poudres T43 (Figure III. 2) et T365 (Figure III. 3) montre une structure d'agrégats/agglomérats différente de celle des silices K200.

Pour les silices précipitées, les agglomérats observés semblent **plus denses**, avec moins de porosités intra-agrégats. Comme pour la silice pyrogénée, il est rare de retrouver des agrégats isolés. Les tailles des plus petits agglomérats observés sur les Figures III.2 et III.3 montrent des structures dont les tailles caractéristiques sont **de 50 à 200 nm**. Sur les Figures III.2 et III.3 c), les porosités intra-agrégats sont plus difficilement observables. De ce fait, on peut affirmer que les structures de silices précipitées semblent plus confinées. Par contre, on retrouve bien des porosités INTRA agrégats dont les diamètres sont compris entre **30 et 70 nm**.

Les **particules élémentaires** pour ces deux silices hydrophiles présentent des aspérités et une certaine rugosité de surfaces. Leur forme est plus allongée que celle de la silice K200 et s'approche de celle d'un « haricot ». Leurs dimensions caractéristiques sont comprises entre **20 et 30 nm**.

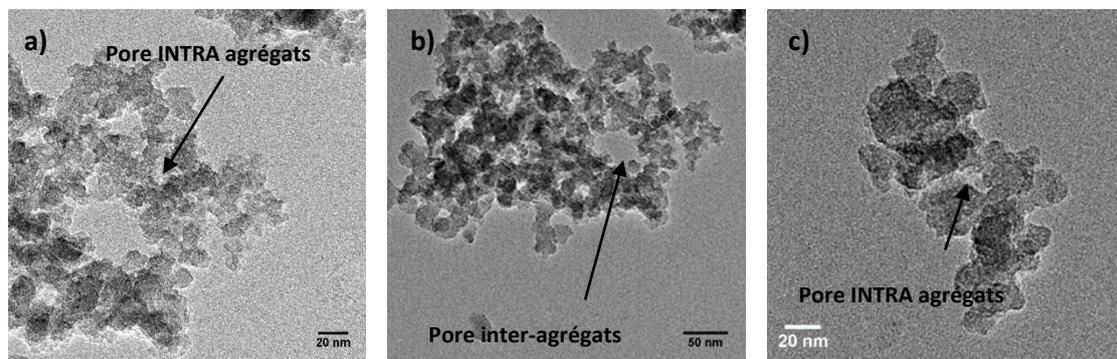
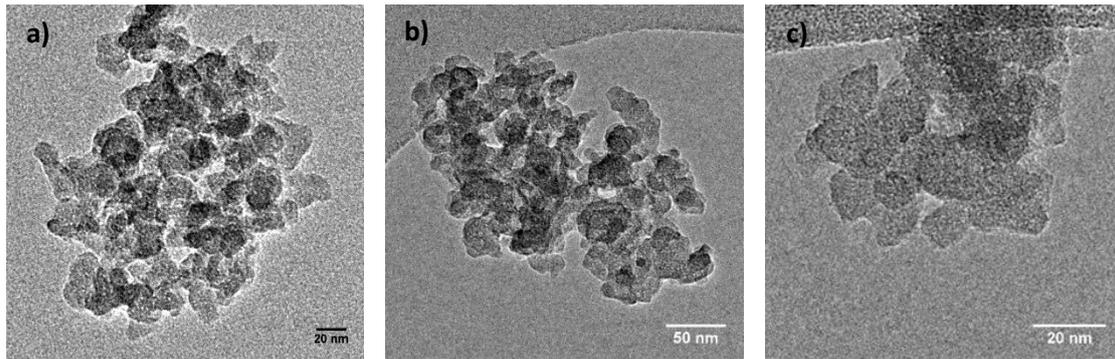


Figure III. 2 : Images MET d'agglomérats de poudre de silice T43 (Tixosil 43). a) et b) représentent des agglomérats de silice T43 constitués de plusieurs agrégats qui forment des porosités inter-agrégats par leurs points de jonction. Présence de pores intra-agrégats également. c) Plus petit agglomérats de silice T43.



**Figure III. 3 : Images MET d'agglomérats de poudre de silice T365 (Tixosil 365). a et b) Agglomérats constitués de plusieurs agrégats de silice T365 dont les tailles des pores intra-agrégats sont de 10 à 20 nm. Aucun pore inter-agrégats n'est visible sur ces images. c) Plus petit agglomérat de silice T365 observé au MET.**

Ainsi, les images de microscopie électronique à transmission mettent en évidence des écarts entre les diamètres des particules élémentaires entre silices précipitées et la silice pyrogénée. Les diamètres apparents des **particules de Konasil 200** sont environ **deux fois plus petits** que ceux des silices T43 et T365. Ces deux dernières ne présentent aucune différence apparente sur les clichés MET.

A l'échelle des agrégats/agglomérats, la comparaison des Figures III.1, III.2 et III.3 fait apparaître une différence dans les contrastes et l'organisation des agrégats entre silices précipitées et la poudre pyrogénée. En effet, pour les agrégats de silice K200, on note que les niveaux de gris sont plus faibles par rapport aux images des Figures III.2 et III.3, pour des traitements d'images identiques. On suppose donc, que dans le cas de la silice pyrogénée, il n'y a pas de superposition de plusieurs agrégats dans un volume donné pour former un agglomérat, contrairement aux poudres de silices T43 et T365. La croissance des agglomérats de silice K200 semble plus se faire en longueur qu'en épaisseur. Quant aux silices précipitées, les agglomérats présentent des contrastes plus importants. Leur croissance semble plutôt se faire par des branchements qui se déploient dans les trois directions de l'espace.

Enfin, sachant que le MET ne nous permet pas de quantifier l'ensemble de ces observations, les tailles apparentes des agglomérats sont mesurées par granulométrie laser par voie liquide et sèche. Pour compléter les analyses, l'utilisation de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) est utilisée pour extraire les tailles des agrégats et particules élémentaires afin de mieux décrire la structure multiéchelles des silices.

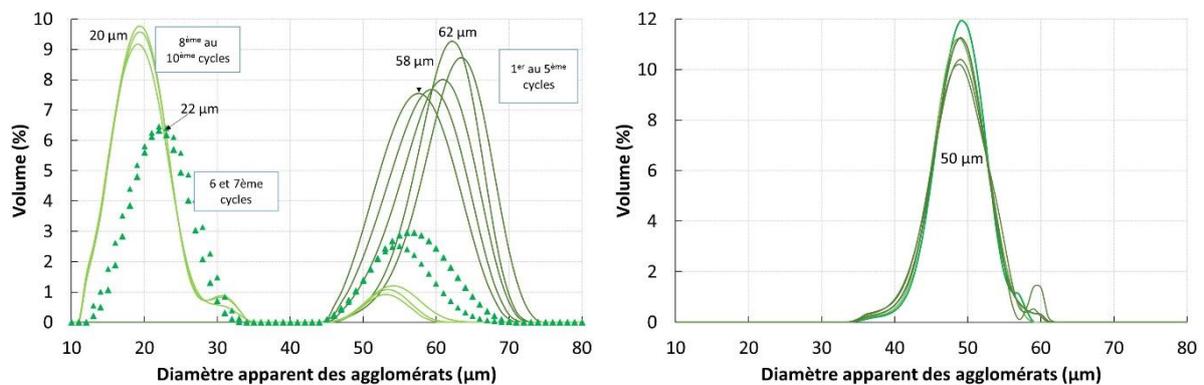
### **III.1.2. Taille des agglomérats des poudres de silices par granulométrie laser**

#### **III.1.2.1. Les agglomérats de silice K200**

Les essais de granulométrie laser réalisés sur des poudres de silice K200 par voie liquide et sèche sont regroupés dans la Figure III. 4. Globalement, on note deux distributions de taille d'agglomérats, fonction de la méthode utilisée. Ainsi, la dispersion de silice K200 dans l'eau met en avant une distribution de taille d'agglomérats polydisperse (Figure III. 4 à gauche). En début d'essai, on note que les agglomérats ont des tailles caractéristiques d'environ 60  $\mu\text{m}$ . Plus le nombre de cycles de purge augmente, plus le pic à 60  $\mu\text{m}$  diminue pour faire apparaître un nouveau pic caractéristique des tailles des agglomérats autour de 20  $\mu\text{m}$ . Donc, l'augmentation du nombre de purges sur une même

suspension permet de casser les agglomérats mis en forme initialement lors de la préparation de la suspension.

Le graphe à gauche de la Figure III. 4 représente une série de 10 mesures réalisées selon le protocole détaillé dans le paragraphe II.6.2.1. Ici, la distribution de taille des agglomérats de poudre de silice K200 est monotone et la taille caractéristique des agglomérats est de 50  $\mu\text{m}$  en moyenne.

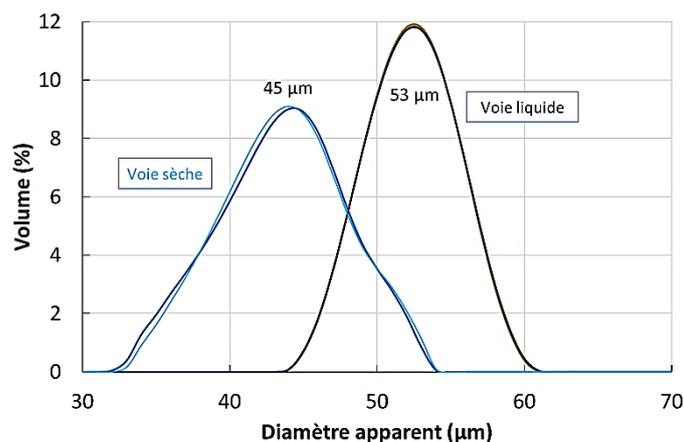


**Figure III. 4: Granulométrie laser de la poudre de silice K200 par voie liquide (à gauche) et par voie sèche (à droite). Résultats obtenus pour 10 cycles de purges pour les deux méthodes.**

La comparaison des deux résultats met en évidence les différences de comportement de la silice pyrogénée en suspension et à l'état solide. Il semblerait que l'eau affaiblit les interactions existantes entre les agglomérats de silices. La présence d'eau faciliterait la rupture des gros agglomérats en unité plus petites.

### III.1.2.2. Les agglomérats de silice T43

La Figure III. 5 regroupe les résultats des granulométries laser de la silice précipitée T43 réalisée en milieu aqueux et solide. La distribution de taille des agglomérats est monotone dans les deux cas. Toutefois, on observe deux valeurs de taille caractéristique des agglomérats en fonction de l'environnement de traitement. En milieu aqueux, les agglomérats font 53  $\mu\text{m}$  de diamètre apparent et 45  $\mu\text{m}$  à l'état solide.



**Figure III. 5 : Superposition des granulométries laser de la silice précipitée T43 réalisées par voies liquide et solide.**

Ainsi, quel que soit le milieu d'étude, les agglomérats de silice T43 semblent stables. La distribution de taille des agglomérats n'évolue ni avec la pression de bombardement des grains de silice T43 ni avec les ultrasons en milieu aqueux.

Toutefois, on constate que contrairement à la silice K200, les tailles des agglomérats sont supérieures à l'état solide qu'à l'état de suspension.

### III.1.2.3. Les agglomérats de silice T365

Les granulométries laser de la poudre T365 en suspension et en poudre montrent deux distributions de tailles différentes (Figure III. 6). Dans l'eau, la silice T365 présente une distribution de taille d'agglomérats polydisperse. En augmentant le nombre de cycles de purge, on passe ainsi de 3 à 2 pics caractéristiques des tailles des agglomérats. Plus la suspension est soumise aux ultrasons, plus la taille des agglomérats diminue. Au bout de 11 cycles de mesure, on enregistre deux tailles caractéristiques des agglomérats de silice T365., soit 32 et 46  $\mu\text{m}$ .

La granulométrie laser par voie sèche (Figure III. 6 à droite), présente des tailles caractéristiques des agglomérats finales de 45  $\mu\text{m}$ . Ici la distribution de taille des agglomérats est monotone.

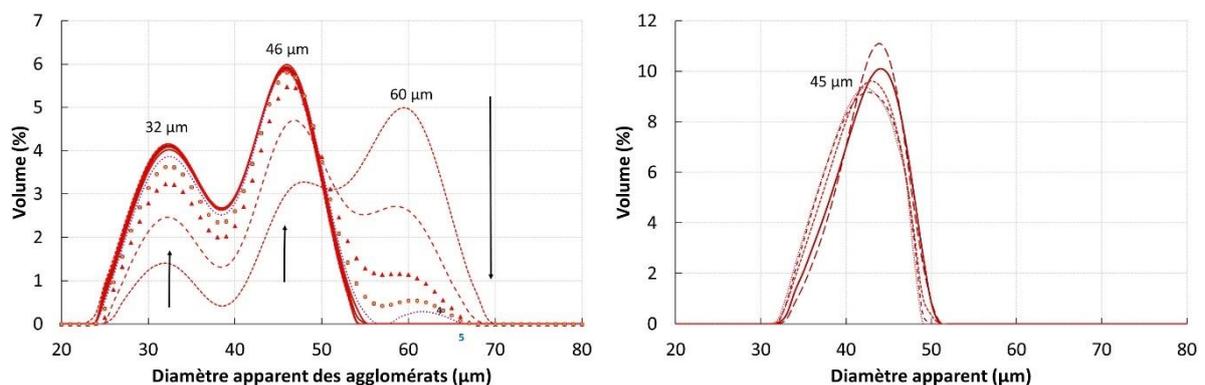


Figure III. 6: Granulométrie laser sur poudre de silice par voie liquide (à gauche) et par voie solide (à droite).

La comparaison de l'ensemble des résultats de granulométrie laser (Tableau III. 1) montre que les tailles des agglomérats de silices obtenues à l'état sec sont très proches pour les trois silices. La nature de la silice n'affecte pas les diamètres apparents des agglomérats.

Par contre, en suspension, les agglomérats de silices se comportent différemment. L'eau semble réduire les forces de Van der Waals pour les silices K200 et T365. Cela conduit à une diminution des tailles des agglomérats. Cela n'est toutefois pas le cas pour la silice T43 qui montre une légère augmentation des tailles caractéristiques des agglomérats de silice T43 en passant de 53 à 45  $\mu\text{m}$ .

Tableau III. 1 : Diamètres apparents des agglomérats de silice obtenus par granulométrie laser par voie liquide et sèche

Granulométrie laser	Liquide	Solide
<b>K200 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	20 et 50	50
<b>T43 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	53	45
<b>T365 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	32 et 46	45

Pour compléter ces résultats, il est nécessaire de regrouper plus d'informations sur les configurations multiéchelles des trois silices étudiées. Pour, cela le SAXS est utilisé pour extraire des informations quantitatives quant aux tailles des particules élémentaires et des agrégats de silices.

### III.1.3. Structure multi échelles des poudres par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'accéder à différents paramètres autorisant une description structurale précise des poudres. Ainsi, peuvent être extraits notamment : les tailles des particules élémentaires, des agrégats et des agglomérats, les dimensions fractales de chaque échelle de structure, la densité des agrégats et celle du squelette de silice.

Avant de présenter les principaux résultats obtenus pour les poudres de silices, nous allons détailler les trois échelles sondées via cette technique en détaillant pas à pas un spectre typique d'une silice précipitée.

Puis, nous décrivons successivement les trois silices de l'étude et la méthodologie suivie pour extraire les paramètres recherchés.

#### III.1.3.1. Echelles sondées et allure des spectres SAXS

L'observation d'un échantillon en SAXS peut être comparée à une observation d'un échantillon en utilisant une loupe. Ainsi, lorsqu'on observe à vecteur de diffusion plus grand, cela revient à réduire la fenêtre d'observation de la loupe et donc à zoomer sur les petites échelles d'organisation de l'échantillon (Figure III. 7). Ainsi, sont caractérisées trois principaux domaines (Figure III. 7) (Rouquerol et al. 2014; Legrand et al. 1990).

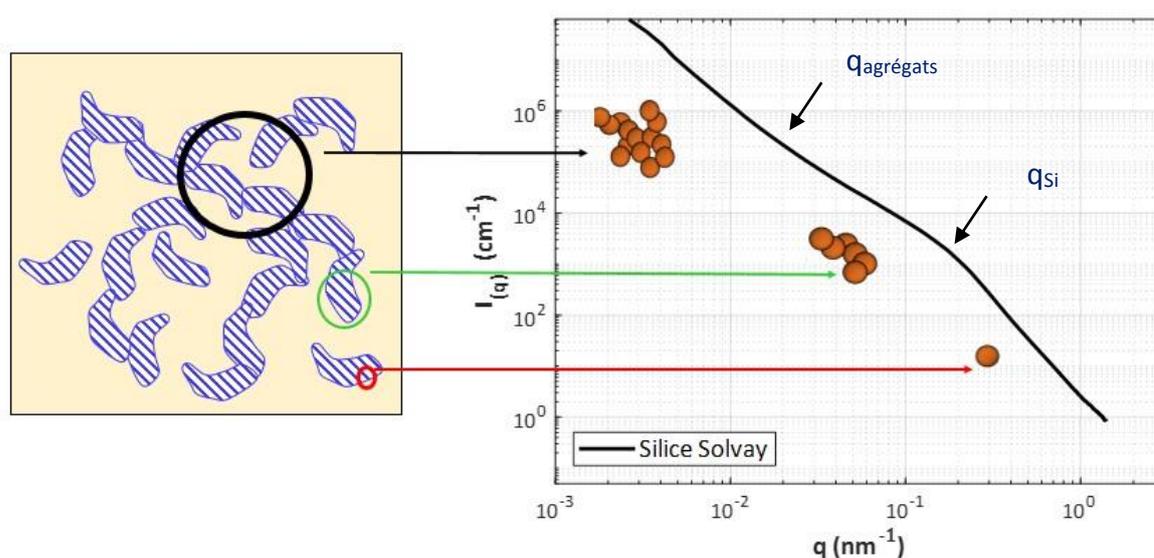


Figure III. 7 : Evolution de l'intensité en fonction du spectre de diffusion d'une silice précipitée Solvay

### a- Le domaine des vecteurs de diffusion élevés ou Région de Porod :

Plus le vecteur de diffusion est élevé, plus la zone d'observation est réduite. Ici, est donc caractérisée la plus petite échelle d'organisation des poudres. Cette région est caractéristique des particules élémentaires. Seules les interfaces entre les deux milieux (silice/air ou silice/eau) diffusent. Il s'agit de la « région de Porod » (Jullien 1987; Bergna. & Roberts 2006; Madeline 2005; Legrand et al. 1990).

Lorsque le coefficient de la courbe évolue en puissance -4, cela correspond à une interface lisse des particules élémentaires (Chapitre II, § II.6.2.2).

### b- Le domaine des vecteurs de diffusion intermédiaires

Ici, les intensités de diffusion sont diminuées donc les fenêtres d'observation agrandies. De ce fait, on passe à la deuxième échelle d'organisation des silices, soit celle des agrégats. Cette région nous permet d'extraire les rayons des agrégats de silice en utilisant la représentation de Kratky (Equation III. 1). En effet, l'apparition d'un point d'inflexion juste après la région de Porod indique le passage à une nouvelle organisation de la poudre étudiée (Figure III. 7) (Glatter & Kratky 1982).

$$I(q).q^2 = f(q) \quad \text{III. 1}$$

L'estimation de la taille des agrégats se fait selon la relation III. 2.

$$R_{\text{agrégat}} = \frac{\pi}{q_{\text{max}}} \quad \text{III. 2}$$

### c- Le domaine des faibles vecteurs de diffusion

En se déplaçant vers la gauche du graphe de la Figure III. 7, autrement dit vers les plus petites valeurs de  $q$ , on atteint la plus grande échelle de structuration des silices : les agglomérats. Toutefois, l'analyse de cette région reste délicate car la densification du réseau de silice à cette échelle peut entraîner une saturation du signal. En théorie, la loi puissance permet d'extraire la dimension fractale des objets observés. Néanmoins, il faut être prudent dans cette région, car la dimension fractale peut s'approcher de 3 pour certains échantillons. Cela est impossible d'un point de vue structural et peut donc aboutir à une mauvaise interprétation des données et à une surestimation des tailles caractéristiques des objets mesurés. Ce phénomène est appelé « multi-scattering » (Li et al. 2012; Roiban et al. 2016; Madeline et al. 2007).

Ainsi, en utilisant les trois domaines définis par les spectres SAXS, nous nous proposons d'analyser l'organisation structurale des silices étudiées. Compte tenu de la complexité de ces systèmes du fait de leur polydispersité en taille et en forme, l'étude directe des poudres de silice n'est pas évidente. En effet, sachant que l'équation II. 14 fait intervenir un facteur de forme  $P(q)$  et un facteur de structure  $S(q)$ , les systèmes agrégés favorisent les interactions spatiales entre les agrégats et agglomérats. Par conséquent, le facteur  $S(q)$  domine dans l'équation II.17.

Pour éviter cela et pour décrire au mieux les paramètres recherchés en utilisant le SAXS, on se propose de s'appuyer sur les spectres de diffusion des suspensions de silices réalisés sur la ligne ID02 à l'ESRF à Grenoble (§II.6.2.2).

Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur la caractérisation des trois poudres de silices non compactées à l'état sec et en suspension.

### III.1.3.2. Analyse des suspensions de silices

L'analyse des structures mésoscopiques des poudres de silices K200, T43 et T365 se fait en utilisant les spectres de diffusion des suspensions de silices concentrées à environ 0,1% en volume. La dispersion non totale des silices dans le solvant fait que les fractions volumiques de silices ( $\Phi_{Si}$ ) ne sont pas exactement connues. Ainsi, pour pallier à cette perte d'information, ces fractions volumiques sont déterminées de manière indirecte en utilisant les fractions volumiques des compacts de silices mis en forme en compression œdométrique.

En effet, le préfacteur  $I_0$  est fonction du contraste, de la fraction volumique et du volume intrinsèque des objets analysés (Equation II. 17). La normalisation des intensités diffusées  $I(q)$  par le contraste et la fraction volumique des échantillons engendre une superposition des signaux aux grands angles pour une même poudre de silice. C'est en utilisant ce principe, que nous avons réussi à superposer le spectre de diffusion de la poudre et de la suspension avec ceux des compacts afin d'extraire la valeur réelle des fractions volumiques en silice.

Cette opération permet donc de normaliser les intensités diffusées récoltées par  $\Phi_{Si}$ . Donc, d'avoir des comparaisons de courbes plus précises et en lien avec les densités des éléments constituant les poudres de silices.

#### III.1.3.2.1. Caractérisation mésostructurale de la poudre Konasil 200 (K200)

La Figure III. 8 représente l'évolution de l'intensité de diffusion normalisée par la fraction volumique des silices, en fonction du vecteur de diffusion «  $q$  » pour la poudre non compactée (trait plein) et la suspension (pointillés) de silice K200. Les spectres se superposent aux grands angles dans la région de Porod. Elles montrent une décroissance de l'intensité en  $q^{-4}$  dans ce même régime. Cela indique que la surface des particules de silice est lisse (Jullien 1987; Legrand et al. 1990; Wengeler et al. 2007). Cela confirme donc les observations MET (Figure III. 1).

Afin d'extraire les tailles des particules élémentaires, on détermine le rayon des particules élémentaires dans le régime de Porod (§ II.6.2.2.1). A partir de la valeur obtenue, on génère un spectre approximatif de Guinier qui se superpose au spectre de diffusion dans la région de Porod (Equation II.19) (Guinier & Fournet 1989). Le changement de pente de cette approximation, permet de déterminer le point d'inflexion qui correspond au rayon des particules élémentaires (Figure III. 8).

Pour la silice K200, l'approximation de Guinier, donne un rayon de particule élémentaire d'environ 10 nm.

La seconde méthode, consiste à calculer le rayon de la particule élémentaire en supposant leur sphéricité et en utilisant les contrastes air/silice ainsi que les fractions volumiques des silices. On peut donc déterminer les rayons de Porod des particules élémentaires en utilisant la formule III. 3.

$$R_p = \frac{6\pi \cdot \Delta\rho_{air-poudre}^2 \phi_{poudre}}{A_{poudre}} \quad \text{III. 3}$$

L'application de l'équation III. 3 permet d'estimer les rayons des particules élémentaires de la poudre K200 à environ 7 nm. Ce rayon est légèrement sous-estimé par rapport au rayon de Guinier car l'approximation de Porod donne une moyenne de l'ensemble des rayons des particules élémentaires observées. Sachant que les particules élémentaires sont polydisperses en taille et en forme, les différences observées sont justifiées.

A partir de  $q \approx 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$  (Figure III. 8), on observe une divergence des spectres de diffusion de la silice en suspension et en poudre non compactée. Dans le cas de la suspension, les faibles concentrations en poudre de silice fait que les agrégats sont assez éloignés les uns des autres (Baeza al.,2016). Il n'y a donc plus d'interactions entre agrégats ( $S(q) = 1$ ) (§ II.6.2.2.1). Cela nous permet donc d'extraire un facteur de forme  $P(q)$  à partir du spectre de la suspension de silice K200 – EtOH à 0,1% v. (§ II.6.2.2.1).

Dans la gamme de  $q$  allant de  $10^{-3}$  à  $10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ , le spectre de de la poudre K200 montre une pente plus faible ( $q^{-2,06}$ ) par rapport à la pente du spectre de la suspension évoluant en  $q^{-1,95}$ . Ainsi, on note l'impact du facteur de structure et des interactions spatiales inter-agrégats sur les intensités diffusées au SAXS (§ I.4.2). En allant vers la gauche du spectre de la Figure III. 8, il y a diminution des pentes du spectre de la poudre qui se justifie par l'augmentation des interactions inter-agrégats. Cela prouve donc une réorganisation des systèmes agrégés entre la poudre sèche et la suspension des telle sorte à ce que la poudre soit plus dense (Baeza 2013; Madeline 2005; Moro 2013).

D'ailleurs, aux très petits angles, l'intensité du spectre de la poudre K200 continue à croître contrairement à celui de la suspension qui semble présenter un début de plateau. Cela signifie quand dans la poudre, il y a agglomération continue du système. Cela conduit à la formation de très gros objets dont les tailles ne sont pas définies dans la gamme des vecteurs de diffusion utilisés. Dans le cas de la suspension, l'apparition d'un plateau suppose la présence d'objet de taille bien définie, de diamètre d'environ 1,6  $\mu\text{m}$ .

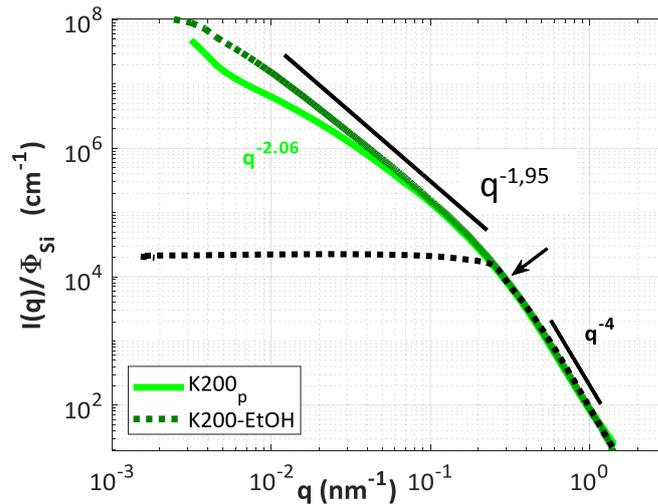


Figure III. 8 : Spectre SAXS de poudre de silice K200 (trait plein) et d'une suspension de poudre K200/ éthanol à 0,01% en volume (en pointillés). Le trait noir correspond à la courbe obtenue via l'approximation de Guinier.

La détermination des tailles des agrégats en utilisant la représentation de Kratky (Equation III. 2) pour la suspension K200/EtOH à 0,1%v permet d'extraire un rayon de giration des agrégats de silice K200 en supposant l'absence d'interactions inter-agrégats dans la suspension. Les rayons extraits selon l'équation III. 2 sont d'environ 64 nm ( $d_{agr} = 128$  nm) (Figure III. 9).

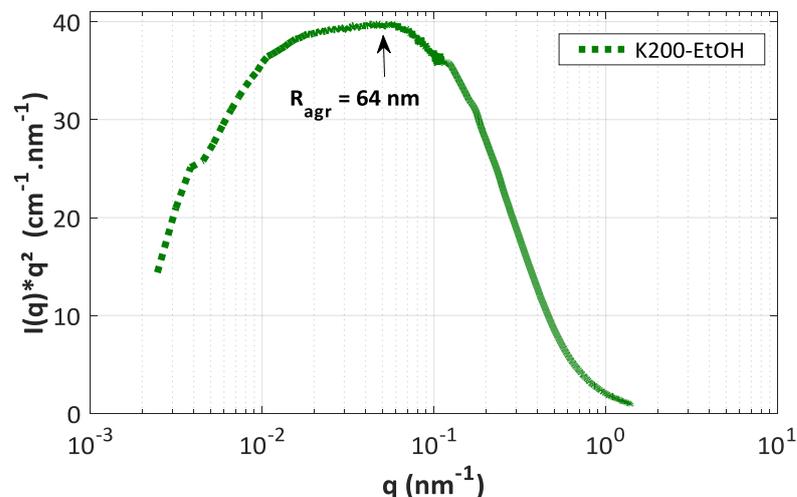


Figure III. 9 : Représentation de Kratky de la suspension K200/Ethanol pour la détermination du rayon des agrégats

Les informations structurales issues de la diffusion des rayons X aux petits angles des poudres de silice sont cohérentes avec les images de microscopie électronique à transmission (Figure III. 1). En effet, les tailles des particules élémentaires sont estimées à 10 nm de diamètre en MET (pour les plus petites) et entre 14 et 20 nm de diamètre au SAXS. Cette différence provient probablement de la polydispersité en taille et en forme des particules élémentaires lorsqu'on les observe en MET.

Quant aux agrégats (Figure III. 1), leur structure semble très ouverte et poreuse. On y retrouve des porosités inter et intra agrégats. Compte tenu des valeurs de dimension fractale obtenue, il semble

que leur croissance se fasse plus en surface qu'en épaisseur. Les agrégats paraissent donc plus allongés que sphérique. Cette configuration est bien en accord avec la dimension fractale ( $D_f = 1,95$ ) extraite à partir des courbes SAXS de la suspension (K200/EtOH 0,1%v) (Figure III. 8).

Généralement, des objets à fort taux de porosité présentent des dimensions fractales inférieures ou égales à 2 (cas de la pelote statistique, Figure I. 22) (Baeza 2013). En effet, l'augmentation du taux de porosité réduit la dimension fractale d'un objet. L'anisotropie peut également entraîner de faibles valeurs de dimension fractale pour un système donné.

Ainsi, dans le cas des poudres K200, il semblerait que les agrégats et agglomérats croissent dans les deux dimensions de l'espace, contrairement à une pelote statistique (Figure III. 1). On pourrait donc penser que les agrégats de poudre de silice K200 soient anisotropes. Cela concorde avec la valeur de la dimension fractale égale à 1,65 extraite de la Figure III. 8.

### III.1.3.2.2. Microstructure des poudres de silices précipitées Tixosil 43 et Tixosil 365

En appliquant le même raisonnement pour les poudres T43 et T365 en se basant sur les courbes SAXS obtenues, on observe respectivement des pentes en  $q^{-3,87}$  et  $q^{-3,90}$  dans la région de Porod. Les exposants des pentes indiquent soit des interfaces moins lisses entre les particules de silices précipitées, soit une géométrie irrégulière s'éloignant de celle d'une sphère (Figure III. 10).

La Figure III. 10 représente les intensités diffusées normalisées par les fractions volumiques en silices, en fonction du vecteur de diffusion  $q$ . Sur chacun des graphes, sont représentées les spectres des poudres et des suspensions dans l'eau pour chacune des silices T43 et T365. Il est à noter que pour les poudres de silice précipitées, il s'avère que la dispersion de la poudre dans l'eau est meilleure que dans l'éthanol. Toutefois, nous n'avons pas réussi à séparer les agrégats significativement pour éviter l'impact du facteur de structure sur l'intensité diffusée (Figure III. 10). Contrairement à la silice pyrogénée, la Figure III. 10 met en évidence la superposition des spectres des poudres non compactées et des suspensions de silices pour les poudres T43 et T365 sur toute la gamme des vecteurs de diffusion ( $q$ ) analysée.

Toutefois, on peut noter l'apparition d'un début de pic sur les spectres des suspensions qui correspond probablement à l'apparition de répulsion électrostatiques entre agglomérats dont les tailles sont de plusieurs micromètres de diamètre (Baeza 2013). Donc, les silices précipitées ont un comportement différent de la silice pyrogénée en suspension.

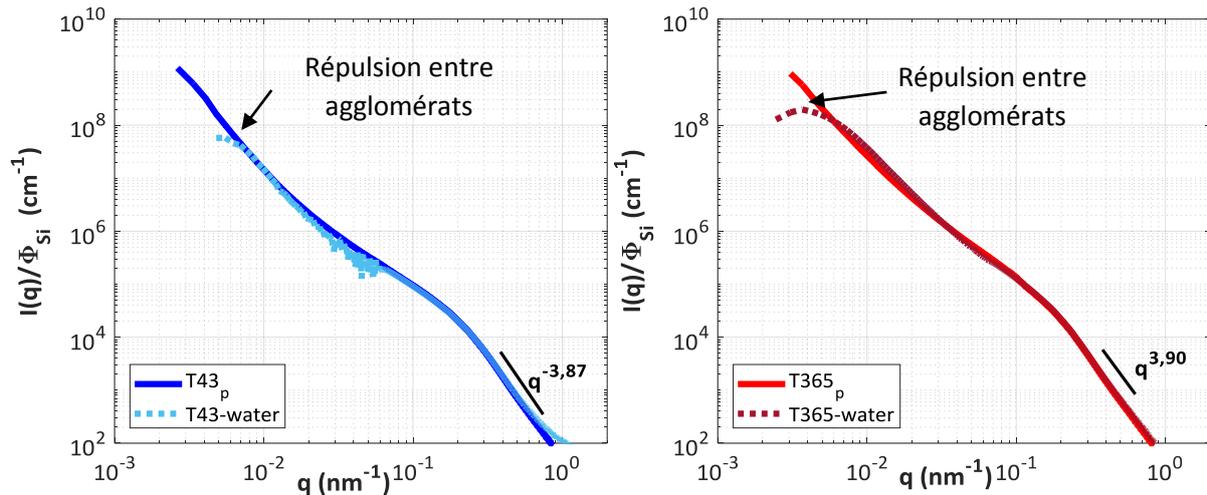


Figure III. 10 : Intensités diffusées des suspensions T43/eau à 0,1% v (à gauche) et T365/eau 0,1% v (à droite), normalisées par la fraction volumique de silice

A partir de la Figure III. 10, les tailles des particules élémentaires extraites à partir des régions de Porod sont respectivement de 12 nm pour la poudre T43 et 13 nm pour la poudre T365. Ces particules semblent présenter des surfaces rugueuses. Les irrégularités de surface peuvent être expliquées par le procédé de synthèse des silices précipitées. Ce dernier se fait par nucléation et mûrissement de protoparticules de manière aléatoire. De plus les différentes étapes de séchage et de filtration sous contrainte élevée favorisent la déformation des particules élémentaires.

Contrairement à la silice pyrogénée de référence, les dimensions fractales, les compacités de silices et les nombres de particules élémentaires par agrégats n'ont pas été calculés pour les silices précipitées. Le caractère fortement agrégé de ces systèmes malgré les faibles concentrations des suspensions en silice, < 0,1% en volume, empêche l'extraction d'un facteur de forme  $P(q)$ .

Malgré l'absence de ces données, on peut affirmer que les dimensions fractales des silices précipitées sont supérieures à 2 et leur organisation structurale est plus dense que celle des silices pyrogénées (Ragheh 2011) (Figure III. 11).

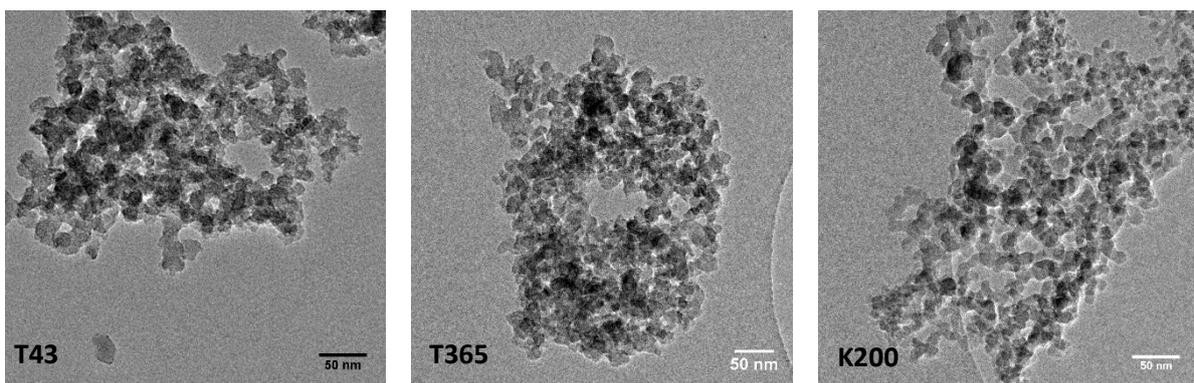


Figure III. 11 : Images MET d'agglomérats de silices en suspension (T43 à gauche, T365 au milieu et K200 à droite)

La détermination des tailles des agrégats se fait par la représentation de Kratky des suspensions de silices T43 et T365 dans l'eau (0,1%v) (Figure III. 12). On observe dans les deux cas

l'apparition de deux pics. Les premiers à droite correspondent aux rayons des agrégats de silices T43 et T365 respectivement de l'ordre de 25 et 35 nm.

Quant aux seconds pics à gauche de la Figure III. 12, ils ne peuvent être attribués à des rayons d'agrégats ou d'agglomérats car ils ne correspondent pas à des points d'inflexion de facteur de forme  $P(q)$ . Ici, il s'agit de distances d'interaction répulsives entre gros objets, soit entre agglomérats de silices. Ces distances sont respectivement de 450 et 465 nm soit supérieures aux rayons des agglomérats visibles en MET.

Ces observations sont en adéquation avec les résultats obtenus par l'interprétation des spectres de la Figure III. 10. Les agglomérats de silices T43 et T365 semblent plus denses et plus nombreux en comparaison à la poudre de silice K200.

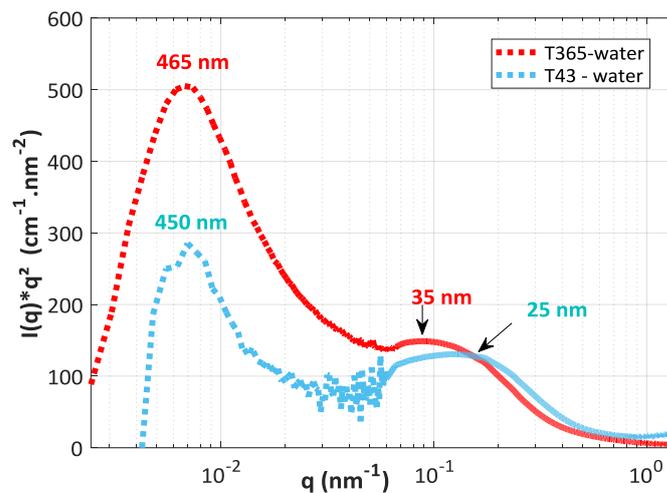


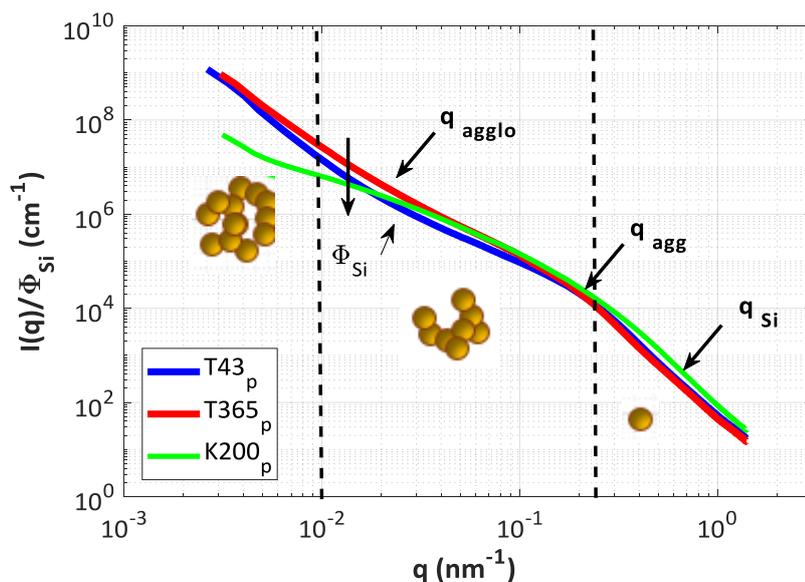
Figure III. 12 : Taille des agrégats et agglomérats des silices T43 et T365 en représentation de Kratky

### III.1.3.2.3. Comparaison des spectres de diffusion des poudres à l'état sec

La Figure III. 13 compare les spectres de diffusion des trois poudres sèches de silices étudiées dans ce manuscrit. Pour s'affranchir de l'effet du nombre d'objets sur les spectres de diffusion, ceux-ci ont été normalisés par la fraction volumique des poudres étudiées : 0,03 pour la K200, 0,04 pour T43 et 0,06 pour la T365 (Tableau III. 2). Ainsi, les spectres réduits ne dépendent plus que de la structure des objets analysés.

Ainsi, la comparaison des trois poudres montre des écarts entre les silices précipitées et la silice pyrogénée. En effet, dès les plus petites tailles d'organisation (aux grands angles  $q > 2 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ ), on observe que le spectre de la poudre K200 ( $\phi_{p-K200} = 0,03$ ) se positionne à droite des spectres des deux silices précipitées ( $\phi_{p-T43} = 0,04$  et  $\phi_{p-T365} = 0,06$ ).

Si l'on considère que les particules élémentaires des trois poudres sont sphériques, on peut affirmer que la taille des particules de silices K200 est inférieure à celle des particules des poudres T43 et T365. Comme cela est résumé dans le Tableau III. 2, les tailles des particules élémentaires de la silices K200 sont environ 2 fois plus petites que celles des particules élémentaires des silices précipitées, en accord avec les rayons de Porod.



**Figure III. 13 : Intensité réduite des différents spectres obtenus pour les trois poudres de silices étudiées. Les lignes en pointillés délimitent la zone des « petits angles » à gauche, des « moyens angles » au milieu et des « grands angles » à droite**

Plus on se déplace vers la gauche du spectre de la Figure III. 13, plus on constate la différence des pentes du spectre de la poudre K200 par rapport aux courbes des deux silices précipitées.

A la fin de la zone correspondant aux moyens angles, la pente de la courbe de la silice K200 semble diminuer de telle sorte à former un plateau avant de croître. Ce comportement a également été observé sur des poudres de silice pyrogénée nommée Aerosil 200 de la société Evonik, dans des travaux portant sur l'étude des branchements et de l'agglomération des silices pyrogénées (Wengeler et al. 2007; Mulderig et al. 2017). La croissance du signal aux très petits angles peut être interprétée comme la dimension fractale du réseau de silice. Ici, les valeurs des  $D_f$  étant supérieures à 3, il ne peut s'agir que du phénomène de « multiple scattering ».

Quant aux silices précipitées, les pentes des courbes augmentent sur toutes la gamme des  $q$  analysée. Cela prouve le caractère plus dense de ces silices.

Comme dans le cas des suspensions, il semblerait donc que les agrégats et agglomérats de silices précipitées contrairement à la silice pyrogénée de référence (K200) soient plus denses et plus volumineux dans l'espace. Le Tableau III. 2 regroupe toutes les données extraites par les mesures en diffusion de rayons X aux petits angles.

**Tableau III. 2 : Paramètres de structure des poudres de silices K200, T43 et T365 obtenus par diffusion de rayons X aux petits angles.**

	K200	T43	T365
$\Phi_{Si}$ (%)	3	4	6
$R_p$ (nm)	7 – 10	12	13
$R_{agrégats}$ (nm)	30 – 40	25	35
$D_f$ (agrégats)	1,95	> 2	> 2

Ces observations sont cohérentes avec les images de microscopie électronique à transmission. Les résultats obtenus en SAXS confirment bien l'aspect plus dense et plus confiné des agglomérats de silices précipitées (Figure III. 11). Contrairement à la poudre K200, on n'observe pas facilement de porosités inter agrégats.

Parmi les 3 poudres étudiées, la silice T365 semble être la plus compacte et la plus dense dès réception par le fournisseur. Cela est probablement dû à la micronisation lors de sa mise en forme en usine.

## III.2. Sensibilité des poudres aux conditions hygriques et surfaces spécifiques

### III.2.1. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La Figure III. 14 présente les isothermes de sorption d'azotes des trois principales poudres de silices précipitées étudiées dans ces travaux. Les caractéristiques texturales, telles que la surface spécifique, le diamètre apparent de pores, le volume poreux extraits avec cette technique sont regroupés dans le Tableau III. 3.

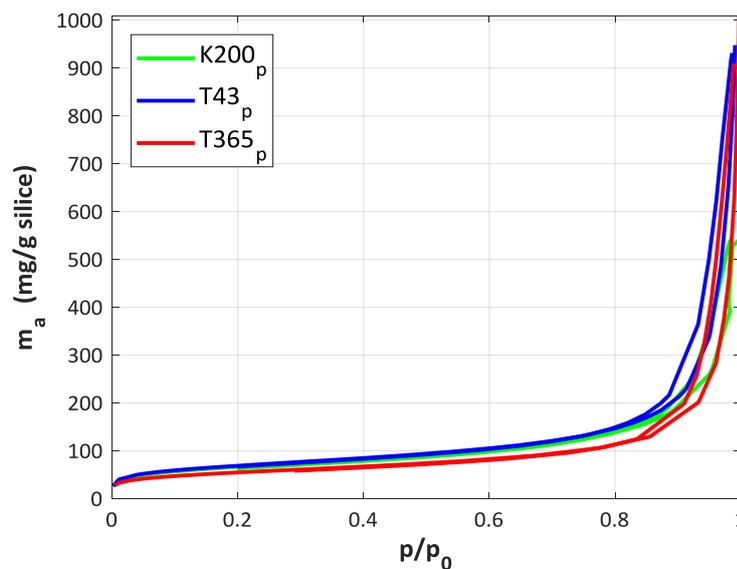


Figure III. 14 : Isotherme de sorption d'azotes des poudres de silices nanostructurées amorphes

Ici, les isothermes sont de type IV avec une hystérèse de type H3 (IUPAC). Ces courbes mettent en avant le caractère plus hydrophile des poudres précipitées comparé à la poudre de silice pyrogénée. La quantité d'azote adsorbée ( $m_a$ ) à la surface des poudres T43 et T365 est supérieure à celle de la poudre K200. Cela est dû à la nature des poudres et à leur procédé de synthèse. Dans le cas des silices précipitées, la synthèse par voie aqueuse conduit à la présence de nombreux silanols en surface. Quant à la silice pyrogénée K200, la production dans une flamme favorise la présence de groupements siloxanes de type ( $\text{SiOSi}$ ) à sa surface (Rouquerol & Luciani 2003).

Le Tableau III. 3 rassemble les paramètres extraits à partir des isothermes de sorption d'azote. Ainsi, on peut noter que les surfaces spécifiques mesurées sont cohérentes aux données fournisseurs. La diminution des surfaces spécifiques peut être expliquée par le vieillissement naturel des poudres de

silices. En effet, les données fournisseurs sont extraites immédiatement après synthèse du produit. Dans notre cas, les mesures ont été réalisées à 6 et 18 mois après réception des poudres. Compte tenu des grandes surfaces spécifiques, les poudres évoluent et interagissent avec leur environnement (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ...). Par conséquent, les valeurs diminuent continuellement avec l'âge de la silice.

**Tableau III. 3 : Caractéristiques texturales des poudres de silices**

Poudres	S <sub>BET (18mois)</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>BET</sub> fournisseur (m <sup>2</sup> /g)
K200	187	200 ± 25
T43	207	250
T365	151	160

### III.2.2. Isothermes de sorption d'eau

En utilisant les isothermes de sorptions d'eau Figure III. 15 et la surface spécifique des poudres, il est possible de quantifier l'hydrophilie de surfaces des trois poudres étudiées (III.12).

$$\%hydrophilie = \frac{m_a(50\%)}{S_{BET(N_2)}} \quad \text{III.12}$$

Pour cela, les quantités d'eau adsorbées à la surface des poudres (m<sub>a</sub> (50%)) lorsque la pression relative (p/p<sub>0</sub>) est de moitié sont divisées par la surface spécifique du matériau. Dans le cas des trois poudres analysées, on constate que la silice pyrogénée est moins hydrophile que les silices précipitées T43 et T365. On note également une différence d'hydrophilie de 26% entre ces deux dernières (Tableau III.2).

**Tableau III.2 : Hydrophilie des poudres de silices étudiées**

Poudres	S <sub>BET (18mois)</sub> (m <sup>2</sup> /g)	m <sub>a</sub> (50%) (mg/g)	Hydrophilie (µg/m <sup>2</sup> )
K200	187	10,34	60
T43	207	84,3	410
T365	151	84,3	560

La Figure III. 15 représentant les isothermes de sorption d'eau des poudres, montre le décalage d'apparition du domaine capillaire entre les deux grandes familles de silices. Pour les poudres T43 et T365, on observe que l'eau liquide commence à infiltrer les pores à partir de 55% en pression relative d'eau. Quant à la silice pyrogénée, son domaine capillaire est plus tardif. On ne l'observe qu'à partir de 85% d'humidité relative.

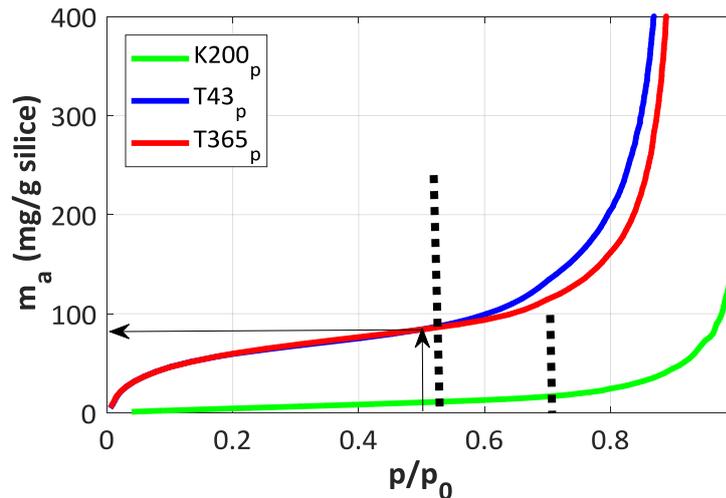


Figure III. 15 : Isotherme d'adsorption d'eau des poudres de silices (en pointillés la borne inférieure du domaine capillaire) pour chaque type de poudre.

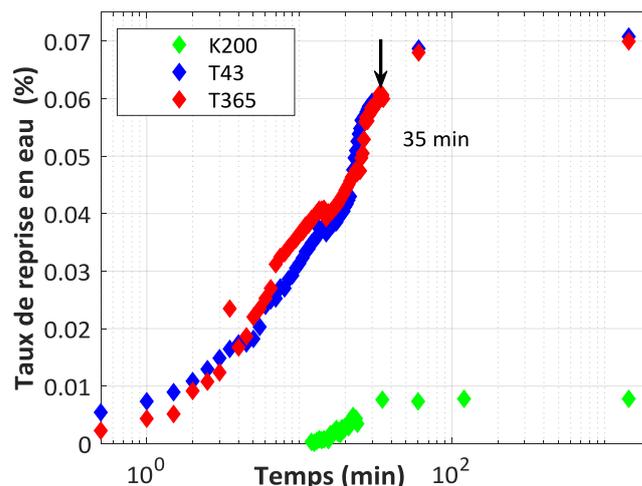
Ces différences de comportement sont en lien direct avec la chimie de surface des poudres et la géométrie des pores. Par contre, la présence de silanols en surface favorise la condensation capillaire dans les poudres car les tensions de surfaces sont réduites. Donc, le passage de l'eau dans le capillaire est facilité par la présence des Si-OH en surface (§ II.6.3.2).

### III.2.3. Sensibilité des poudres de silice à l'atmosphère ambiante

La Figure III. 16 représente les taux d'eau adsorbés et normalisés par la masse initiale de silice prélevée. L'humidité relative de la salle de travail est comprise entre 35 et 45% pour une température de 22 à 24°C. Contrairement aux isothermes de sorption précédents, ces mesures permettent d'estimer la masse d'eau adsorbée à la surface des silices à l'échelle macroscopique.

Les mesures des taux de reprise en eau pour les poudres de silices sont intéressantes dans le cadre des essais mécaniques. Ne disposant pas de salle ou d'enceinte à milieu contrôlé (humidité relative et température) pour réaliser ces essais, il a fallu connaître l'état et le comportement des poudres à atmosphère ambiante.

Pour cela, nous avons réalisés des essais de reprise d'eau après séchage des silices à 140°C pendant 1h. L'objectif étant d'éliminer « toute » l'eau physisorbée à la surface des silices. La Figure III. 16 rassemble les cinétiques de reprise en eau des trois silices étudiées.



**Figure III. 16 : Taux de reprise d'eau des silices séchées puis exposées à l'atmosphère ambiante (45% HR et 24°C)**

Compte tenu des pentes des courbes correspondant aux silices T43 et T365, il apparaît que les silices précipitées sont plus sensibles à l'atmosphère ambiante après séchage que la silice K200. Cela s'explique par le caractère plus hydrophile des poudres T365 et T43. Quelle que soit la nature de la silice, la saturation des silices en eau arrive au bout de 35 min.

Ainsi, les taux de reprise d'eau des poudres T43 et T365 sont d'environ 7% contre moins de 1% pour la silice K200 (Figure III. 16). Ces essais ayant été refaits plusieurs fois dans différents laboratoires (EDF et MATEIS), les résultats de reprise d'eau en atmosphère ambiante après séchage convergent tous vers les mêmes valeurs. Les cinétiques d'adsorption de vapeur d'eau des poudres T365 et T43 sont très proches et sont six fois plus rapides que celle de la silice K200.

Les données provenant de Solvay concernant les reprises en eau après 2h de séchage à 105°C selon la norme ISO 787/2 montrent que la silice T43 reprend jusqu'à 6% d'humidité, contre 7% pour la poudre T365. Dans le cas de la silice K200, le taux est estimé à 1,5% par le fournisseur OCI. Ces données concordent donc avec nos observations.

Les silices nanostructurées amorphes montrant une grande capacité d'adsorption à l'air ambiant, on devra donc prendre en compte ce paramètre dans la suite de nos travaux. La difficulté de cette démarche est le manque de matériel et de dispositifs pour maîtriser cette grandeur. Au laboratoire MATEIS, la solution appliquée est l'utilisation d'enceinte à humidité contrôlée par l'intermédiaire de bains de sel de carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) à 45% HR et 23°C (Yrieix et al. 2014). Pour assurer l'homogénéité de l'air dans ces enceintes, le brassage de celui-ci est assuré par des ventilateurs intégrés.

### Conclusions du chapitre III

La caractérisation des poudres de silices nanostructurées est complexe et nécessite des méthodes de caractérisation fines pour extraire les paramètres souhaités tels que : la taille des particules élémentaires, celles des agrégats ainsi que leurs dimensions fractales.

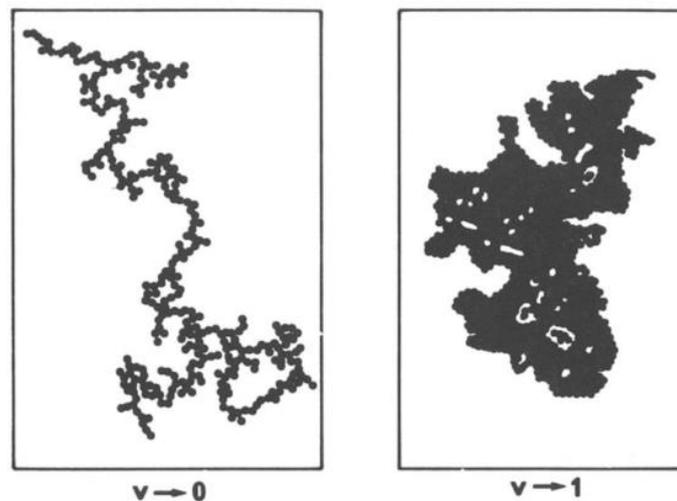
Ce chapitre se focalise majoritairement sur la corrélation entre les résultats obtenus au SAXS et en microscopie électronique à transmission. La combinaison de ces deux techniques met en évidence une structure des agglomérats de silice K200 différente de celles des poudres T43 et de T365.

En effet, les écarts sont notables dès la première échelle de structure que sont les particules élémentaires. Leurs tailles pour la poudre de silice K200 sont deux fois plus petites que pour celles des silices T43 et T365. A l'échelle de l'agrégat, la silice K200 présente des rayons de giration plus grands, plus poreux et une croissance en surface

Pour les silices précipitées, les tailles des agrégats sont plus petites. Leurs dimensions fractales sont supérieures à celle de la silice K200, ce qui traduirait la formation de clusters plus denses et donc de plus forte compacité. La densification du réseau ne permet pas de relever les dimensions fractales des agrégats ni celle des agglomérats de silices T43 et T365. D'ailleurs, les représentations de Kratky des deux suspensions de silices précipitées, font apparaître des pics aux très grandes distances. Ceux-là, ne peuvent correspondre qu'à des distances inter-agrégats contrairement à la silice K200 pour laquelle ces pics ne sont pas visibles.

La forte compacité des réseaux de silices précipitées sont également visibles sur les clichés MET. Ces derniers montrent des agglomérats à fort contraste et de forme générale sphérique. Les géométries d'agglomérats observés conduisent à penser à des croissances d'agglomérats dans les trois orientations de l'espace sous forme de dendrites enchevêtrées dans un milieu concentré.

Les travaux de Legrand et al (1990), décrivent ces croissances d'agglomérats par collage d'agrégats dans des milieux dilués (à gauche) et dans des milieux concentrés (à droite -Figure III. 17).



**Figure III. 17 : Agrégats obtenues par agrégation d'agrégats en régime limité par la diffusion en milieu dilué ( $v \rightarrow 0$ ) et en milieu concentré ( $v \rightarrow 1$ ) dans un espace de dimension 2 (Legrand et al. 1990)**

A l'image des observations en microscopie, les croissances des silices étudiées ressemblent fortement à la schématisation de la Figure III. 17. En effet, dans la limite des milieux dilués et en conditions limitées par la diffusion, l'agrégation par collage d'agrégats « cluster-cluster aggregation » conduit à des agglomérats de dimension fractale de 1,78. Le passage en condition concentrée conduit à des modifications importantes. Les particules ou agrégats ont un volume libre pour la diffusion tendant vers zéro. Les mouvements sont restreints et se réduisent à une agitation du même type que celles

des molécules dans un liquide. Ainsi, on aboutit à des agrégats compacts, avec une dimension fractale autosimilaires de l'ordre de 2,5 à 2,7 (Legrand et al. 1990).

L'analyse des états de surface des poudres et leur sensibilité à l'air ambiant après séchage montre des différences notables entre les deux grandes familles de silices. En effet, le procédé de synthèse par voie aqueuse engendre une plus grande hydrophilie des surfaces de silices précipitées. L'ensemble des paramètres structuraux sont regroupés dans le Tableau III.4.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons aux propriétés mécaniques des compacts de silices. Nous commencerons tout d'abord par analyser le comportement des silices en compression œdométrique sous différentes conditions thermo-hygriques. Puis, nous suivrons l'influence du taux d'humidité sur les comportements en compression œdométrique, fluage et relaxation. L'étude portera également sur l'influence du vieillissement des poudres sur les propriétés mécaniques des compacts.

**Tableau III. 4 : Récapitulatifs de tous les paramètres structuraux extraits à partir des poudres analysées**

	<b>K200</b>	<b>T43</b>	<b>T365</b>
<b>d<sub>particule</sub> (nm)</b>	10	12,1	13
<b>Φ</b>	0,03	0,04	0,06
<b>K (%)</b>	10	> 10	> 10
<b>Plus petit agglomérat (nm)</b>	nr	455	465
<b>Hydrophilie massique (µg/m<sup>2</sup>)</b>	60	410	560
<b>Bornes du domaine capillaire (%)</b>	85 – 100	55 – 100	55 – 100
<b>Nombre de OH DE SURFACE</b>	1	4,6	4,6
<b>Fractalité des agglomérats</b>	2,06	2,97	2,7
<b>Densité squelettique (kg.m<sup>-3</sup>)</b>	2,0	2,0	2,0

## **IV. Propriétés mécaniques des lits de poudres de silices**

## Introduction

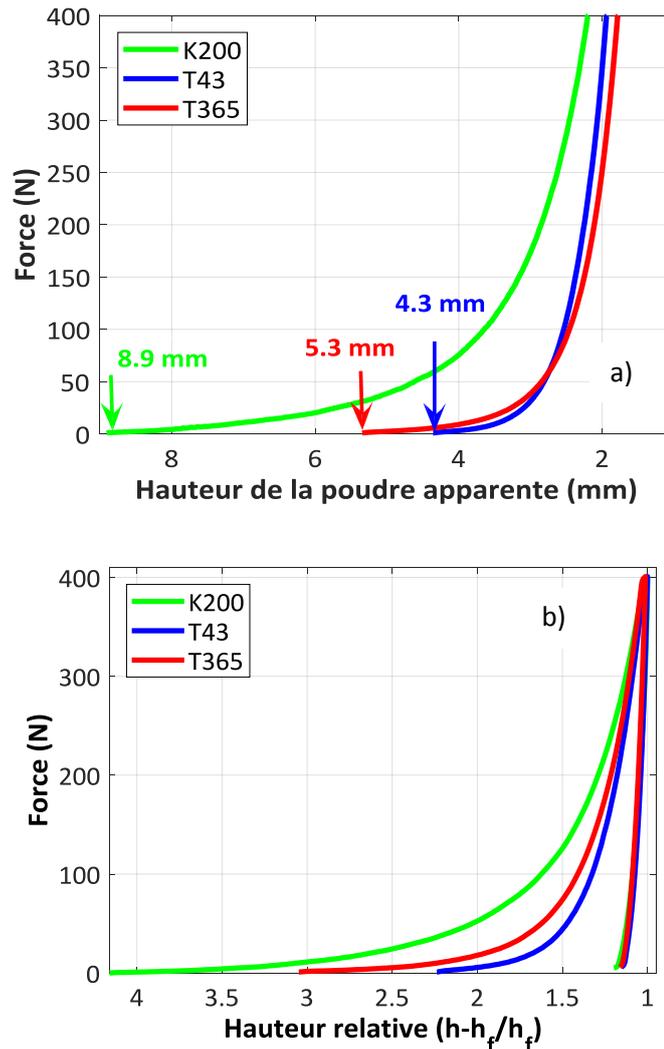
Les chapitres précédents ont présenté les techniques expérimentales utilisées et ont formalisé les premières différences de propriétés physiques et de propriétés texturales. Ce chapitre se focalise sur l'essai œdométrique employé à la fois comme outil de caractérisation des propriétés mécaniques et comme moyen de préparation d'éprouvettes. Les compacts de silice sont ensuite soumis à des essais mécaniques sous diverses sollicitations d'intérêt pour l'application ciblée.

Pour mémoire, les trois poudres de silice étudiées (K200, T43, T365) se distinguent par leurs procédés d'élaboration, leurs distributions de taille multiéchelles (particule, agrégat, agglomérat, grain) et leur chimie de surface. Pour affiner l'étude des paramètres, quatre silices précipitées supplémentaires seront étudiées dans ce chapitre (T43s, T365b, A1 et B1), chacune correspondant à la modification d'une caractéristique structurale : une diminution des tailles de grains (en comparant T43 et T43s), une augmentation des tailles de grains (en comparant T365 et T365B), et le caractère neutre ou acide de la synthèse (A1 et B2). De plus la nature très divisée et la forte surface spécifique des matériaux posent question de l'évolution en condition ambiante de leur structure. Ainsi les conditions de stockage (température et humidité relative) et les durées de stockage des produits avant caractérisation sont aussi un paramètre de cette étude. Les essais de compression œdométrique ont ainsi été réalisés au laboratoire MATEIS à l'INSA Lyon à des humidités relatives comprises entre 35 et 45% pour des températures allant de 20 à 24°C. Ces paramètres ont été continuellement surveillés via un thermo-hygromètre manuel.

Les essais de compression œdométriques permettent en premier lieu d'étudier le comportement des poudres lors d'une compaction. Cet essai a été choisi par identification au procédé de mise en forme d'un panneau isolant sous vide (PIV). Industriellement, les poudres formulées sont compactées par compression uniaxiale dans un moule rigide empêchant tous déplacements latéraux. Les panneaux sont ensuite démoulés, puis manipulés pour être scellés sous vide. Les compacts de silices ainsi mis en forme, rendent possible la caractérisation des propriétés mécaniques avec quelques échantillons de 200 mg, soit d'une très faible quantité de matière première.

### IV.1. Compression œdométrique à ISO FORCE

Le Figure IV. 1a représente la force appliquée en fonction de la hauteur des poudres de silice dans la matrice de compression œdométrique (Chapitre II, § II.2.2). Ces courbes sont obtenues en faisant la moyenne de plusieurs échantillons testés pour une même silice, dans les mêmes conditions expérimentales (Chapitre II). Seront ainsi comparées les courbes de compression œdométrique obtenues pour la silice pyrogénée de référence K200 et des deux silices précipitées T43 et T365.



**Figure IV. 1 : Force appliquée en fonction de la hauteur de poudre dans la matrice (a) et cycle de charge/décharge en fonction de la hauteur relative (b). Essais à température et humidité ambiantes**

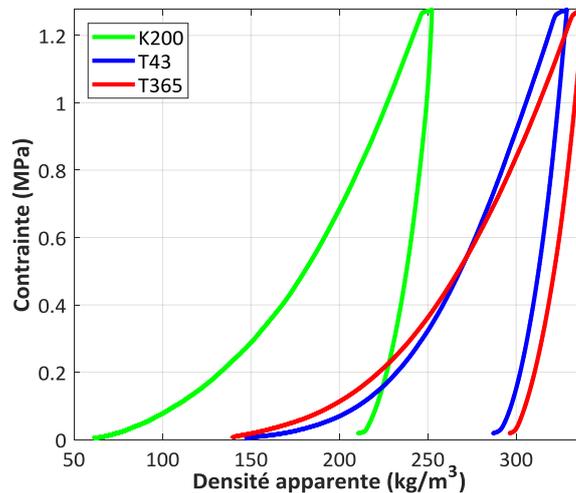
Ainsi, la Figure IV. 1a permet d'observer les différences de comportement à la compaction entre les silices étudiées. Les essais sont réalisés à même masse initiale de poudre, à même vitesse de compaction et à même matrice de compaction, les hauteurs de produits (et donc les masses volumiques) sont distinctes, et nettement plus faible pour la silice K200 avant et pendant l'essai de compaction jusqu'à 400N.

Avant compaction, les hauteurs initiales non tassées des poudres dans la matrice sont respectivement de 8,9 mm pour la silice K200 contre 5,3 et 4,3 mm pour les poudres T365 et T43. Les silices précipitées présentent déjà une masse volumique non tassée plus élevée après un écoulement gravitaire.

Après compaction à 400 N puis décharge, les épaisseurs des pastilles obtenues restent très différentes. Elles sont respectivement de 1,8 mm pour la silice T365, 1,9 mm pour la poudre T43 et 2,2 mm pour la silice pyrogénée.

Sur la Figure IV. 2, l'axe des abscisses est cette fois-ci reporté en hauteur relative, c'est-à-dire, en termes de hauteur normalisée par l'épaisseur finale. Les courbes confirment que l'amplitude de réarrangement de la poudre pyrogénée est plus grande que celle des silices précipitées T365 et T43. On en déduit alors que la silice pyrogénée se compacte moins facilement que les silices précipitées.

La représentation de la contrainte de compression appliquée en fonction de la densité en cours de compaction confirme la spécificité de la poudre K200 par rapport aux poudres précipitées. En effet, la courbe correspondant à la silice de référence est décalée vers la gauche sur la Figure IV. 2, par rapport aux deux autres courbes. Pour atteindre une même masse volumique apparente des compacts, il faut appliquer une plus forte contrainte sur la poudre K200. Quant aux deux silices précipitées, il semblerait que la poudre micronisée T365 soit plus compressible que la silice broyée T43. La différence observée sur la densité apparente après compaction est d'environ 4%.



**Figure IV. 2 : Evolution de la masse volumique apparente lors d'un essai œdométrique, à iso – force maximale**

Le Tableau IV. 1 souligne les écarts de masse volumique observés entre les trois silices après compaction. Pour des essais de compression, à masse et contrainte égales, le taux de compaction de la pastille est d'environ 26% pour la silice pyrogénée contre environ 50% pour les silices précipitées. Le taux de compaction est défini par le rapport entre l'épaisseur de la pastille mise en forme et la hauteur initiale de la poudre non tassée, mis en place par écoulement gravitaire.

**Tableau IV. 1 : Récapitulatifs des paramètres des poudres et des compacts en compression œdométrique, essais à iso-force**

Type de silices	Masse volumique avant charge (Kg/m <sup>3</sup> )	Masse volumique après décharge (Kg/m <sup>3</sup> )	Fraction volumique en silice du compact $\Phi_{Si}$ (%)
K200	55	213	11
T43	148	288	14
T365	148	298	15

#### IV.1.1. Modules œdométriques des compacts

Les essais de compression œdométrique permettent de déterminer un module œdométrique<sup>11</sup> (Equation IV. 1).

<sup>11</sup> Il ne s'agit pas du module d'élasticité car la déformation transversale est nulle.

$$\Delta\sigma = E_{oed} \cdot \varepsilon = E_{oed} \cdot \frac{\Delta H}{H}$$

Avec  $\Delta\sigma$ , l'intervalle de contrainte sur 10% de la courbe de déchargement,  $E_{oed}$ , le module œdométrique,  $\Delta H$ , la variation de hauteur des poudres dans la matrice et  $H$ , la hauteur de la poudre à force maximale avant la phase de déchargement,  $\varepsilon$ , la déformation donnée par le rapport de la variation de la hauteur de la poudre sur la hauteur initiale. Les modules œdométriques sont ainsi extraits de la pente en début de décharge.

Le Tableau IV. 2 résume les moyennes de ces modules œdométriques sur dix échantillons de chaque silice. La silice K200 combine le module œdométrique le plus élevé (22,4 MPa) mais aussi la densité et la fraction volumique la plus faible ( $\Phi = 11\%$ ) (Figure IV. 2). On peut donc en déduire que les compacts de silice pyrogénée sont plus rigides et plus poreux que ceux des pastilles mis en forme à partir des deux poudres précipitées. Ce résultat confirme une tendance déjà rapportée pour les cœurs de PIV (Solano 2009). Entre les deux silices précipitées, les fractions volumiques sont proches, ainsi que les modules œdométriques. Ce dernier augmente avec le taux compaction des poudres ( $E_{\text{œdo T365}} > E_{\text{œdo T43}}$ ).

**Tableau IV. 2 : Modules œdométriques à la décharge après un cycle charge/décharge (en 2015) et fraction volumique en silices des compacts ( $\Phi_{\text{si}}$ )**

	$F_{\text{max}}$ appliquée (N)	$\Phi_{\text{si}}$ (%)	$E_{\text{œdo iso F}}$ (MPa)
<b>K200</b>	400	11	22,4 ± 0,5
<b>T43</b>	400	14	17,5 ± 1,0
<b>T365</b>	400	15	18,7 ± 1,0

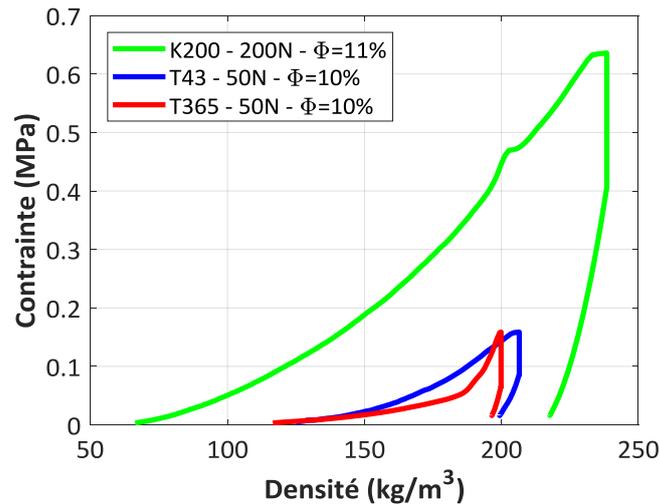
#### IV.1.2. Compression œdométrique à ISO DENSITE

Afin de comparer les trois silices étudiées à isodensité, des essais de compaction à différentes charges maximales ont été effectués. Hormis une force maximale variable, aucun paramètre expérimental n'est modifié.

**Tableau IV. 3 : Comparaisons des modules œdométriques pour des compacts à iso densité ( $\Phi = 0,10$  pour T43 et T365 et  $\Phi = 0,11$  pour la silice K200)**

	$F_{\text{max}}$ appliquée (N)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$E_{\text{œdo}}$ (MPa)
<b>K200</b>	200	218 ± 1%	10,4 ± 0,2
<b>T43</b>	50	198 ± 1%	2,90 ± 0,3
<b>T365</b>	50	200 ± 1%	3,71 ± 0,3

Pour être représentatif de l'application, une densité finale des compacts autour de 210 ± 5 kg/m<sup>3</sup> a été visée, soit une fraction volumique de solide de 10%. Pour cela, les silices ont respectivement été compactées à 200 N pour la silice K200 et 50 N pour les poudres T43 et T365. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau IV. 3. En pratique, il persiste 10% d'écart entre les masses volumiques des compacts étudiés.



**Figure IV. 3 : Courbes contrainte-déformation de poudres de silices compactées à iso densité. Pour la poudre K200, la fraction volumique est légèrement supérieure de 10%.**

En comparant les modules œdométriques des compacts extraits à la décharge (Table IV.3), on note que ceux des compacts K200 sont largement supérieurs à ceux des compacts T43 et T365. Pour des masses volumiques de compact très proches, les modules sont trois fois plus élevés pour la silice K200. Là encore, les compacts de silice pyrogénée paraissent plus rigides que les compacts de silices précipitées.

En conclusion, à isoforce ou à isodensité les compacts de silice pyrogénée combinent deux propriétés intéressantes : une forte porosité, pertinente pour les propriétés thermiques et un fort module œdométrique, recherché pour les propriétés mécaniques.

*Les compacts iso-densité seront, dans la suite de ce mémoire, caractérisés en indentation sphérique et en flexion biaxiale (Chapitre V). L'indentation nous permettra de déterminer les propriétés mécaniques locales des compacts et la flexion biaxiale de nous affranchir des effets de bord.*

#### **IV.1.3. Fluage et relaxation des compacts**

Les essais de fluage et de relaxation sont réalisés car ils sont représentatifs des sollicitations en service des PIV. En effet, le fluage peut être rencontré lorsque les PIV sont placés au sol. Les essais de relaxation sont quant à eux mis en place pour connaître le comportement des poudres sous un volume constant, ceci représente le cas type du stockage des PIV dans des caissons de protection, entre autres.

Pour réaliser ces essais, les poudres de silices ont été utilisées dans leur état de réception, a priori sec. Les conditions hygrothermiques du laboratoire ont été mesurées de telle sorte à réaliser les essais uniquement lorsque l'humidité relative de l'air ambiant est comprise entre 35 et 45%, et la température comprise entre 22 et 24°C. Au-delà de ces valeurs, l'influence de l'atmosphère ambiante n'est plus négligeable (Chapitre III, § III.2.2).

Les mesures de fluage et de relaxation sont toujours réalisées après une étape de chargement en compression œdométrique. Pour éviter toute variation des conditions environnementales, une même série d'essai (portant sur les trois silices) est réalisée dans les mêmes conditions opératoires et dans une même demi-journée.

#### IV.1.3.1. Le fluage en compression à 400 N

Les essais de fluage consistent à imposer une contrainte donnée et à observer la déformation du matériau en fonction du temps. Dans notre étude, l'essai de fluage suit une étape de compression œdométrique comme présenté dans le Chapitre II. La phase de chargement est suivie d'un maintien de la même force maximale à 400 N pendant une heure. La répétabilité est vérifiée sur trois échantillons différents pour chaque silice.

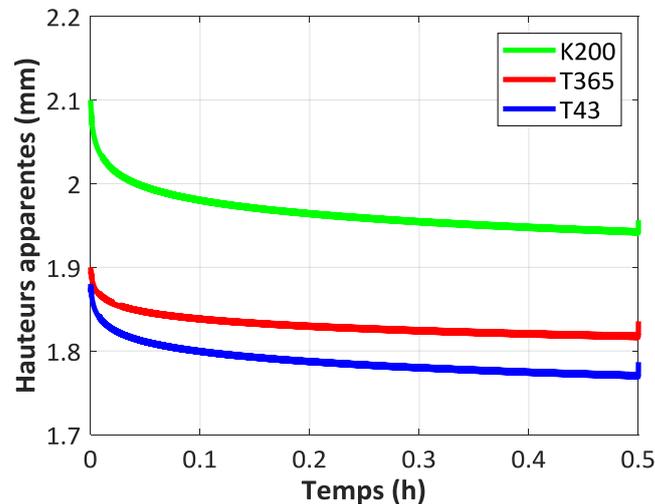


Figure IV. 4 : Fluage en compression des silices amorphes à 400 N

Les résultats bruts rapportés dans la Figure IV. 4 permettent de retrouver les épaisseurs des pastilles au début du fluage, qui correspond également à la fin de l'étape de compaction à 400 N. Ainsi, les épaisseurs des pastilles sont respectivement de 2,1 – 1,9 et 1,8 mm pour les compacts K200, T43 et T365 ( $\pm 0,03$  mm). Ces chiffres concordent avec ceux retrouvés en compression œdométrique et confirment donc la plus faible compacité de la silice pyrogénée.

En analysant les courbes de déformation relative des compacts en fonction du temps (Figure IV. 5), on observe mieux les différences de comportement en fluage des trois types de compacts. En effet, en imposant une contrainte, le volume initial des pastilles tend à diminuer avec le temps. Une plus forte déformation relative de la poudre K200 par rapport aux deux autres silices est mise en évidence. Quantitativement, les compacts de silice K200 fluent à 400N deux fois plus que ceux des poudres T43 et T365. Cela provient probablement du fait que les pastilles de silice K200 soient moins denses au début de l'étape de fluage.

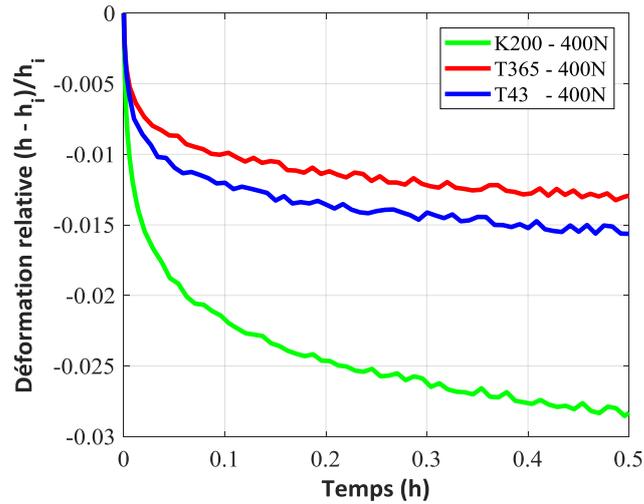


Figure IV. 5 : Fluage des compacts de silices mis en forme à iso force (400N)

#### IV.1.3.2. Relaxation de contrainte

Les essais de relaxation consistent à maintenir une déformation donnée et à suivre la diminution de la force en fonction du temps. Contrairement au fluage, le volume des pastilles durant l'essai reste constant. On estime donc le réarrangement des agrégats/agglomérats de poudres dans un volume donné. Les courbes exposées sur la Figure IV. 6 sont la moyenne d'une dizaine d'essais pour chaque silice. Ces essais de relaxation d'une durée de 30 minutes ont été réalisés après une étape de compression œdométrique à isoforce (Chapitre II, § II.2.2).

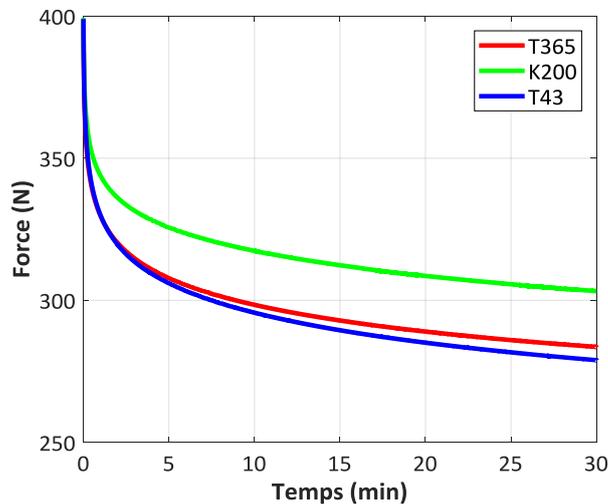


Figure IV. 6 : Relaxation des compacts de silices après chargement à 400 N pendant une demi-heure

Les courbes force en fonction du temps (Figure IV. 6) montrent que la relaxation de contrainte diffère entre les deux compacts des deux familles de silices. Les compacts de silices précipitées relaxent sensiblement de la même manière. Quant aux pastilles K200, leur relaxation est plus faible. La force atteinte après 30 min de maintien de la déformation est d'environ de 300 N pour les compacts K200 contre environ 280 N pour les échantillons T43 et T365. La réorganisation des agglomérats voire des agrégats qui constituent la poudre semble donc plus importante sur les silices précipitées que sur la poudre pyrogénée.

En conclusion, il est assez surprenant de ne pas retrouver les mêmes tendances en fluage et en relaxation. En effet, en juxtaposant les résultats du fluage (Figure IV. 5) et de la relaxation (Figure IV. 6), il est probable que compte tenu de la rigidité des compacts K200 observée en compression œdométrique, le système ait moins de facilité pour se réorganiser à volume constant. Par contre, lorsque l'on maintient une pression constante, des réarrangements sont possibles.

Quant aux poudres précipitées, elles cumulent une forte fraction volumique par rapport à la poudre de référence, avec des modules œdométriques qui restent faibles. Lors du fluage, les compacts de silices précipitées étant plus denses, le tassement des pastilles atteint plus rapidement saturation (Figure IV. 2 et Tableau IV. 2).

#### IV.1.4. Discussion

Les premiers essais de compression œdométriques confirment les tendances déjà notées sur les cœurs de PIV et la nécessité de mieux connaître le comportement mécanique des silices. Heinemann et Quenard (Alam et al. 2011; Alam et al. 2014) ont ainsi mis en évidence les meilleures résistances mécaniques en compression et en flexion des compacts de silice pyrogénée en comparaison aux compacts de silices précipitées dans les panneaux isolants sous vide (Fricke et al. 2008; Simmler et al. 2005). Ici, nous avons caractérisé la plus faible compacité des poudres pyrogénées K200 par rapport aux silices précipitées, mais aussi leur module œdométrique plus élevé, à isoforce mais surtout à isodensité. (Tableau IV. 2).

Les images obtenues en MET (§ III.1.1) ont permis de différencier les états de surface des particules élémentaires de silice, leurs tailles ainsi que leurs formes. Les surfaces spécifiques de ces matériaux étant élevées, leur réactivité est très importante. Les forces interparticulaires semblent jouer un très grand rôle dans le comportement des agglomérats de ces poudres nanostructurées. Citons, les forces de Van der Waals ou les interactions de London qui sont proportionnelles à l'inverse de la distance entre particules au carré (Seville et al. 2000). Donc, plus la distance interparticulaire est faible, plus forte est la cohésion entre particules pour une forme identique et un même état de surface.

Les particules élémentaires des poudres T43 et T365 présentent une surface moins lisse que celle de la silice K200. Par conséquent, la cohésion entre particules élémentaires est affaiblie par la présence de rugosité (Hakim et al. 2005; Müller et al. 2008; Yao et al. 2002).

*Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les comportements des poudres de silices séchées et de poudres stockées sous différentes conditions hygrothermiques de telle sorte à étudier leur comportement sous différentes sollicitations mécaniques : compression œdométrique, fluage et relaxation. L'objectif est de mettre en évidence l'influence de l'eau physisorbée à la surface des silices.*

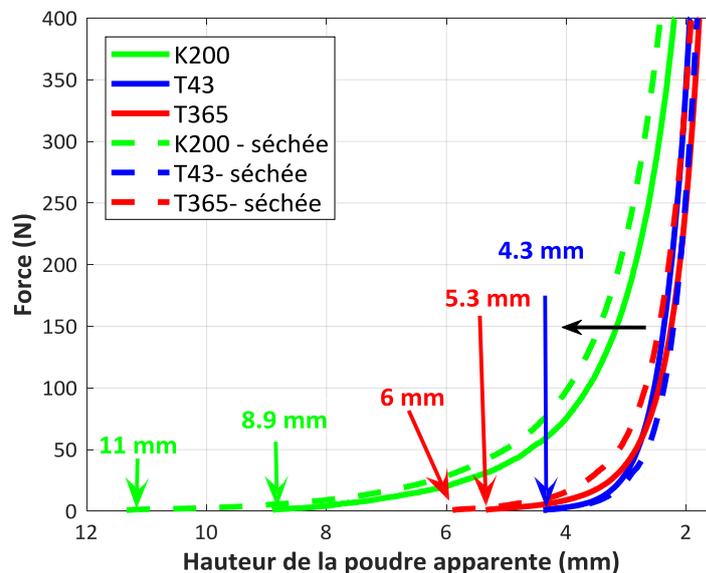
## IV.2. Influence de l'eau physisorbée sur les propriétés mécaniques

### IV.2.1. Séchage des poudres avant compaction

Ici, les essais présentés précédemment (compression œdométrique, fluage et relaxation) sont désormais réalisés sur des poudres de silices préalablement séchées à 140°C pendant 1h. Le choix de la température a pour but d'éliminer toute l'eau physisorbée à la surface sans affecter la couche d'eau chimiquement reliée à la silice (Zhuravlev 2000).

Après séchage, les silices sont brièvement refroidies 2 min dans un dessiccateur contenant du silica gel puis sont directement insérées dans la matrice de compression. Les essais étant réalisés à humidité relative et température ambiantes, il y aura forcément une reprise d'eau en cours d'essai. Toutefois, l'état d'équilibre ne sera atteint qu'après 24 h, si l'on se base sur les résultats obtenus lors des essais de reprises en eau à partir de silices séchées (§III.2.3).

Les essais de compression œdométrique sont réalisés selon le protocole exposé dans le paragraphe II.2.2. Il dure environ 2 min par pastille compactée.



**Figure IV. 7 : Phase de chargement en compression œdométrique sur des silices séchées (en pointillés) et sur des silices non séchées (trait plein), réalisés à 40%HR et 23°C. Les nombres indiqués correspondent aux hauteurs initiales des poudres dans la matrice (même masse de silice utilisée pour tous les essais)**

Les courbes force – hauteur des poudres apparentes lors de la phase de chargement en compression œdométrique sont tracées en pointillées pour les poudres séchées et en trait plein pour les poudres non séchées.

La Figure IV. 7 permet de noter que le séchage entraîne une augmentation de la hauteur initiale des poudres dans la matrice avant compaction et donc la diminution de la densité non tassée des poudres. Ainsi, la hauteur initiale évolue de 9 à 11 mm pour la poudre K200, de 5,3 à 6 mm pour la poudre T365. La silice T43 ne semble pas être affectée par le séchage (4,3 mm dans les deux cas). Sa compacité avant et après compaction est toujours la même. Les très faibles écarts observés sont inférieurs à la dispersion des trois mesures. Les silices K200 et T365, elles, se compactent un peu moins à 400 N. Les épaisseurs finales des pastilles augmentent respectivement de 2,2 mm à 2,64 mm et de 1,9 mm à 2,04 mm respectivement, soit une augmentation de 20% et 6% de l'épaisseur des compacts.

La représentation de la force appliquée en fonction de la hauteur relative des pastilles à 400N (Figure IV. 8) montre que l'ordre global des courbes est le même. La poudre de silice K200 se compacte moins facilement que les silices précipitées, même après séchage. Comme en atmosphère ambiante, la silice T43 semble se compacter plus facilement que la T365 après séchage.

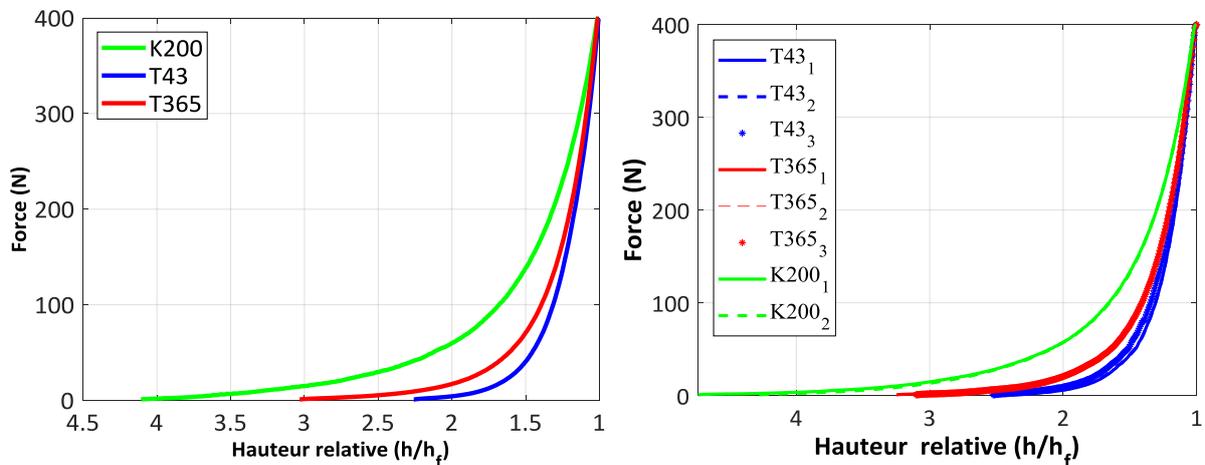
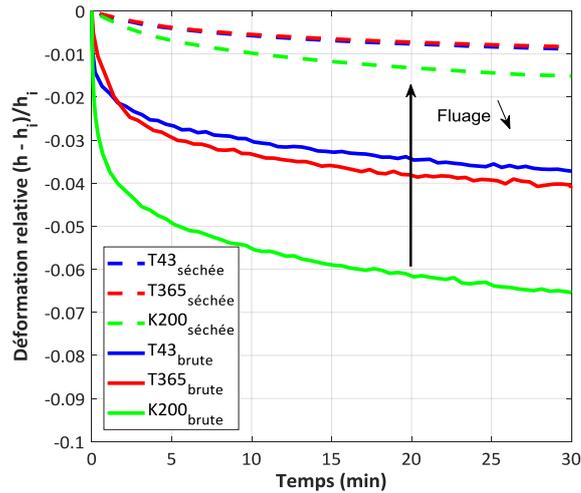


Figure IV. 8 : Courbes de chargement en compression œdométrique en relatif des silices séchées à gauche et des silices non séchées à droite

- **Essais de fluage et de relaxation de contrainte**

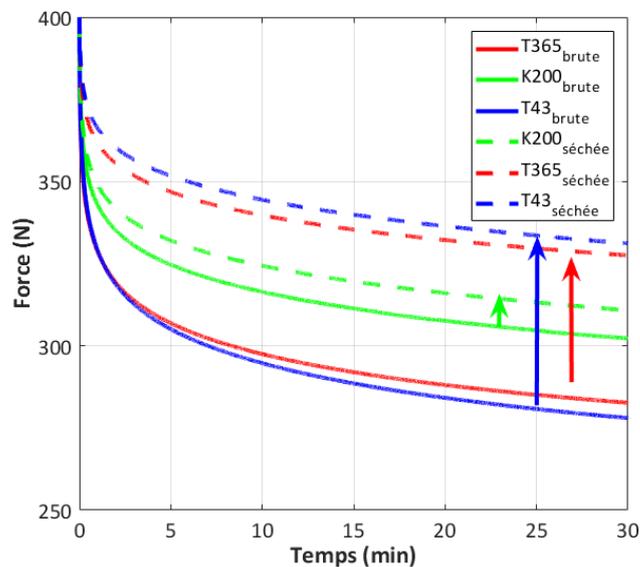
L'observation de la phase de fluage pour les compacts de poudres de silices préalablement séchées montre une importante évolution par rapport aux essais en atmosphère ambiante sur 30 min d'observation. La Figure IV. 9 met en évidence la diminution des amplitudes de fluage des compacts. On passe ainsi respectivement de 6,5% de fluage en une demi-heure pour la silice K200 non séchée à 1,5% de fluage pour une même poudre préalablement séchée.

De la même manière, la déformation de fluage des silices précipitées passe d'environ 4% à moins de 1% après une demi-heure d'essai. Donc, l'élimination de l'eau physisorbée pendant le séchage à 140°C durant 1h, réduit le fluage. Et cela, est plus apparent pour la silice K200.



**Figure IV. 9 : Comparaison du fluage des compacts de poudres de silices non séchées (en traits pleins) et séchées (en pointillés). Moyenne de 3 courbes pour chaque type de silice étudiée.**

Les essais de relaxation de contrainte sur les compacts dont les poudres ont préalablement été séchées montrent pour les trois types de pastilles une plus faible relaxation que pour les compacts mis en forme sans prétraitement thermique (Figure IV. 10). Les compacts T43 semblent être plus affectés par l'élimination de l'eau physisorbée durant le séchage. La relaxation des compacts passe ainsi d'environ 280 à 320 N pour les silices précipitées contre 300 à 310 N pour la silice pyrogénée. Les variations relatives de relaxation sont alors respectivement de 16% pour les compacts T43 et respectivement de 13 et 3% pour les pastilles T365 et K200.



**Figure IV. 10 : Comparaison des essais de relaxation des compacts de silices. Silices non séchées (en traits pleins) et séchées (en pointillés). Moyenne de 3 courbes pour chaque type de silice étudiée**

Ainsi, les résultats obtenus en compression œdométrique, en fluage et en relaxation, mettent en évidence le rôle de l'eau physisorbée à la surface des poudres sur leur comportement en compaction. L'élimination de l'eau semble ralentir et limiter le fluage ainsi que la relaxation de contrainte des compacts. Comme dans le cas des matériaux granulaires, de liants minéraux comme le plâtre, ou des

argiles, l'eau apporte une composante visqueuse au système. Elle favoriserait probablement les glissements entre agglomérats.

En effet, il se peut que l'eau physisorbée écrante les forces de Van der Waals, ce qui engendre une diminution de l'intensité des liaisons et donc favoriserait la compaction. A contrario, l'absence de molécules d'eau en surface des silices rigidifierait les compacts de silice et limiterait les réarrangements entre branchements de silices dans un volume donné (Rutter & Mainprice 1978).

*De ce fait, nous avons voulu évaluer le comportement en compaction des pastilles de silices dans des conditions hygrothermiques de plus en plus sévères (à 23°C, 45% HR et 100% HR) afin d'évaluer l'effet de l'eau physisorbée en surface.*

#### IV.2.2. Comportement en compaction des poudres stockées en ambiance humide

Avant les essais mécaniques, les poudres de silices ont été stockées dans des enceintes à humidité contrôlées. Pour cela, des piluliers en verre contenant 200 mg de poudre ont été placés dans deux types d'enceintes. L'une stabilisée à 23°C et 45% HR et la seconde à 23°C et 100% HR pendant une semaine (7 jours), en utilisant des bains de sels de carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ).

- Compression œdométrique

La Figure IV. 11 compare les courbes contrainte-densité de compacts mis en forme à partir de poudres stockées dans trois conditions hygriques différentes : à atmosphère ambiante (33%HR et 23°C), en enceintes stabilisées à 45%HR et 100% HR à 23°C.

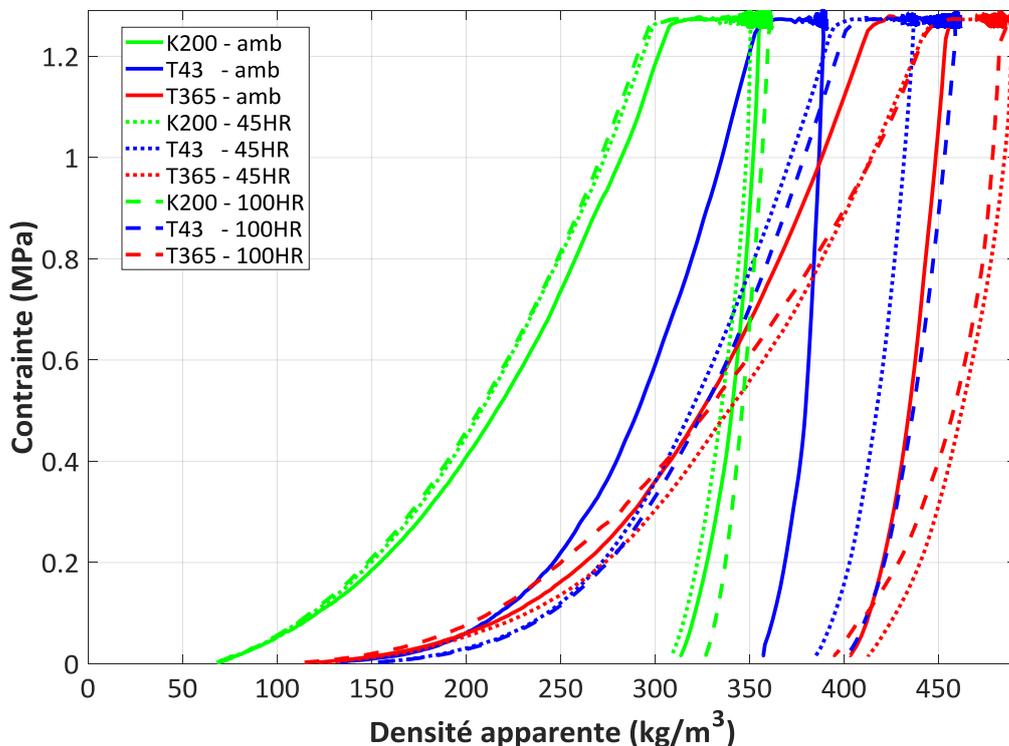


Figure IV. 11 : Courbe contrainte – densité d'un cycle charge - fluage - décharge sur des compacts de silices dont les poudres ont été stockées à 45%HR et 100% HR et 23°C et des poudres n'ayant subi aucun prétraitement (stockage à l'ambiante à environ 33%HR -23°C)

La comparaison de ces différentes courbes permet de relever deux éléments importants. Le premier étant que quelles que soient les conditions de stockage de la silice K200, le comportement en compaction n'apparaît pas significativement modifié. Les densités apparentes des pastilles en fin de compaction sont constantes entre le stockage à l'ambiante et à 45%HR. Il y a une légère évolution de +5% en densité lorsque les poudres sont préalablement stockées à 100% HR.

La Figure IV. 11 démontre par contre la sensibilité à l'ambiance de stockage des précipitées : lorsque le taux d'humidité relatif du stockage augmente, leur densité augmente. Les précipitées ont quatre fois plus de silanols en surface et donc plus de possibilités d'absorber de l'eau. L'eau adsorbée va alors favoriser la compaction des silices précipitées.

Quant à la silice T365, elle semble se compacter plus facilement lorsque l'humidité relative de l'enceinte de stockage augmente dès 45% HR – 23°C. On note ainsi une augmentation de la masse volumique des compacts de + 8% en passant de 412 kg.m<sup>-3</sup> à l'ambiante à 447 kg.m<sup>-3</sup>, à 45 et 100% HR à force maximale (avant l'étape de fluage). Toutefois, on remarque que la densité apparente des compacts de silice T365 en fin de déchargement sont proches. En effet, à 45 et 100% HR les courbes de déchargement sont plus incurvées, traduisant un comportement plus élastique de la poudre compactée. Dans ce cas, l'eau physisorbée à la surface de la silice apporte une composante élastique non négligeable. On peut penser que la saturation en eau engendre un effet ressort du fait de l'incompressibilité des molécules d'eau aux taux de compaction atteints pour la silice T365

Les isothermes d'eau présentées dans le paragraphe III.2.2 (chapitre 3), montrent l'entrée dans le domaine capillaire dès 55% d'humidité relative pour les silices précipitées contre 75% HR pour la silice pyrogénée. Ainsi, l'eau présente dans les pontages capillaires est probablement à l'origine de cette compaction facilitée des poudres. Plus les capillaires sont pleins, plus les forces de rappel entre deux grains de part et d'autre du capillaire sont élevées. Si le capillaire est plus de la moitié vide, les forces de Laplace sont faibles et donc la cohésion entre grains est moins importante (Daïan, 2013, Ragueh, 2011). Cela peut également être expliqué par le fait de la rigidification des liaisons interparticulaires en l'absence d'eau.

A partir de ces courbes, on peut extraire les modules œdométriques des compacts pour chaque condition de stockage. Le Tableau IV. 4 résume l'évolution des modules œdométriques et des densités des compacts. Ces résultats mettent en évidence que quelle que soit la nature de la silice, les valeurs des modules œdométriques n'évoluent pas significativement malgré la densification des compacts. Or, on sait que la densification d'un matériau entraîne une augmentation de sa rigidité et donc de son module œdométrique (Dawoodbhai & Rhodes 1989). Cela n'est pas observé pour tous les échantillons testés (Tableau IV. 4, une tendance inverse est même notée pour les compacts de poudre T43). On peut penser que le film d'eau s'adsorbant à la surface de la silice affaiblit la cohésion entre grains de poudres (la plus grande échelle). En parallèle, la vapeur d'eau s'installant dans les plus petits pores intra agrégats favorise la réorganisation de la silice sous charge, ce qui facilite la densification des pastilles sous une sollicitation donnée (Soulié 2005).

**Tableau IV. 4 : Evolution des modules œdométriques en compression en fonction des conditions hygrothermiques (compression à 400N, suivi d'une heure de fluage puis mesure lors du déchargement).**

Stockage	K200		T43		T365	
	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) (± 0,5%)	$E_{\text{œdo}}$ (MPa) (± 1%)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) (± 1%)	$E_{\text{œdo}}$ (MPa) (± 1%)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) (± 1%)	$E_{\text{œdo}}$ (MPa) (± 1%)
à l'ambiante	310	18,3	358	20,0	404	17,2
à 45%HR – 23°C	310	18,6	385	19,7	413	14,1
à 100%HR – 23°C	328	18,7	400	16,3	405	15,3

- Fluage

La comparaison des fluages des compacts de silices (Figure IV. 12) met en évidence des différences de comportement en fluage non seulement entre les silices précipitées et pyrogénées mais également entre les deux silices précipitées étudiées.

Comme pour les essais de compression œdométrique, les compacts de silice K200 fluent sensiblement de la même manière lorsque les poudres sont conservées dans des milieux à 23°C à 33% HR et 45% HR. Par contre, dès qu'elles sont stockées dans des atmosphères saturées en vapeur d'eau, le fluage des compacts augmente et passe à près de 14% en déformation relative.

Ce schéma se confirme pour les pastilles T43 dont le fluage augmente dès 45% HR. On passe ainsi de 6% en déformation relative après une heure de fluage à 7% à 45% HR et 23°C. Pour un stockage en enceinte saturé en eau, le fluage des compacts de silice T43 atteint 10% (Figure IV. 12).

Pour les compacts de silices T365, on observe que le fluage des compacts n'évolue pas significativement lorsque les poudres sont conservées à 33 ou à 45% HR – 23°C. Une légère augmentation du fluage pour les compacts dont les poudres ont été préalablement stockées à 100% HR est observée.

Sachant que les deux poudres de silices précipitées (T43 et T365) diffèrent par leur hydrophilie de surface (410  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  pour la poudre T43 et 560  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  pour la silice T365) et par leur organisation multiéchelles observée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), le comportement en fluage des compacts T365 peut être expliqué par une localisation différente de l'eau adsorbée pour la silice T43. En effet, les essais de granulométrie laser par voie liquide (§ III.1.2.3) de la poudre de silice T365 ont montré une polydispersité de la distribution de taille de grains. La compaction de ce système est donc facilitée. Et, les distances inter grains et/ou inter-agglomérats sont plus petites que dans le cas d'une poudre dont la distribution de taille des grains est monodisperse. Ainsi, la physisorption d'eau à la surface des silices conduit à la formation de ponts capillaires dont les angles de mouillage sont fonction de l'hydrophilie de surface et de la distance inter-grains (Soulié 2005). Plus cette distance diminue, plus l'angle de mouillage augmente et l'intensité des forces capillaires augmente.

De ce fait, la faible évolution du fluage des poudres de silice T365 compactées peut être expliquée par les faibles distances des grains de poudre engendrée par la micronisation, lors de la mise en forme de la Tixosil 365. Dès lors, on peut supposer que le système est quasiment stable pour un stockage des poudres dans des milieux faiblement humides ; et, que seule l'augmentation du volume d'eau dans les pontages capillaires pourrait favoriser les glissements entre grains en réponse à l'augmentation des intensités des forces capillaires.

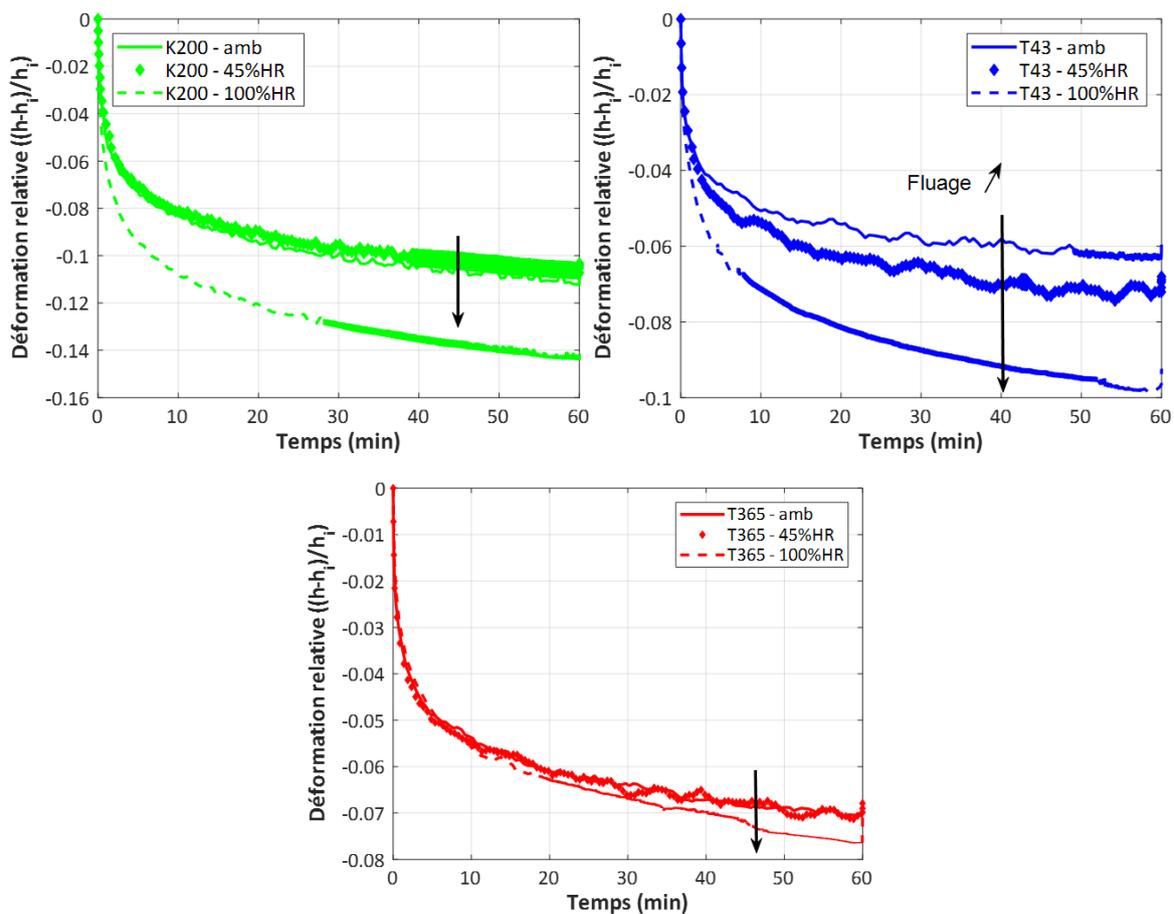


Figure IV. 12 : Fluage des compacts de silices après stockage préalable des poudres sous différentes conditions hygrothermiques (à l'ambiante à 33% HR et 23°C – à 45%HR et 100% HR à 23°C).

*Nous avons par les essais de compression œdométrique puis de fluage ou de relaxation, mis en évidence que la nature des silices, mais aussi les post-traitements telle que la micronisation, et enfin les conditions hygrométriques de stockage modifiaient le comportement mécanique. Dans cette première partie les durées de stockage sont courtes, mais il est intéressant d'étudier l'effet d'un stockage sur une durée plus longue.*

### IV.3. Impact de l'âge des silices sur les propriétés mécaniques des poudres

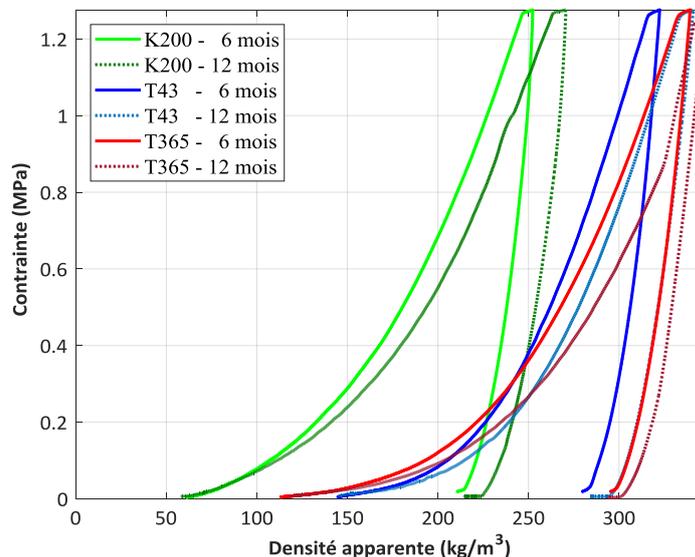
Du fait de leurs grandes surfaces spécifiques, les poudres de silices sont très sensibles à l'environnement. Dans le cas des trois poudres étudiées, les surfaces spécifiques sont comprises entre 160 et 250 m<sup>2</sup>/g. La réactivité des surfaces des poudres de silice nanométriques et l'influence sur le vieillissement a été déjà mis en avant dans des travaux de thèse (Morel 2008).

Dans cette partie, le vieillissement des poudres correspond à un vieillissement en conditions naturelles sans accélération. Les poudres de silices n'ont en aucun cas été soumises à des prétraitements en température ou en humidité relative. Nous avons souhaité **comprendre l'évolution des propriétés**

**mécaniques des poudres en fonction de leur âge.** Pour cela, trois lots de poudres de silices, stockés dans les mêmes conditions (33 – 35% HR à 23°C), ont été **caractérisés en compression œdométrique à isoforce (400 N) et en fluage à différentes échéances.**

### IV.3.1. Impact du vieillissement sur la densification sous charge

Les essais sont réalisés tous les six mois pendant deux ans. Nous présentons donc 4 courbes moyennes. Les courbes à  $t=0$ , qui correspond à la date de réception des poudres, n'ont pas été prises en compte car le protocole opératoire n'était pas encore assez robuste. Ainsi, la Figure IV. 13 compare les courbes contrainte-densité des poudres compactées à 6 et 12 mois après les dates de réception des produits. Les tendances générales observées sur la Figure IV. 13 confirment que les poudres précipitées se compactent plus facilement que la poudre pyrogénée, quelle que soit la durée de stockage de la silice utilisée. En effet, les compacités des poudres K200 restent plus faibles que celles des poudres T43 et T365. On peut noter par contre qu'il n'y a pas de changement des densités apparentes des poudres avant compaction. Par contre, les densités des compacts augmentent quelle que soit la nature de la silice, avec la durée de vieillissement des poudres.

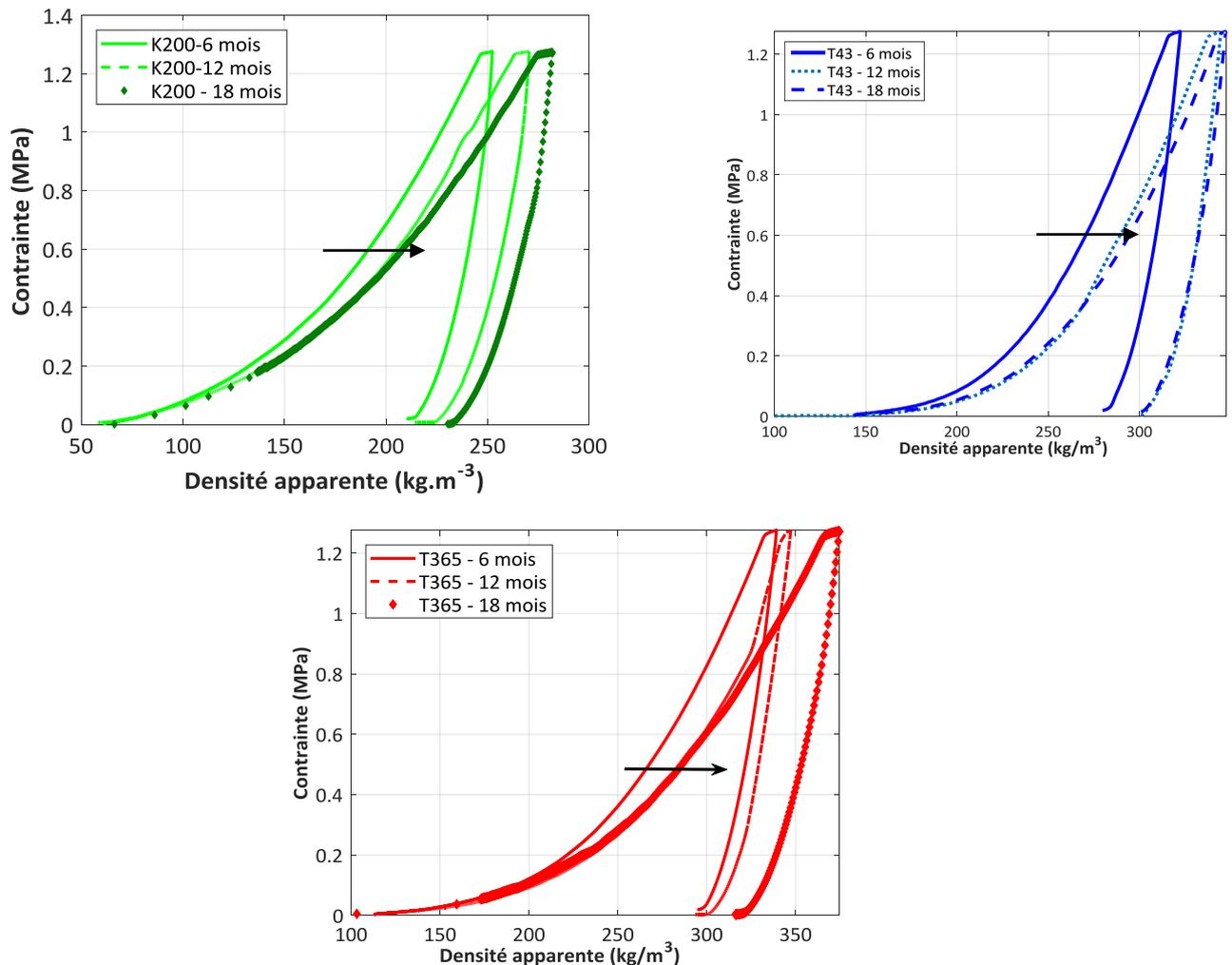


**Figure IV. 13 : Courbes contrainte-densité de silices prises à différentes dates par rapport à leur date de réception ( $t= 6$  mois en trait plein et  $t = 12$  mois en pointillés).**

Sur la Figure IV. 14 sont superposées les courbes de trois durées de stockage pour chaque type de silice. Sont retrouvés ainsi les silices âgées de 6, 12 et 18 mois. Comme précédemment, on constate que quelle que soit la nature de la silice, le vieillissement des poudres a tendance à augmenter la capacité de compaction des silices (plus grande densité et donc plus petit volume poreux après compaction). Il est à noter que les densités apparentes des poudres avant compaction n'évoluent pas significativement. Par contre, les allures des courbes de montée en charge entre le début de l'essai de compression et la force maximale exercée sur les échantillons sont modifiées. La gamme de densité est plus importante et les courbes présentent donc des pentes plus faibles. Ce comportement prouve que les objets qui se réorganisent sont différents, ou que les échelles de réorganisation sont distinctes à 6, 12 et 18 mois.

Ces résultats, confrontés aux données de la littérature sur le vieillissement des silices nanométriques (Morel 2008), laissent à penser que l'évolution de la chimie de surface des silices a un impact non

négligeable sur les courbes de compaction œdométrique. Morel a montré que le vieillissement s'accompagne d'une augmentation du nombre de fonctions OH en surface, soit d'une hydrophilisation des silices en surface. Les images de microscopie électronique mettent en évidence l'apparition de pontages entre particules et agrégats de silices (Yrieix et al. 2014). Les vieillissements accélérés réalisés à différentes températures et humidités ont montré une agglomération des particules au niveau de ces ponts de jonction. Cela a pour conséquence de favoriser l'agglomération des poudres et faciliterait donc leur compaction lors des contacts prolongés (Morel 2008; Soulié 2005).



**Figure IV. 14 : Evolution des courbes contrainte-densité des compacts de silices en fonction de l'âge des poudres à t=6 – 12 et 18 mois.**

Les modules œdométriques des compacts de silices augmentent nettement avec l'âge et la densité apparente des compacts évolue simultanément. Comme décrit précédemment, le vieillissement des poudres de silice nanostructurée est accompagné d'une augmentation de l'hydrophilie de surface (Figure IV. 15). Cela a pour conséquence de favoriser l'apparition de pontages entre particules, entre agrégats et/ou agglomérats de silices. Les travaux de Morel ont démontré la coalescence des particules élémentaires dans des conditions sévères de vieillissements thermo-hydriques mais aussi l'augmentation des modules de Young mesurés en compression (Morel 2008; Yrieix et al. 2014).

Dans le cas de nos matériaux, le calcul des modules œdométriques montre une évolution semblable à l'échelle macroscopique. En effet, le vieillissement naturel des poudres de silices s'accompagne d'une

diminution des pentes des courbes de compaction pendant la phase de chargement et d'une densification des compacts en fin d'essai. On peut expliquer ce comportement par l'évolution des propriétés de surface des silices lors du vieillissement.

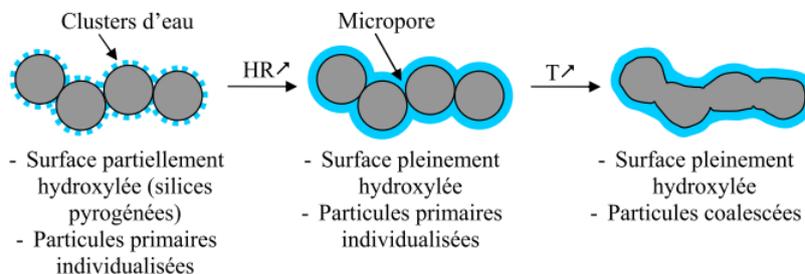
L'augmentation de l'hydrophilie de surface se traduit par une augmentation du nombre de fonctions OH à la surface des silices et de la quantité d'eau physisorbée. Il est donc probable que la diminution de la pente de chargement en compression œdométrique s'explique par la diminution de l'intensité des forces attractives interparticulaires, qui favorise les glissements entre les agglomérats.

On note que **les compacts de silice K200 restent plus rigides que ceux des silices précipitées** pour des densités apparentes plus faibles (Tableau IV.5). Dans le Tableau IV. 5, on note également la plus forte évolution du module œdométrique pour la silice T365 entre 6 et 18 mois de vieillissement. Une augmentation absolue de 25% du module œdométrique est notée pour la silice T365 contre respectivement 20 et 17% pour les poudres K200 et T43. Encore une fois, la polydispersité des tailles de grains de silice T365 (voir Chapitre III) pourrait justifier cette observation. Car la poudre étant micronisée, les contacts entre particules, agrégats et agglomérats sont favorisés. Ainsi, l'augmentation de l'hydrophilie de surface avec le vieillissement de la poudre accélère la coalescence et la rigidification du squelette de silice.

**Tableau IV. 5 : Modules œdométriques et densités apparentes après déchargement des compacts de silices en fonction du temps de vieillissement des poudres**

	K200		T43		T365	
	E (MPa)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	E (MPa)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	E (MPa)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )
<b>6 mois</b>	19 ± 2%	215 ± 1%	17,2 ± 4%	284 ± 1%	17,8 ± 4%	300 ± 1%
<b>12 mois</b>	22,1 ± 1%	224 ± 1%	19,5 ± 4%	300 ± 1%	22,3 ± 5%	300 ± 1%
<b>18 mois</b>	24,2 ± 2%	230 ± 1%	20,5 ± 3%	300 ± 1%	23,9 ± 5%	322 ± 1%

Nous retrouvons donc des similitudes de comportement des poudres de silice après stockage dans différentes conditions hygrothermiques et lorsqu'elles sont vieilles sur le long terme, dans des conditions ambiantes. Pour aller dans la compréhension de ces mécanismes, on se propose d'étudier le comportement en fluage de ces trois poudres après vieillissement.



**Figure IV. 15 : Schéma du probable vieillissement thermodynamique des silices nanométriques sous atmosphère humide (Morel 2008)**

- **Fluage des compacts de silices après vieillissement des poudres à l'ambiante**

La comparaison des fluages de ces mêmes compacts à 6, 12 et 18 mois est représentée sur la Figure IV. 16. Sur les trois graphes est notée l'évolution de la déformation relative des compacts sur un intervalle d'une demi-heure de fluage, pour chaque type de silice.

Ici, on observe une nette réduction du fluage des compacts sous une force donnée pour les trois poudres de l'étude. Le fluage diminue respectivement de 63, 70 et 73% par rapport à l'état de référence pour les silices K200, T43 et T365. A  $t = 6$  mois, on observe que le fluage est plus important pour la silice K200 (-0,08) que pour les silices précipitées (-0,05). A tout âge la tendance est identique mais les valeurs d'asymptote sont plus proches. Après 18 mois de vieillissement, la silice K200 approche d'une asymptote à -0,028 après 30 minutes alors que la silice T365 a une déformation relative qui tend vers 0,015.

On peut donc supposer que la rigidification du compact mesuré à 400 N, avec le vieillissement des poudres entraîne une plus forte résistance à la déformation. Ce résultat concorde avec les observations précédemment faites. Des essais à isodensité pourraient apporter un plus. Toutefois, il est important de rappeler qu'industriellement les poudres seront mises en forme immédiatement.

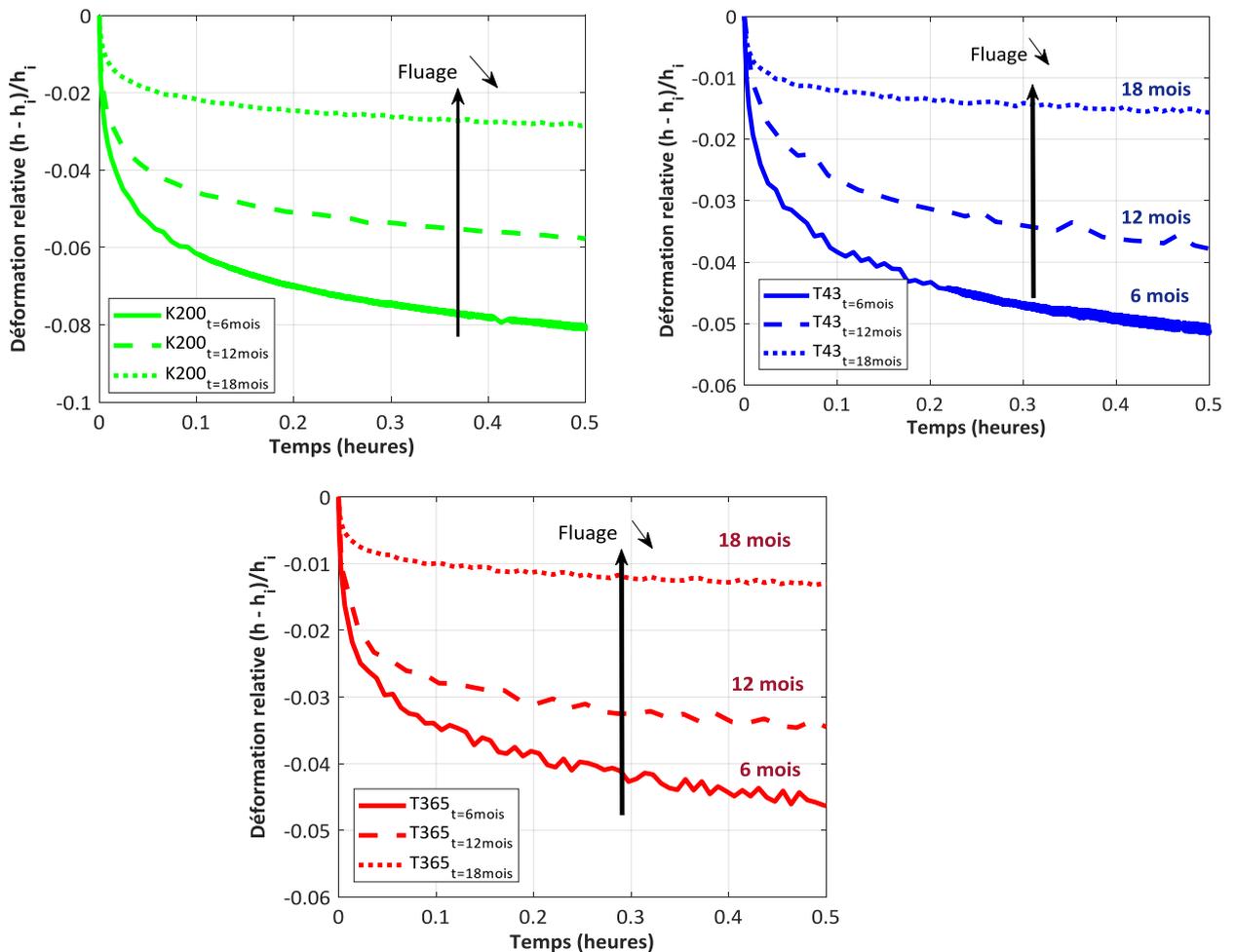


Figure IV. 16 : Fluage à isoforce des compacts mis en forme en fonction de l'âge des silices

Pour pouvoir vérifier l'effet de l'hydrophilie de surface sur la compaction œdométrique des poudres, la silice K200 a été vieillie en 24h en enceinte climatique à 90%HR et 70°C, de telle sorte à ne pas changer la structure de la silice mais uniquement son hydrophilie de surface (voir chapitre VI, § VI.2.1.1). Il a été plus simple d'envisager une hydrophilisation de la silice pyrogénée plutôt qu'une hydrophobisation des silices précipitées, car il aurait alors fallu faire un traitement bien plus complexe.

Ainsi, l'objectif des résultats qui suivent est d'étudier le rôle de la chimie de surface sans modifier ni les tailles de particules, ni les tailles d'agrégats ni celles des agglomérats.

### IV.3.2. Hydrophilisation de la silice K200

L'hydrophilisation de la poudre de silice K200 consiste à la soumettre à un vieillissement accéléré en enceinte climatique à 90% HR et 70°C pendant 24h.

Les isothermes d'eau réalisées sur ces poudres avant et après conditionnement ont montré une augmentation de l'hydrophilie des silices (Figure IV. 17). Cela consiste en une augmentation de l'affinité des silices à l'eau, soit à un accroissement du nombre de silanols en surface (Yrieix et al. 2014; Morel 2008). D'ailleurs, la première conséquence de ce phénomène est l'entrée plus rapide des poudres K200 vieilles dans le domaine capillaire. Les flèches sur la Figure IV. 17 mettent en évidence la borne inférieure du domaine capillaire dès 60% de pression partielle d'eau contre 70% pour une silice non traitée.

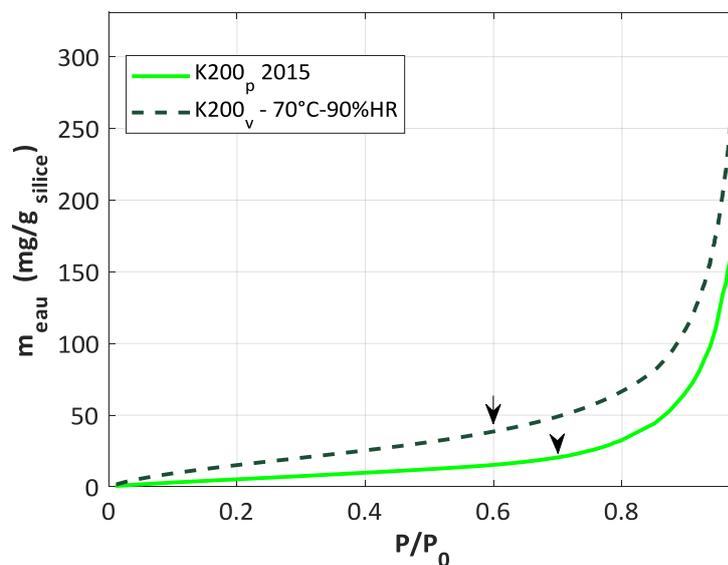


Figure IV. 17 : Isotherme d'eau obtenue pour des silices K200 vieilles en enceinte climatique à 70°C et 90%HR pendant 24h (en pointillés) et des silices K200 non traitées (en trait plein).

Les isothermes d'azote analysés via la méthode BET permettent de déterminer des surfaces spécifiques de 173 m<sup>2</sup>/g pour la poudre K200 vieillie à 90% HR et 70°C contre 187 m<sup>2</sup>/g pour la silice non traitée. L'incertitude de ces mesures est de 10% environ. Compte tenu des incertitudes, on ne peut relever de variation de surface spécifique.

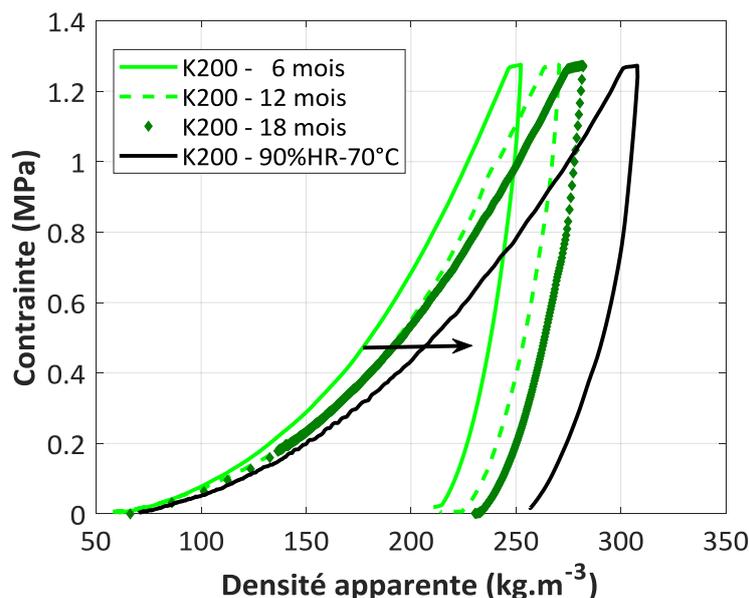
La Figure IV. 18 regroupe l'ensemble des courbes contrainte-densité mesurées sur des silices K200 vieilles à 70°C-90% HR et les mêmes poudres non traitées mais compactées à différentes durées de stockage en atmosphère ambiante. Le vieillissement accéléré, courbe noire continue, entraîne une

augmentation de la compacité des poudres K200. La pente lors de la montée en charge diminue, ce qui montre qu'une silice pyrogénée vieillie sévèrement se compacte plus et mieux. On note également une augmentation de sa masse volumique apparente à charge maximale qui atteint les  $300 \text{ kg.m}^{-3}$ , ordre de grandeur typique d'une silice précipitée (Figure IV. 18).

Il semblerait donc que le vieillissement en enceinte climatique engendre une augmentation de la compacité de la silice pyrogénée avant et après compaction. En effet, la masse volumique apparente de la silice K200 vieillie à  $70^\circ\text{C}$  et 90% HR est de  $70 \text{ kg.m}^{-3}$  contre  $60 \text{ kg.m}^{-3}$  pour une silice non traitée. En fin de décharge, les densités apparentes des compacts passent de  $210 \text{ kg.m}^{-3}$  pour une silice non traitée à  $257 \text{ kg.m}^{-3}$  pour une silice vieillie. **Donc, l'hydrophilisation de la silice K200 accélère la compaction des poudres et la densification des compacts finaux. Cela nous éloigne donc du cahier des charges souhaité pour une silice de PIV.**

Ce résultat concorde parfaitement avec les résultats obtenus lors du vieillissement des poudres (§ IV.3.1) ainsi que lors du stockage des silices à différentes humidités croissantes (§ IV.2.2).

Par conséquent, ces résultats montrent que l'eau physisorbée à la surface des silices réduit les forces de frottements des grains de poudres lors de la compaction. Ainsi, les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques **sont minimisées au profit des forces capillaires** qui rapprochent les grains/agglomérats de poudres et améliorent les glissements (Soulié 2005). En effet, l'adsorption de film d'eau à la surface de poudres fines est connue pour réduire les tensions interfaciales et les énergies de surfaces (Dawoodbhai & Rhodes 1989).



**Figure IV. 18 : Superposition des courbes contrainte-densité des silices K200 compactées à différents âges (en vert) et de silices K200 vieillies en enceinte à 90% HR et 70°C (en noir).**

Le calcul des modules œdométriques en début de décharge montre des valeurs supérieures pour la silice vieillie à 90%HR et  $70^\circ\text{C}$ . En effet, on relève un module œdométrique de  $28 \pm 0,8\%$  MPa contre 24,2 MPa pour les compacts de silice K200 non traitée et âgées de 18 mois (Tableau IV. 5).

La Figure IV. 19 illustre une modification forte du comportement au compactage de la poudre K200 après vieillissement accéléré (courbe noire). A 400 N et lors de la décharge, le comportement de la silice pyrogénée vieillie et des silices précipitées sont très proches. On observe également que les hauteurs initiales des poudres dans la matrice avant compaction sont plus faibles pour les silices

vieillies à 90% HR et 70°C. Par conséquent, dans le cas des silices nanostructurées et pour une gamme de contrainte allant de 0 à 1,2 MPa, il est possible que les forces entre les particules soient écartées.

Potentiellement, l'augmentation du volume d'eau physisorbée à la surface des silices, suite à l'augmentation de leur hydrophilie favorisent les glissements entre les agglomérats de silice.

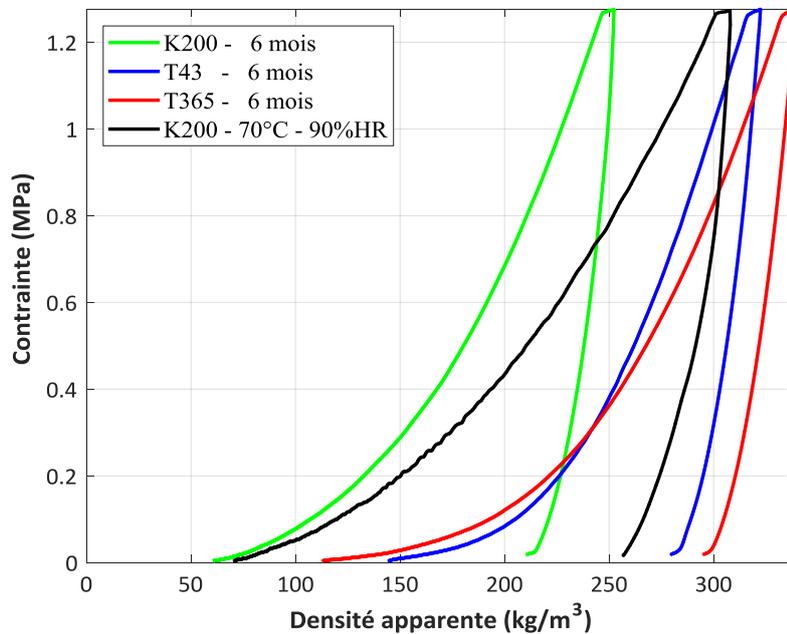


Figure IV. 19 : Effet de l'hydrophilisation des poudres de silice K200 sur la compaction œdométrique.

**Au final, la chimie de surface joue un rôle très important dans la compaction des poudres de silices nanométriques.** Il reste à analyser la structure des poudres et des compacts en SAXS pour savoir si l'augmentation du nombre de fonctions OH à la surface c'est fait avec ou sans modifications structurales à l'échelle de l'agglomérat, de l'agrégat ou de la particule élémentaire. Cette étude est proposée dans le Chapitre VI portant sur caractérisation de la structure des compacts en SAXS.

Les résultats des essais mécaniques ont montré **des différences de comportement mécaniques marquées selon la nature des silices, pyrogénées et précipitées.** Ces silices se distinguent par leurs caractéristiques microstructurales spécifiques, telles leur chimie de surface, leur granulométrie à l'échelle du grain mais aussi leur **organisation structurale mésoscopique.** Aussi nous avons souhaité évaluer l'impact de différents paramètres afin de comprendre leur rôle dans les mécanismes de compaction des poudres.

*Nous nous sommes en particulier fortement intéressés à l'impact de la granulométrie des poudres sur la compaction œdométrique. Pour cela, ont été développées des poudres chez Solvay nommées T43s et T365B. Elles proviennent respectivement des silices précipitées T43 et T365 mais leurs distributions de tailles de grains ont été modifiées. De plus, sachant que le pH des suspensions de silice est déterminant dans l'arrangement des agrégats (linéaire, ramifié ou volumique), nous évaluerons deux produits notés A1 et B2 pour déterminer l'impact du pH des suspensions sur la compaction des silices pulvérulentes.*

## IV.4. Tests de silices modifiées

### IV.4.1. Impact du pH des suspensions de silices sur la compaction

Les résultats précédents ayant montré une évolution des comportements en compaction de la poudre pyrogénée après hydrophilisation des surfaces, nous avons souhaité vérifier l'impact du pH des suspensions de silices précipitées sur leur compaction. Ces silices ont été fournies par la compagnie Solvay.

C'est ainsi un moyen de mettre en avant les propriétés des surfaces des silices. En effet, les pH des suspensions sont un indicateur de la répartition des charges à la surface des silices. Dans cette optique, nous avons comparé deux silices précipitées notées A1 et B2 dont les surfaces spécifiques sont identiques (160 m<sup>2</sup>/g) mais dont les chimies de surface varient. Dans le cas de la silice A1, sa dispersion dans l'eau donne un pH de suspension standard de l'ordre de 7 (neutre). Il est appelé standard car généralement étant le pH des suspensions de la plupart des silices précipitées (Stöber et al. 1968b; Moro 2013; Lepage et al. 1997). Quant à la silice B2, elle a été synthétisée de telle sorte à ce que le pH des suspensions soit égal à 5 (Tableau IV. 6), dans les conditions de la norme ISO 787/2 (suspensions obtenues par dissolution de 5 g de silice dans un volume de 95 mL d'eau déminéralisée).

Tableau IV. 6 : pH des suspensions des poudres de silices

	K200	T43	T365	A1	B2
<b>pH (5 g/95 g en suspension aqueuse)</b> Méthode ISO 787/2	3,7 - 4,7	7	6,5	7	5
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	200 ± 25	250	160	160	160

Il convient de noter que plus le pH d'une suspension agrégée de silice est élevé, plus le nombre de silanols à sa surface augmente. En effet, le pH d'une suspension dépend de la facilité d'un proton à migrer au contact d'une molécule d'eau. Ainsi, le pH diminue lorsque le nombre de protons (H<sup>+</sup>) libérés dans la solution après dispersion de la silice dans le solvant augmente (Bergna. & Roberts 2006). Ces protons sont d'autant plus acides lorsqu'ils sont liés à des siloxanes de type Si-O-Si ou à des molécules chargées négativement de type Si-O<sup>-</sup>. Ces deux dernières formes sont généralement stabilisées par la présence de contre ions (Na<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> ...) (Figure IV. 20).

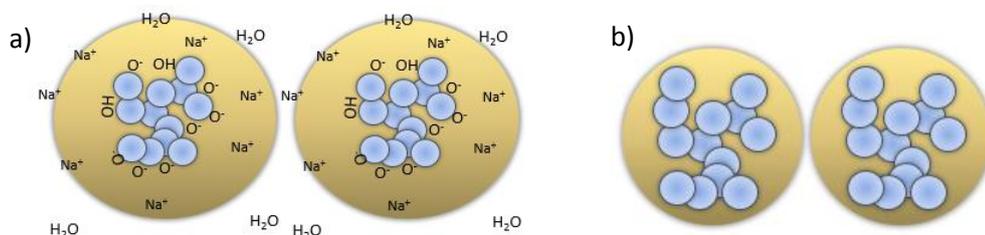
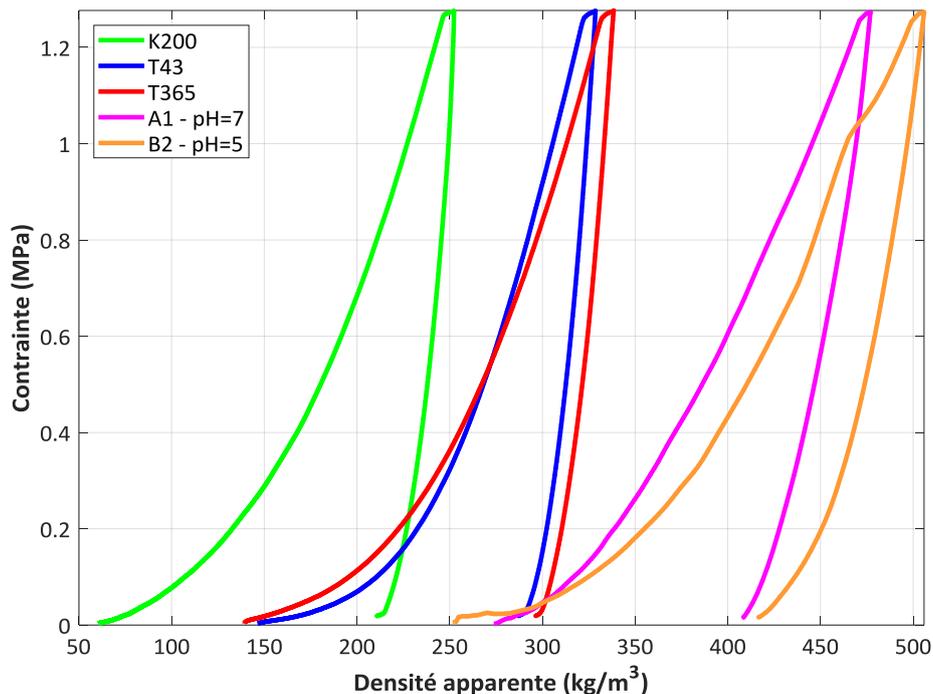


Figure IV. 20 : Schématisation des interactions possibles dans les suspensions de silices agrégées a) suspension A1 à pH = 7 et, b) la suspension B2 à pH = 5. Plus la surface des silices est riche en siloxanes (A1), plus le nuage de répulsion électrostatique dans le solvant augmente.

Ainsi, les essais de compression œdométrique des silices précipitées A1 et B2 mettent en évidence une densification différente en fonction de la contrainte appliquée (Figure IV. 21). La comparaison des courbes A1 et B2 montre que pour une même surface spécifique, plus le pH des suspensions agrégées diminue plus la compaction est facilitée. Cela peut s'expliquer par une densification des agglomérats plus importante lorsque les suspensions de silice sont acides. L'absence de contre ions de stabilisation réduit le nuage électronique autour de agrégats et donc les répulsions électrostatiques entre eux. Par conséquent, il y a plus de chance de collision entre agrégats et agglomérats. C'est ainsi, que la croissance des agglomérats est facilitée et leur compacité plus importante à l'échelle macroscopique sous une contrainte appliquée (Stöber et al. 1968b; Colic et al. 1997; Bergna. & Roberts 2006).

Les silices T365 et A1 possèdent la même surface spécifique et un pH de suspension identique et élevé (Tableau IV. 6.). Il est intéressant de comparer leurs courbes de compaction. La Figure IV. 21 démontre que la masse volumique initiale est cinq fois plus élevée pour A1 et son compactage est d'amplitude avoisine  $+200\text{kg/m}^3$  par rapport à la silice T365. Le pH, pour cette surface spécifique et cette morphologie de particule ne peut pas être un élément majeur pour améliorer le comportement mécanique des précipitées et le ramener dans le domaine des pyrogénées.



**Figure IV. 21 : Courbes contrainte-densité pour des silices précipitées A1 et B2 présentant des pH de suspensions différents (pH = 7 pour la silice A1 et pH = 5 pour la silice B2) lors d'une compaction à 400 N en comparaison avec les trois silices K200, T43 et T365.**

*De nombreux paramètres influent sur le compactage d'une silice, sa nature, son hydrophilie, son pH, mais aucun ne semble de nature à améliorer le comportement de nos silices précipitées. De plus, il est impossible de les faire varier un à un. En mécanique, les effets de taille sont documentés, nous avons donc voulu caractériser l'effet des tailles de grains de silices sur la compaction œdométrique.*

#### IV.4.2. Impact des tailles de grain sur la compaction des poudres

Le grain de poudre de silice est considéré dans ce manuscrit comme étant la 4<sup>ème</sup> échelle d'organisation des poudres étudiées.

L'influence des tailles de grains de silices sur le comportement en compaction a été rendue possible par la synthèse de nouveaux produits via la société Solvay, qui nous a fourni deux poudres de silices précipitées provenant de la même chaîne de synthèse que les poudres T43 et T365 respectivement. Ces deux nouvelles silices ont été nommées **T43s** pour la silice issue de la même chaîne de synthèse que la poudre T43 mais dont les tailles de grains ont été affinées par micronisation. La silice T365B provient, elle, de la même chaîne de synthèse que la poudre T365 qui est broyée en fin de mise en forme. La Figure IV. 22 regroupe les résultats de granulométrie laser par voie liquide effectués sur des lots de poudres T43, T43s, T365 et T365B. Elle confirme bien l'évolution de la distribution des tailles de grains de silices.

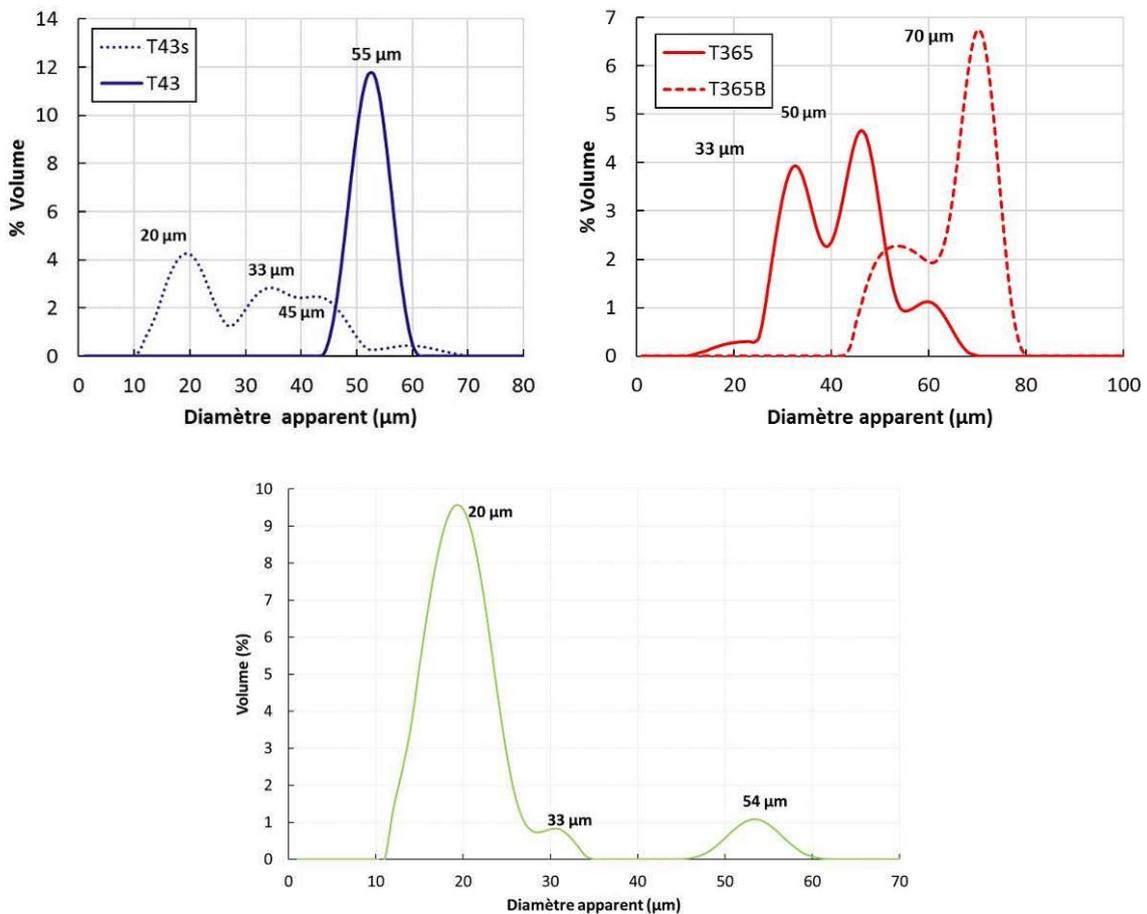


Figure IV. 22 : Granulométrie laser des poudres T43 vs T43s et T365 vs T365B et K200 par voie liquide (eau comme solvant)

La Figure IV. 22 montre une dispersion quasi monomodale de tailles de grains centrée sur 55 µm pour la poudre T43 et une polydispersité de la poudre T43s, qui a subi une étape de micronisation. Les tailles caractéristiques relevées pour les silices T43s sont inférieures à celle de la silice T43, avec trois pics centrés à 20, 33 et 45 µm.

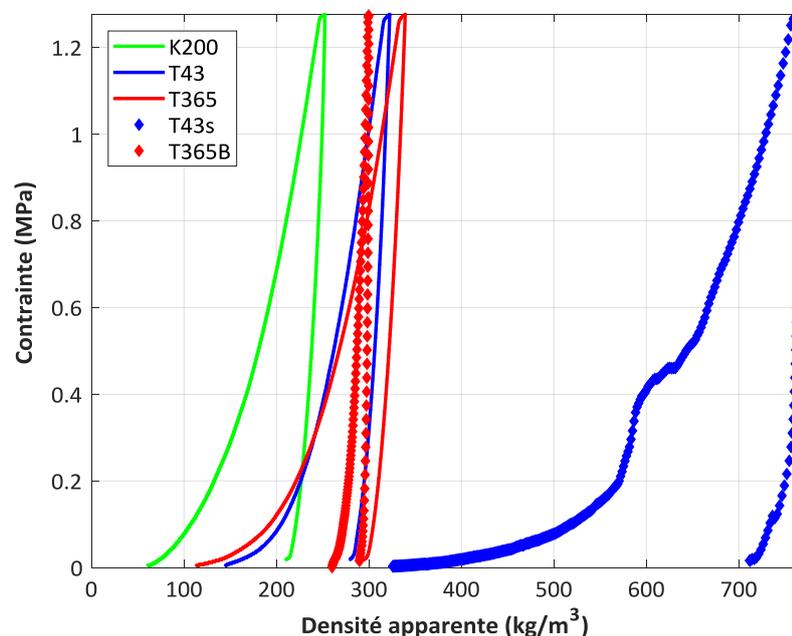
De la même manière, pour la paire de silices T365 et T365B, le traitement appliqué pour la mise en forme des poudres minimise la polydispersité des tailles de grains de la poudre T365B. Ainsi, on

observe deux pics à 55 et 70  $\mu\text{m}$  tandis que la poudre T365, micronisée, montre une polydispersité avec trois pics principaux centrés autour de 33, 50 et 60  $\mu\text{m}$ .

Les silices K200 présentent également une polydispersité en taille. On observe 3 tailles de grains apparentes pour la silice pyrogénée. (20, 33 et 54  $\mu\text{m}$ . Selon les résultats obtenus précédemment, on remarque que la taille des grains n'est pas directement reliée au comportement des poudres en compression œdométrique, fluage ou relaxation de contrainte (figure IV.2, IV.3, IV.4).

Les courbes de compression œdométriques regroupées sur la Figure IV. 23 confirment que la taille des grains à grande échelle n'a pas d'impact sur la compaction des poudres. On observe ainsi que :

- La micronisation de la poudre T43 (T43s) entraîne une nette densification de la silice à l'échelle de la poudre et du compact (faible hauteur initiale de poudre dans la matrice avant application de la force et après essai, se traduisant par des densités nettement plus importantes que les autres silices testées). Contrairement à la silice T43, l'aire sous la courbe est plus grande pour la poudre T43s. Cela concorde avec une déformation plastique plus importante pour la silice T43s. Ainsi, il semblerait que la micronisation de la silice T43 entraînant la polydispersité de la dispersion des tailles de grains de poudres favorisant alors la cohésion entre grains. Cela a donc pour conséquence d'augmenter la compacité des poudres et des compacts.
- La silice T365B, dont la granulométrie présente des tailles apparentes de grains supérieures à celles de la silice T365 ne se compacte pas car la cohésion n'est pas obtenue. L'aspect de la courbe ressemble à celle obtenue lors de la compression de sphères dures non déformables. Ici, la Figure IV. 24 montre l'absence de cohésion des grains de poudre T365B. Plus la taille des grains augmente, plus les forces de Van der Waals (Castellanos & Quevedo 2005; Leturia & Saleh 2016; Müller et al. 2008; Sun et al. 2013).



**Figure IV. 23 : Effet des tailles de grains sur la compression œdométrique des poudres. L'apparition d'une bosse sur la courbe T43s provient de la pénétration du piston à l'intérieur de l'anneau en aluminium (qui permet le maintien des pastilles) durant l'essai de compression œdométrique.**



Figure IV. 24 : Poudre T365B non cohésive après un essai de compression œdométrique et photographie MET d'un grain de silice T365B d'environ 10 µm

#### IV.5. Conclusion du chapitre IV

L'étude des propriétés mécaniques des poudres de silices nanostructurées a permis de mettre en place **des protocoles fiables garantissant une bonne répétabilité et reproductibilité de essais de compression œdométrique, de fluage et de relaxation**. Ces différents essais caractérisent finement les propriétés mécaniques des silices précipitées et pyrogénées étudiées.

L'étude menée dans ce chapitre montre **la plus forte rigidité des silices pyrogénées** par rapports aux silices précipitées. **Quelles que soient les densités** de mise en forme visées, la poudre de silice K200 présente un module œdométrique plus élevé et une plus forte résistance à la compaction et à la relaxation. Sa faible compacité lui permet de favoriser la réorganisation du système sous une déformation donnée. D'où, les différences en relaxation observées entre la silice K200 et le couple de silices T43/T365.

Les essais mécaniques effectués sur des poudres stockées dans différentes conditions d'humidité relative ainsi que le vieillissement accéléré de la silice K200 ont montré l'importance de la chimie de surface des poudres. Plus le nombre de fonctions OH en surface augmente, plus le volume d'eau physisorbée s'accroît. L'eau apporte ainsi une composante visqueuse aux silices, qui facilite leur compaction.

Nous avons également montré que **la granulométrie des poudres reste importante pour la cohésion des silices**. Plus la taille des grains augmente, moins bonne est leur cohésion. De plus, les tests réalisés sur les différentes silices fournies par Solvay (T43s et T365B) n'ont pas permis de réduire la compacité des poudres de silices précipitées. Au contraire, ces produits exposent des densités plus élevées qui ne sont pas intéressantes dans le cadre de la problématique des PIV. En effet, l'objectif pour optimiser les PIV est de limiter la compaction des poudres tout en gardant une bonne rigidité des panneaux en flexion, compaction et fluage entre autres.

Il aurait donc été intéressant de tester des poudres de silices précipitées hydrophobées pour vérifier si la chimie de surface est le facteur majeur dans la compression de ces poudres nanométriques.

*Dans le prochain chapitre, nous traiterons les propriétés mécaniques locales des compacts par indentation sphérique et par essais de flexion biaxiale. Ces méthodes de caractérisation permettent d'avoir un aperçu des propriétés globales de silices compactées. L'analyse de la structure multiéchelles des poudres et des compacts de silices en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sera présentée dans le Chapitre VI. Cela nous permettra de comprendre la relation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des poudres.*

## **V. Etude des propriétés mécaniques des compacts en indentation et en flexion biaxiale**

## Introduction

Les essais de compression œdométrique permettent l'étude des propriétés mécaniques des poudres de silices nanostructurées, mais aussi la mise en forme de compacts. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation des propriétés mécaniques de ces compacts de par deux techniques complémentaires : l'indentation sphérique et la flexion biaxiale. La première méthode consiste à appliquer une force à la surface du matériau via une pointe sphérique. La seconde, consiste en une sollicitation des compacts avec une composante de traction.

L'utilisation de l'indentation sphérique est généralement adaptée pour la détermination des propriétés mécaniques (notamment la dureté et le module d'élasticité) à une échelle locale, en s'adaptant à différentes géométries d'échantillons. L'utilisation de cette technique pour les compacts de silices de 20 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur doit permettre de solliciter le matériau à l'échelle d'un volume représentatif de la microstructure (volume élémentaire représentatif – VER). La très forte porosité de nos compacts de silice (90%) implique par contre une mise au point spécifique de la technique utilisée pour extraire les divers paramètres recherchés.

La première partie du chapitre justifie le choix de l'utilisation de sphères à la place d'autres pointes telles que les pointes Berkovich ou Vickers, très utilisées pour la caractérisation des matériaux en indentation instrumentée. Puis, les résultats expérimentaux obtenus en nano et micro indentation sphériques pour les trois types de silices étudiés sont présentés.

En dernier, seront présentés des essais de flexion biaxiale pour comparer la résistance à la contrainte ainsi que les modes de rupture des compacts des trois silices étudiées.

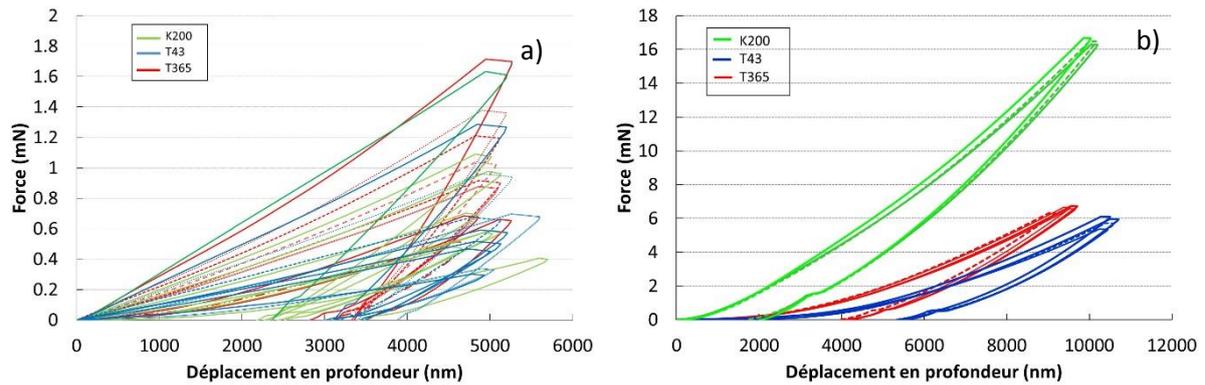
### V.1. Essai de nanoindentation sur les compacts de silices

#### V.1.1. Choix de l'indentation sphérique pour les compacts de silice

La Figure V. 1 compare des résultats d'indentation sphérique obtenus en utilisant deux sphères différentes lors des essais : une pointe sphérique de diamètre 2 mm et une pointe Berkovich. Les résultats exposés dans la Figure V. 1 illustrent clairement les différences entre ces deux pointes. Les essais d'indentation avec la pointe Berkovich (Figure V. 1a) présentent une très mauvaise répétabilité des essais quel que soit la nature du compact de silice indenté. Les essais avec la pointe sphérique montrent une meilleure répétabilité. Cette différence provient de l'aire de contact de la sphère à la surface et ainsi du volume testé, relativement plus important pour la sphère.

De plus, les contraintes générées par les pointes sphériques sont localement moins élevées que celles impliquées par des pointes Berkovich. Donc, il y a moins de risque d'endommager les compacts par densification locale et fissuration des matériaux testés (Chapitre II, § II.3.1). D'ailleurs, plusieurs essais expérimentaux ont été développés pour la caractérisation de matériaux jusqu'à 70% poreux.

Suite à ces résultats, nos travaux se baseront purement sur l'indentation sphérique pour caractériser les propriétés macroscopiques des compacts de silices.



**Figure V. 1 : Comparaison des reproductibilités des essais d'indentation en utilisant une pointe Berkovich (a) et pointe sphérique de 2 mm de diamètre (b) sur les compacts de silices.**

Il existe plusieurs diamètres de sphères d'indentation. Dans cette étude, nous avons testé plusieurs diamètres de sphère : 2 mm, 0,6 mm et 0,05 mm. L'objectif étant de comparer si la reproductibilité des résultats est toujours correcte. Or, les compacts de silice sont près de 90% poreux. Les tailles des macropores peuvent atteindre jusqu'à 200 nm de diamètre. De ce fait, l'utilisation de petits diamètres de sphère d'indentation est critique pour la reproductibilité des essais. Les risques que la pointe pénètre à l'intérieur d'un pore sont donc importants et les essais non représentatifs de la zone testée. Donc, pour limiter ce phénomène, nous avons choisi de travailler avec deux diamètres de sphère :

- Une sphère en saphir de 600  $\mu\text{m}$  de diamètre, avec un module d'Young de 345 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3 (données du fabricant). Dans la suite du manuscrit, elle est appelée D600. Le rayon sphérique donné par le constructeur de 300  $\mu\text{m}$  ne prend pas en compte les variations locales du rayon pour des faibles profondeurs de contact. Une mesure précise du rayon de la sphère a été réalisée par microscopie confocale KH-77000 (Hirox, Europe). Le diamètre précis de cette sphère est de 728  $\mu\text{m}$ . La méthode de mesure est décrite dans les travaux de thèse de Déborah Staub sur l'indentation des alumines poreuses à 70% (Staub et al. 2016). A titre indicatif, pour une profondeur de pénétration de 5  $\mu\text{m}$ , le rayon de contact  $a$  entre la sphère et la surface du matériau est de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$  (Figure II.7).
- Une sphère en rubis de diamètre nominal de 2000  $\mu\text{m}$ , avec un module d'Young de 440 GPa et un coefficient de Poisson de 0,34 (données du fabricant). Elle sera appelée D2000 dans la suite du texte. Son diamètre réel mesuré par microscopie confocale est de 2486  $\mu\text{m}$ . Citons que pour une profondeur de contact de 5  $\mu\text{m}$ , le rayon de contact  $a$  est de l'ordre de 110  $\mu\text{m}$ .

Une autre condition à prendre en compte dans la réalisation des essais d'indentation concerne la profondeur de pénétration maximale lors d'un essai. Celle-ci ne doit pas dépasser pas 10% de l'épaisseur totale de la pastille. Au-delà de cette valeur, les déformations et la force enregistrée par le capteur ne correspondent plus uniquement à la réponse du matériau mais à une combinaison de celle du matériau et de son support (Swain & Hagan 1976; Lawn 1998). Ainsi, les épaisseurs des pastilles testées étant d'environ  $3 \pm 0,3$  mm de diamètre, la profondeur de pénétration maximale autorisée pour ces essais est de 300  $\mu\text{m}$ .

### V.1.2. Détermination du point de contact « S » en nanoindentation

La détermination du point de contact de la sphère d'indentation à la surface du matériau est très importante car elle conditionne la valeur de la profondeur de pénétration de la pointe et donc de l'aire de contact, qui est ensuite utilisée pour déterminer la dureté et le module d'Young (Chapitre 2, §II.3).

Pour des céramiques denses, le point de contact « S » est facilement repéré par le nanoindenteur par une modification brutale de la raideur de contact (Lawn 1998; Castellanos & Quevedo 2005; Li & Bhushan 2002). Dans le cas des silices compactées de cette étude, la détection du point de contact est plus complexe. Sachant que les densités visées sont proches de  $200 \text{ kg/m}^3$ , la fraction volumique solide des compacts est de l'ordre de 10%. Ne contenant pas de liants ou des fibres de renforcements, les compacts mis en forme se maintiennent que par les seules forces de cohésion présentes entre les grains de poudre (Chapitre I, § I.3). Par conséquent, les compacts sont peu rigides et peu durs. Pour faciliter la manipulation des échantillons après compression œdométrique, ceux-ci sont maintenus verticalement dans l'anneau métallique utilisé lors de la compaction (Figure V. 2).

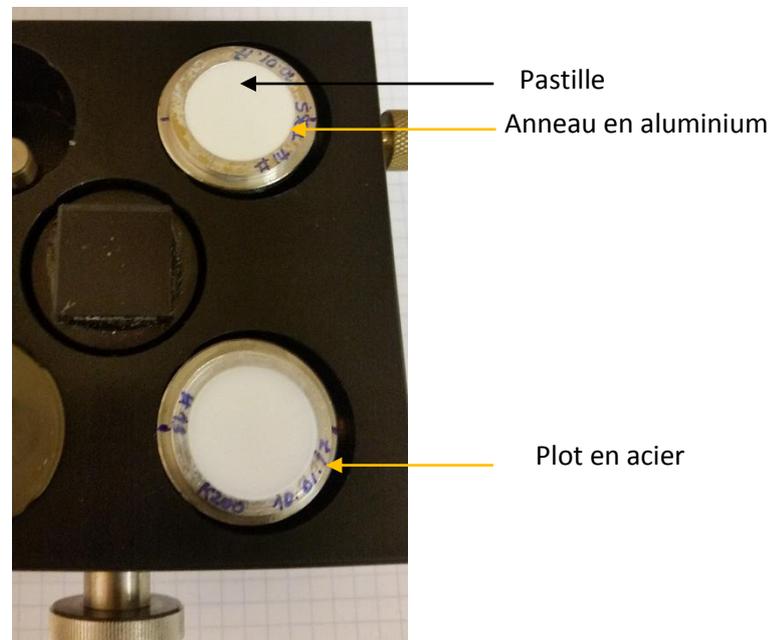


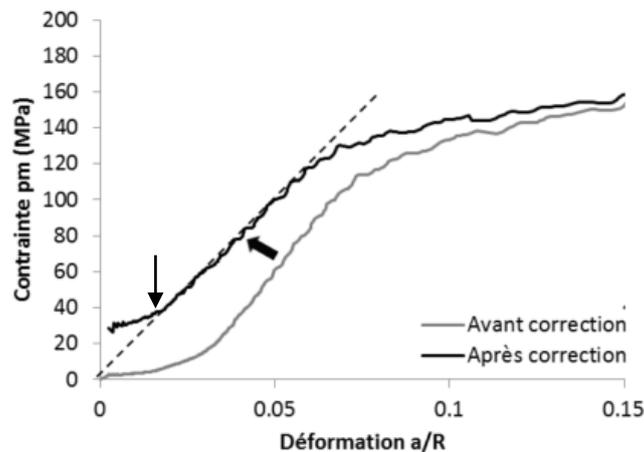
Figure V. 2 : Montage des pastilles pour la nanoindentation sphérique.

En mode CSM (mesure continue de la raideur lors de l'essai), la raideur de contact  $S$  varie brusquement lors du contact initial. Le point de contact peut être défini comme le point où la raideur atteint une valeur donnée (250 N/m par exemple). Cette méthode est largement utilisée dans la communauté d'indentation (Levental et al. 2010; Deuschle et al. 2007) et est adoptée par défaut dans le logiciel NanoSuite utilisé dans cette étude. Par rapport aux pointes Vickers ou Berkovich, la mise en contact d'une sphère avec la surface du matériau est plus progressive. Plusieurs méthodes ont été développées pour faire face à cette problématique. Citons Basu et al, qui définissent le point de contact de telle sorte à ce que la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation donne un module d'Young égal à celui mesuré en indentation Berkovich ou Moseson et al qui définissent le point de contact en considérant une relation linéaire entre la raideur mesurée et le rayon de contact une fois le contact établi (Flamant et al. 2016).

C'est en reprenant la méthode utilisée par Staub et al pour la détermination du point de contact sur les extrudés d'alumine poreuses que nous avons fixé le point  $S$  sur nos compacts (Staub et al. 2016).

Ici, nous avons travaillé de manière itérative en se basant sur les courbes contrainte – déformation et en supposant que la partie linéaire de cette courbe correspond à la partie élastique du chargement et doit passer par l’origine (Lawn 1998). Ainsi, cette méthode s’est avérée équivalente à celle de Moseson et al. Le point de contact est décalé jusqu’à ce que la partie linéaire passe par l’origine (Figure V. 3). La translation des courbes expérimentales permet alors d’extraire les paramètres mécaniques associés à l’essai et de comparer les compacts de silices étudiés.

Il est à noter que la rugosité du matériau est critique pour la détermination du point de contact. Pour optimiser les surfaces, les compacts ont été soumis à une étape de relaxation d’une heure après le chargement en compression œdométrique. Toutefois, les rugosités de surfaces obtenues ne sont pas assez faibles pour limiter la correction des courbes contrainte déformation d’indentation.



**Figure V. 3 : Courbe contrainte déformation d’indentation d’un échantillon d’alumine pour la détermination du point de contact S selon les travaux de thèse de Déborah Staub (2016).**

Pour pallier à ce problème de détermination du point de contact, nous avons réalisé quelques essais d’indentation *in situ* sur des pastilles de silices T365 et K200 à l’Institut Charles Sadron (ICS) de Strasbourg en collaboration avec Christian Gauthier. Ces essais consistent à avoir effectué des essais d’indentation *in situ* sous microscope optique (sphère transparente en silice) afin de déterminer le point de contact ainsi que l’aire de contact en cours d’essai. Ces tentatives ont été infructueuses du fait de la couleur blanche de nos échantillons et de l’impossibilité de polir leur surface sans les détériorer. Aucune visualisation du contact n’a pu être réalisée.

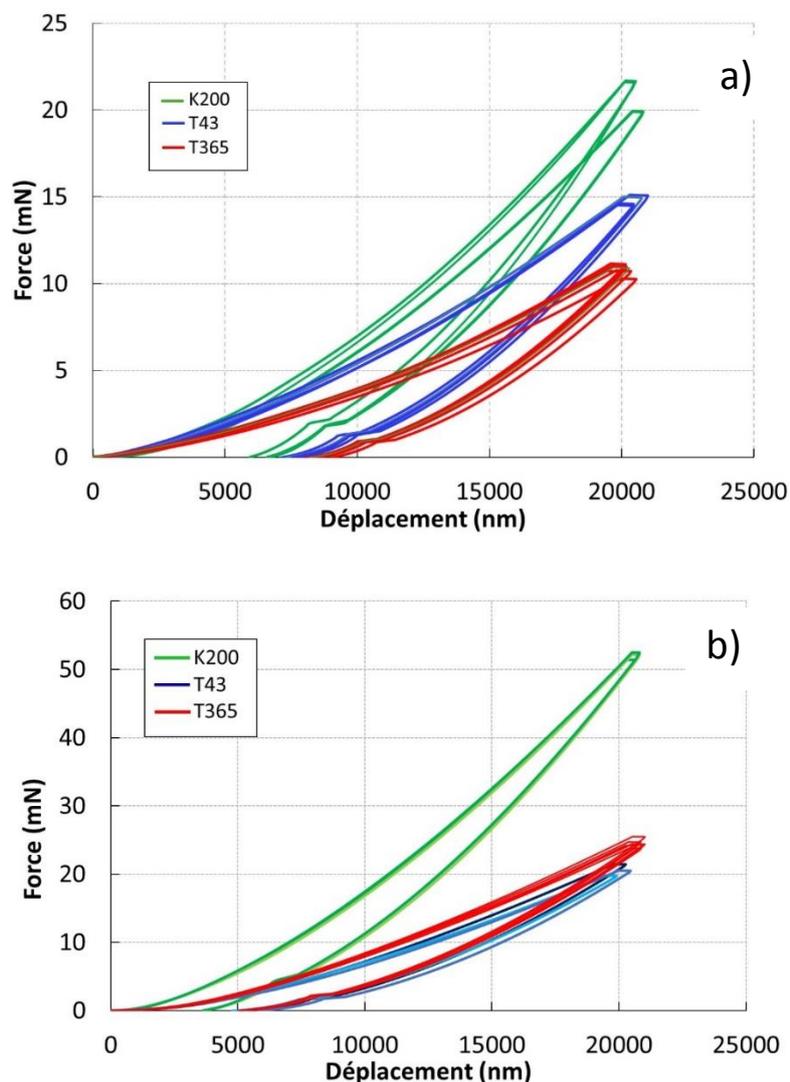
### **V.1.3. Détermination du module d’élasticité et de la dureté des compacts**

Les essais d’indentation ont été effectués sur les pastilles des trois silices compactées en visant une même densité apparente (et donc à des forces différentes, voir chapitre 4). Ainsi, les compacts de silices K200, T43 et T365 sont respectivement testés à des fractions volumiques en silice de 10% soit une densité apparente d’environ  $200 \text{ kg.m}^{-3}$ .

#### V.1.4. Courbes force – déplacement des compacts de silices à iso-densité

Pour obtenir les modules d'Young des compacts, nous avons successivement étudié les surfaces des pastilles en utilisant les deux sphères de 600 et de 2000  $\mu\text{m}$  de diamètre avec le nanoindenteur G200. La Figure V. 4, présente les courbes force-déplacement obtenues pour les trois silices pour un cycle de charge-décharge. Les essais d'indentation ont été réalisés en fixant une profondeur maximale de pénétration de 20  $\mu\text{m}$ .

La bonne reproductibilité des courbes confirme que la méthodologie choisie est adaptée pour caractériser le comportement mécanique des échantillons. On ne note pas de sauts de force dans la phase de charge ou d'anomalies sur les courbes, ce qui traduit un endommagement progressif. Toutefois, on note que les essais avec la sphère D2000 sont plus reproductibles que pour la sphère D600. Donc plus le volume indenté augmente, meilleure est la reproductibilité.



**Figure V. 4 : Courbe Force – déplacement obtenues sur des compacts de silices avec une sphère D600 (a) et D2000 (b). Le changement de pente noté en fin de décharge correspond à la mesure de la dérive thermique lors de l'essai.**

La comparaison des résultats obtenus en utilisant les deux sphères D600 et D2000 (Figure V. 4) montrent que lorsque le diamètre de la bille augmente, la force d'indentation augmente pour une

même profondeur d'indentation ; cela s'explique par une plus grande aire de contact pour la bille la plus grosse.

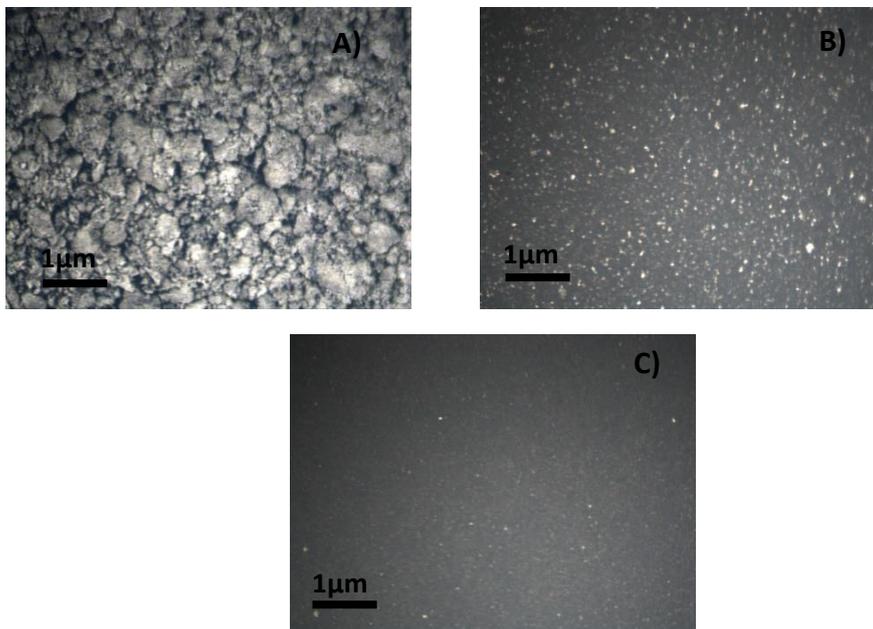
Deux informations peuvent être extraites à partir de la Figure V. 4. D'une part, quel que soit le diamètre de sphère utilisé, les compacts de silice K200 présentent toujours une meilleure résistance en compaction locale que les compacts de silices précipitées. Cela se traduit par une plus grande force à appliquer sur un compact de silice pyrogénée pour atteindre une profondeur d'indentation donnée.

D'autre part, les compacts de silice T43 et T365 ne montrent pas de différence notable de comportement avec la sphère D2000. Les écarts sont plus visibles sur les courbes d'indentation en utilisant une sphère D600 (Figure V. 4a), avec une plus grande rigidité et dureté des compacts T43 par rapport aux compacts de silice T365. En augmentant le diamètre de la sphère et donc le volume testé, on constate que les résistances en indentation pour les silices précipitées se rapprochent.

Sachant que les aires entre les courbes de charge et décharge correspondent à la déformation irréversible du matériau sous indentation, on note que plus la taille de la sphère diminue, plus cette aire augmente, quelle que soit la nature de la silice. Cela montre un endommagement plus important lors des essais avec la sphère D600 par rapport à la sphère D2000.

#### V.1.5. Mécanisme de dégradation sous indentation sphérique

L'observation des surfaces des compacts analysés au microscope optique après métallisation montrent une surface d'aspect plus rugueux pour les compacts K200 que pour les silices précipitées.

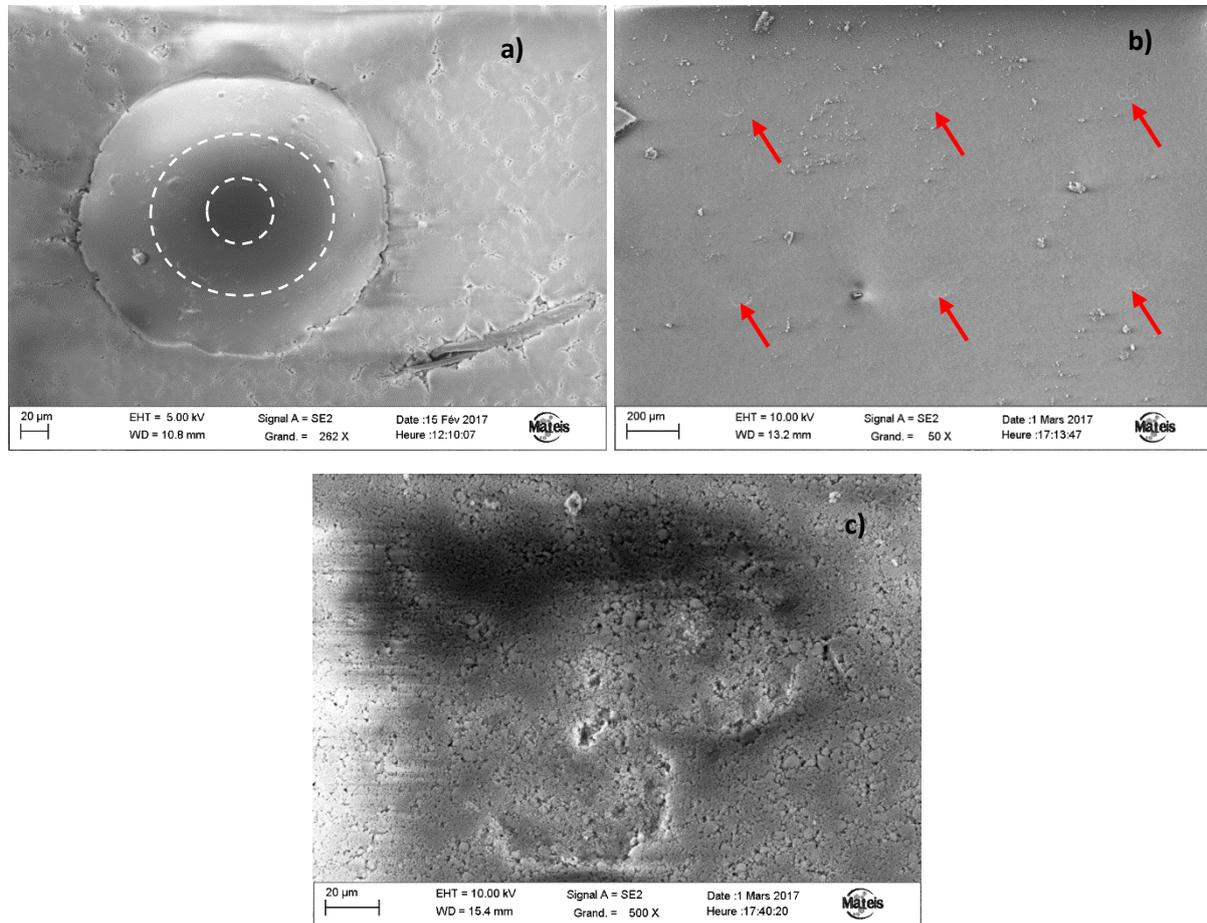


**Figure V. 5 : Observation des surfaces métallisées des compacts mis en forme à iso-densité avant les essais d'indentation au microscope optique. A) Silice K200, B) Silice T43 et C) Silice T365.**

L'utilisation d'une sphère D2000 en indentation a permis d'obtenir un cliché MEB pour la silice K200 (Figure V. 6a). Les indents résiduels avec une sphère D2000 sont très difficiles à visualiser (Figure 9 b - c) car les rayons de courbure de cette sphère sont plus grands pour une profondeur visée (ici 20 µm max). Néanmoins, la Figure V. 6b montre six indents résiduels sur un compact de silice T365 indenté avec

une sphère D2000. Les contrastes sont à peine suffisants pour identifier les empreintes. Le zoom sur une empreinte T365 – D2000 ne permet pas d’obtenir un cliché net comme le montre la Figure V. 6c.

Vu la difficulté à trouver les empreintes des indents, nous avons uniquement testé une silice précipitée, ici la T365.



**Figure V. 6 : Images MEB d’indents résiduels en utilisant une sphère D2000 sur un compact K200 après métallisation (a) et sur un compact T365 (b et c).**

Les images que l’on a pu obtenir au MEB ne mettent pas en évidence un phénomène de pile-up (formation de bourrelet à la périphérie des sphères). En effet, la Figure V. 6a montre clairement une rupture de pente locale autour de la zone de contact qui définit bien la zone indentée.

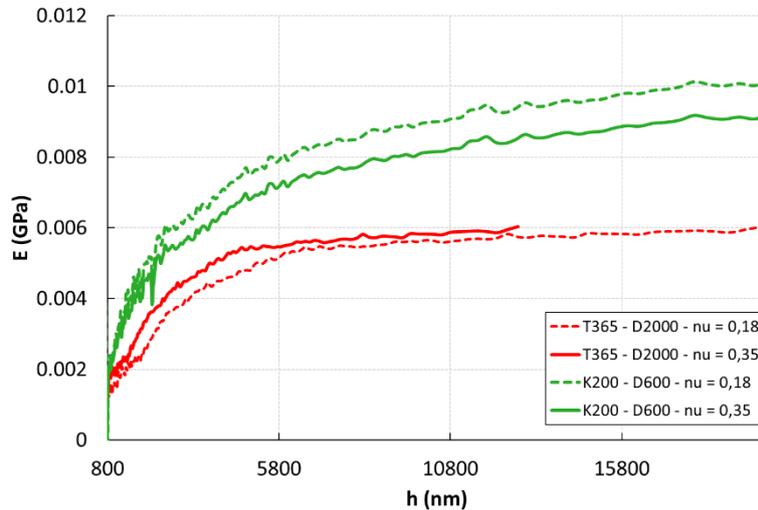
De plus, comme nous l’avons mis en évidence sur la même figure, il y a apparition de cercles concentriques à l’intérieur de l’empreinte résiduelle. Ils doivent probablement provenir d’une différence de contraste suite à la densification locale du compact après indentation. Plus la zone est sombre, plus la densité locale est élevée. Vu les taux de porosité de plus de 90% de ces échantillons, la densification sous une contrainte d’indentation paraît justifiée.

### **V.1.6. Modules de Young et dureté des compacts**

Pour déterminer le module de Young en utilisant la méthode CSM (§ II.3.1) ne connaissant pas le coefficient de Poisson des matériaux étudiés, nous avons vérifié que la variation de ce dernier n’impacte pas fortement les modules d’Young mesurés ( $E_{CSM}$ ). Ainsi, la Figure V. 7 confirme que les

variations des  $E_{CSM}$  ne sont pas importantes en modifiant la valeur de  $\nu$ . Les différences sur les modules sont de l'ordre de 10%.

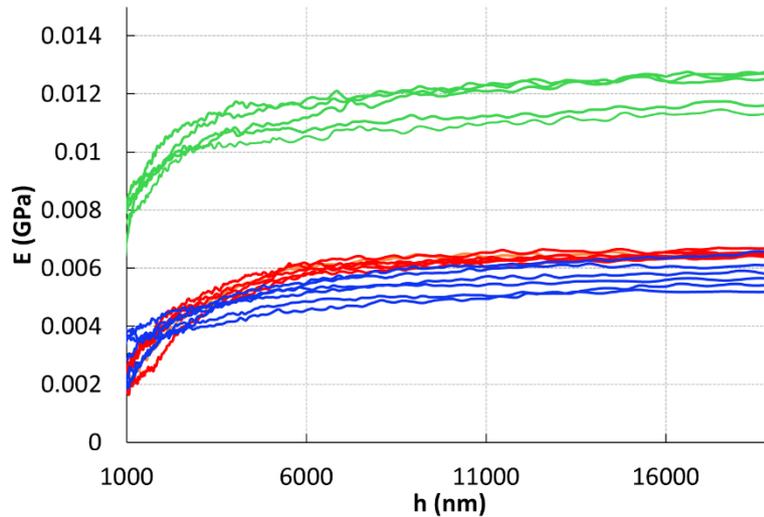
Le coefficient de Poisson de matériaux poreux a été estimé expérimentalement et numériquement comme proche de 0,2 pour des taux de porosité jusqu'à 60% (Meille & Garboczi 2001). Pour les matériaux de cette étude, nous n'avons pas trouvé de données dans la littérature. Ainsi, l'ensemble des résultats qui seront présentés par la suite ont été déterminés pour des valeurs du coefficient de Poisson de 0,18.



**Figure V. 7 : Comparaison des module d'Young obtenu en CSM en faisant varier le coefficient de Poisson (0,18 et 0,35).**

La Figure V. 8 confirme ces observations et montre que la silice pyrogénée se comporte différemment des deux silices précipitées. Les modules semblent se stabiliser après 10  $\mu\text{m}$  de profondeur. Ce comportement provient probablement de la rugosité de surface et de la forte porosité du matériau testé. Donc les valeurs moyennes des modules d'Young dynamiques sont calculées pour des déplacements en profondeur compris entre 10 et 19  $\mu\text{m}$ .

Les modules d'Young dynamiques obtenus en mode CSM (fréquence du signal sinusoïdal de 45 Hz, cf. § II.3.1) en utilisant les deux diamètres de sphères d'indentation sont regroupés dans le Tableau V. 2. La comparaison de ces modules pour les trois types de compacts à iso-densité, montre que la poudre de silice K200 compactée présente un module d'Young deux fois supérieur à ceux des silices précipitées en utilisant la sphère D2000 (Figure V. 8). Avec une sphère de 600  $\mu\text{m}$ , les modules CSM des compacts K200 sont toujours plus élevés mais la différence avec les compacts de silices précipitées est moins importante.



**Figure V. 8 : Evolution du module d'Young dynamique mesuré en continu lors des essais d'indentation en mode CSM, pour les trois types de compacts de silices étudiée en utilisant une sphère D2000.**

A partir des pentes des courbes à la décharge, sont calculés les modules d'Oliver et Pharr dont les détails ont été donnés dans le paragraphe II.3.2. Ces modules sont obtenus à la décharge, au point où l'endommagement du matériau est maximal.

Le Tableau V. 1 montre que les modules d'Oliver et Pharr sont du même ordre de grandeur que les modules d'Young mesurés en mode CSM. L'application du modèle d'Oliver et Pharr pour les silices super-poreuses étudiées paraît donc justifiée, ce qui est cohérent avec l'absence de bourrelet de matière (pile-up) autour des indents.

**Tableau V. 1 : Modules d'Young extraits des essais d'indentation sphérique en utilisant deux sphères D2000 et D600, par la méthode CSM et par la méthode d'Oliver et Pharr.**

Type de sphères	D2000		D600	
	$E_{CSM}$ (MPa)	$E_{OP}$ (MPa)	$E_{CSM}$ (MPa)	$E_{OP}$ (MPa)
<b>K200</b>	$11,8 \pm 0,6$	$12,6 \pm 0,6$	$10,0 \pm 0,6$	$10,7 \pm 0,6$
<b>T43</b>	$5,5 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,3$
<b>T365</b>	$5,8 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,2$

Comme pour les modules d'Young, on peut considérer les duretés CSM et Oliver et Pharr. Ici, nous avons uniquement regroupées les valeurs des duretés CSM pour des profondeurs comprises entre 10 et 19  $\mu\text{m}$  de profondeur. La comparaison des duretés des compacts à partir des essais d'indentation avec les deux sphères confirment la plus grande dureté des silices K200 (Tableau V. 2). Ainsi, les duretés des pastilles de silice K200 sont deux fois supérieures à celle des compacts de silice T365 et T43, quel que soit le diamètre de sphère utilisé.

La dureté est un point important qui sera illustré dans le paragraphe V.2.4.  $H$  évolue avec la profondeur d'indentation en utilisant une pointe sphérique mais aussi avec le diamètre des sphères utilisées

(Kucheyev et al. 2009; Kan et al. 2013; Clément et al. 2013). En effet, plus la taille de la bille est petite, plus la densification est importante et la zone endommagée de grande taille. Une plus forte densification sous la sphère entraîne une augmentation de la dureté et du module d'Young. C'est ce que l'on peut observer dans le cas de nos échantillons (Tableau V. 2).

**Tableau V. 2 : Duretés CSM déterminée des essais de nano indentation sphérique sur les compacts de silice.**

	<b>K200</b>	<b>T43</b>	<b>T365</b>
	<b>H (MPa)</b>	<b>H (MPa)</b>	<b>H (MPa)</b>
<b>D600</b>	0,54 ± 0,04	0,38 ± 0,04	0,27 ± 0,02
<b>D2000</b>	0,38 ± 0,01	0,14 ± 0,00	0,17 ± 0,01

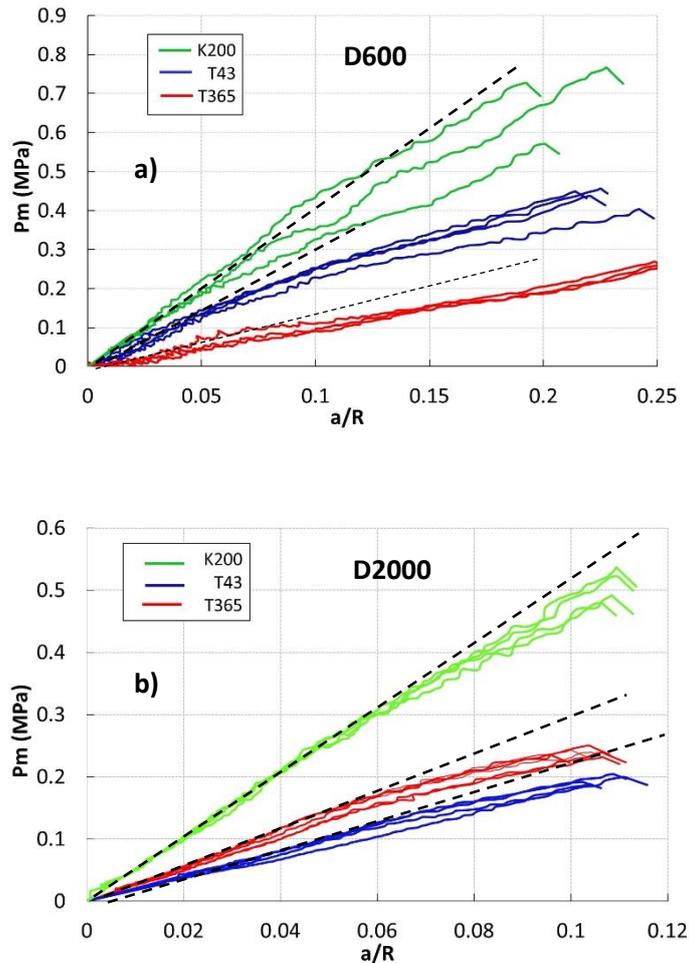
Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les sphères D600 et D2000, il faut passer par une représentation de la contrainte d'indentation en fonction de la déformation en indentation.

### **V.1.7. Courbes contraintes /déformations d'indentation**

La contrainte d'indentation est définie par le rapport de la force appliquée sur la surface indentée donnée par  $\pi a^2$ , elle est donc équivalente à la dureté. La déformation d'indentation est quant à elle obtenue par le rapport du rayon de contact  $a$  et du rayon de la sphère  $R$  utilisée (Figure II.7).

La représentation des courbes contrainte – déformation d'indentation ( $a/R$ ) obtenues pour les trois types de silices étudiées en utilisant les deux sphères D600 et D2000 permet de distinguer deux régimes de comportement en indentation (Figure V. 9).

Ces courbes sont caractérisées par une première partie linéaire puis à partir d'une pression moyenne donnée, par une seconde portion de courbe croissante mais non linéaire. La linéarité des courbes pour les silices précipitées T43 et T365 est visible jusqu'à des déformations en indentation (définies ici par le rapport du rayon de contact sur le rayon de la sphère,  $a/R$ ) de 0,07 pour une sphère D600 et de 0,06 pour une sphère D2000. Pour les compacts de silice K200, le domaine linéaire est limité à environ 0,1 pour une sphère D600 et 0,07 pour une sphère D2000.



**Figure V. 9 : Courbes contrainte – déformation d’indentation obtenus pour les trois types de silices compactées étudiées pour des diamètres de sphère D600 (a) et D2000 (b).**

La Figure V. 9 permet de comparer les courbes, contrainte en fonction de la déformation pour les trois silices de l’étude indentées par les deux sphères D600 et D2000. On remarque que les résultats sont plus homogènes en utilisant une sphère D2000. Ces essais sont donc plus adaptés pour extraire les contraintes à la transition élastique endommageable.

Quelle que soit la sphère utilisée, on note qu’il faut appliquer une contrainte plus importante sur la silice K200 pour atteindre les mêmes déformations que pour les silices précipitées. Cela confirme la plus forte résistance à la déformation de la silice pyrogénée comme nous pouvions l’observer sur la Figure V. 4.

Ces domaines linéaires caractérisent le domaine élastique du contact et est théoriquement décrite par la théorie de Hertz (Lawn 1998). Au-delà de ce domaine, on parle de la transition élastique/élastoplastique ou bien dans notre cas, d’apparition d’endommagement macroscopique. Cette transition est définie au point où la courbe expérimentale s’éloigne de la linéarité et les valeurs de pression correspondantes pour chacune des trois silices étudiées sont regroupées dans le Tableau V. 3. Ce comportement est assez classique dans le cas des matériaux poreux comme on peut le voir sur le même type de courbe pour des catalyseurs d’alumine dont les taux de porosité sont de 70% (Figure V. 10).

Il est important de noter l’évolution du comportement relatif des deux silices précipitées en fonction du de la sphère d’indentation utilisée. Avec la sphère D2000, les compacts de silice précipitée T365

apparaissent plus dures que les compacts de silice T43, alors que l'inverse est noté pour les essais avec la sphère D600 (Figure V. 4). Il est probable que la densification de la silice T365 soit différente de celle de la silice T43.

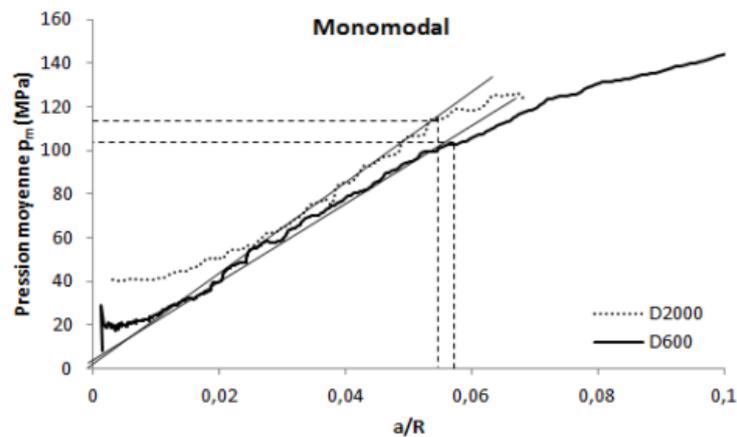


Figure V. 10 : Courbe contrainte-déformation pour des catalyseurs d'alumine à 72% de porosité (Staub 2014)

Le Tableau V. 3 regroupe les valeurs moyennes des contraintes de déformation  $P_m$  au début du domaine endommageable pour chaque type de silice. La comparaison des valeurs obtenues pour les deux sphères testées montre des contraintes moyennes très proches pour la silice K200 (Tableau V. 3). Comme nous l'avons précisé précédemment, il y a un inversement de l'ordre des contraintes  $P_m$  des silices précipitées pour les essais avec D2000 et D600. En effet, elle est 1,7 fois plus élevée en utilisant la pointe D600 pour la silice T43 et 1,8 plus élevée pour la silice T365 en utilisant la pointe D2000.

Tableau V. 3 : Valeur moyenne des contraintes d'indentation des silices étudiées.

	Pression moyenne (MPa)	
	D600	D2000
<b>K200</b>	0,35 ± 7%	0,35 ± 3%
<b>T43</b>	0,25 ± 3%	0,15 ± 1%
<b>T365</b>	0,10 ± 2%	0,18 ± 1%

Afin de compléter cette étude, des essais de microindentation avec des forces appliquées plus importantes sont réalisés sur les mêmes types d'échantillons afin d'analyser un volume plus grand et de favoriser la densification.

## V.2. Essais de microindentation sphérique

Les essais de microindentation ont été effectués avec des sphères de diamètre de 1 et 3 mm en carbure de tungstène. Ces essais permettent de viser une plus grande gamme de déformation en indentation en utilisant une gamme de forces allant de 0,2 à 0,5 N.

La Figure V. 11 présente un exemple de courbes force – déplacement obtenues pour des essais de micro indentation réalisés sur les trois silices étudiées en utilisant une sphère de 1 mm de diamètre.

Elle montre une bonne reproductibilité des indentations des silices K200 et T365 (Figure V. 11), qui présentent de plus un comportement relativement similaire. Pour une même force appliquée, les déplacements sont identiques et donc leurs duretés proches.

Par contre, la silice T43 ne présente pas de résultats reproductibles et une plus faible dureté que les deux autres silices.

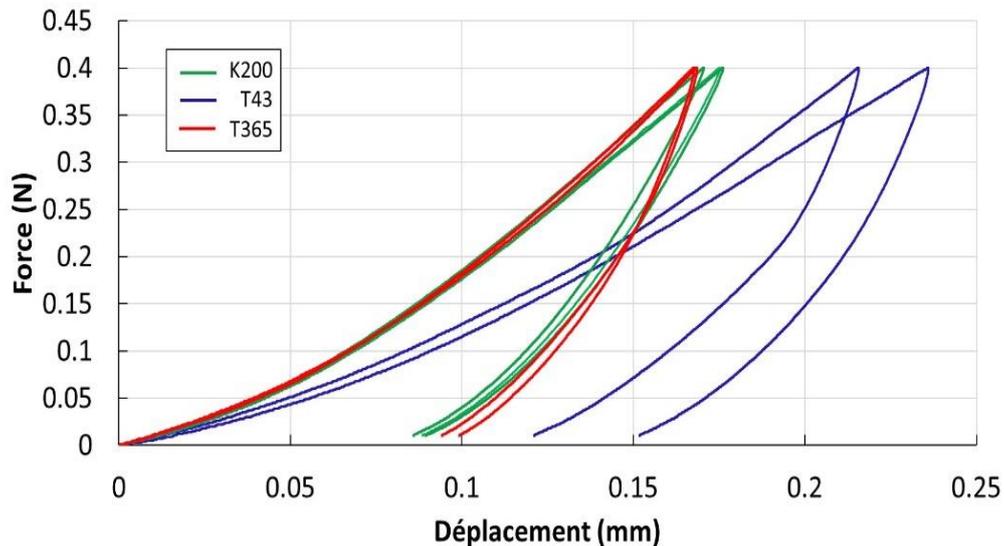


Figure V. 11 : Comparaison des courbes Force – déplacement en micro indentation avec une sphère de 1 mm de diamètre sur les trois silices étudiées

### V.2.1. Courbe contrainte-déformation de nano et microindentation

La Figure V. 12 compare les courbes contraintes – déformation d’indentation obtenues pour les trois types de silices étudiées en nano et microindentation. Les essais de nanoindentation correspondent à des déformations (caractérisées par le ratio  $a/R$ ) de 0 jusqu’à environ 0,2 pour la silice pyrogénée et de 0 à 0,28 pour la silice T365. Quant aux essais de microindentation, les déformations calculées couvrent un intervalle de  $a/R$  allant de 0,4 à 0,8. Elles ont été obtenues pour différents essais réalisés de 0,1 à 0,5 N avec un pas de 0,1 N. Les mesures correspondent à une moyenne de six mesures réalisées sur chaque échantillon de silice.

En couplant les données obtenues en micro et nano indentation sur la Figure V. 12, l’objectif était de voir si l’évolution de la courbe contrainte – déformation serait continue pour chaque type de silice. Car, dans le cas de matériaux poreux jusqu’à 60 à 70 % de porosité, il a été montré que ces courbes présentent un plateau de contrainte pour les grandes déformations, traduisant une densification du matériau sous pression constante (Clément et al. 2013). Dans le cas des silices compactées de cette étude, présentant jusqu’à 90% de porosité, la courbe  $P_m - a/R$  ne présente pas de plateau à forte déformation.

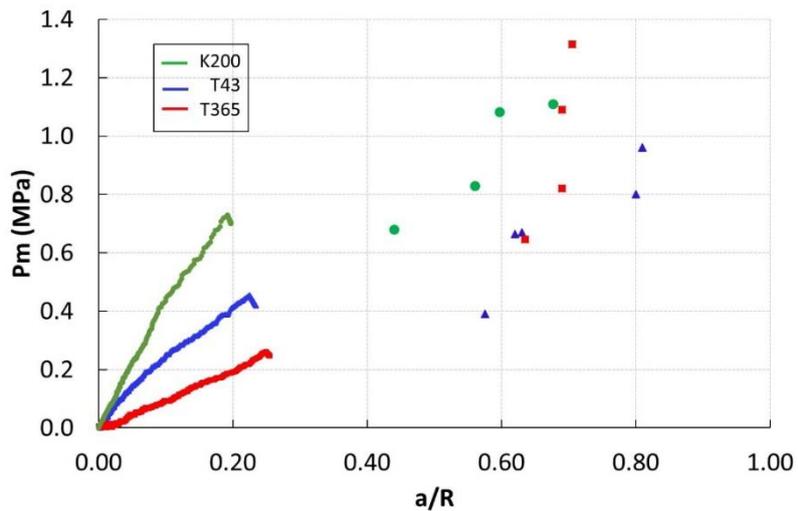


Figure V. 12: Courbes contrainte-déformation en nano et microindentation

De fortes différences de dureté sont notées pour des déformations inférieures à 0,3 entre les trois types de silices. Par contre, en augmentant la force appliquée et donc la déformation d'indentation, on remarque que les pressions moyennes des trois silices se rapprochent. Cela indique que plus on densifie localement une silice poreuse, plus les divergences s'atténuent et donc moins la silice pyrogénée se distingue des silices précipitées.

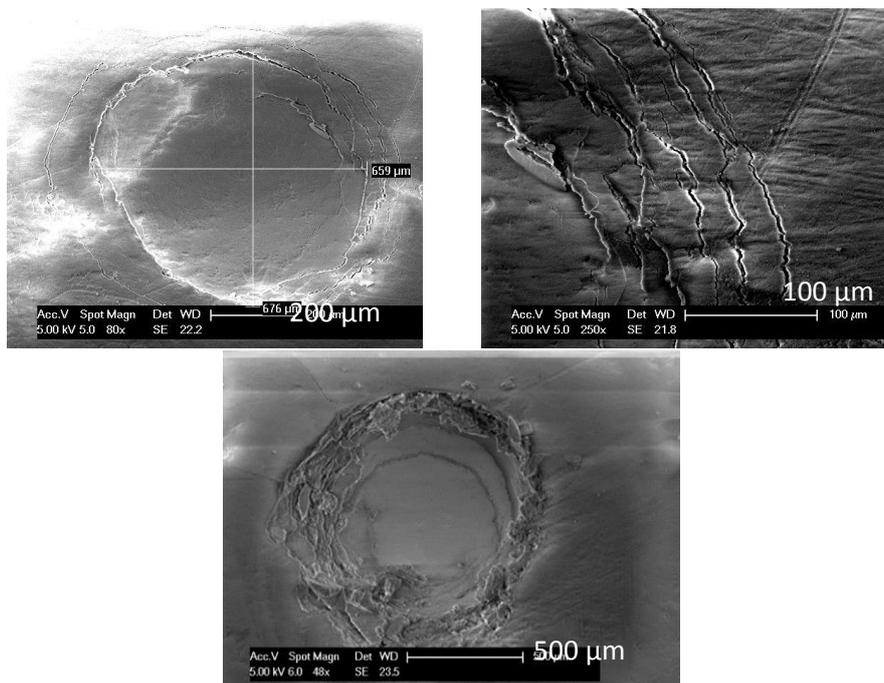


Figure V. 13 : Images MEB d'une empreinte de microindentation sphérique en utilisant une sphère de 1 mm de diamètre sur une pastille de silice K200.

L'observation d'empreintes résiduelles d'indentation au MEB montre l'apparition de fissures tout autour de l'empreinte d'indentation sur la silice K200 (Figure V. 13). L'endommagement local au niveau des zones indentées ne se fait pas à volume constant. Les images ne montrent pas de formation de bourrelets latéraux mais une fissuration locale tout autour de l'empreinte. Il y a bien donc densification comme nous avons pu l'observer en nanoindentation. Cette observation est vérifiée pour les trois types de silices.

## V.2.2. Evolution du module d'Young en fonction de la déformation

Les modules d'Young d'essais de microindentation effectués à différentes forces entre 0,1 et 0,5 N (sphère de 1 mm de diamètre) sont présentés sur la Figure V. 14, en fonction de la déformation d'indentation. Ils ont été déterminés à partir de la méthode d'Oliver et Pharr (à partir de la pente initiale de la courbe de décharge). Cette figure montre une augmentation progressive des modules moyens en fonction de la déformation d'indentation  $a/R$  pour les silices.

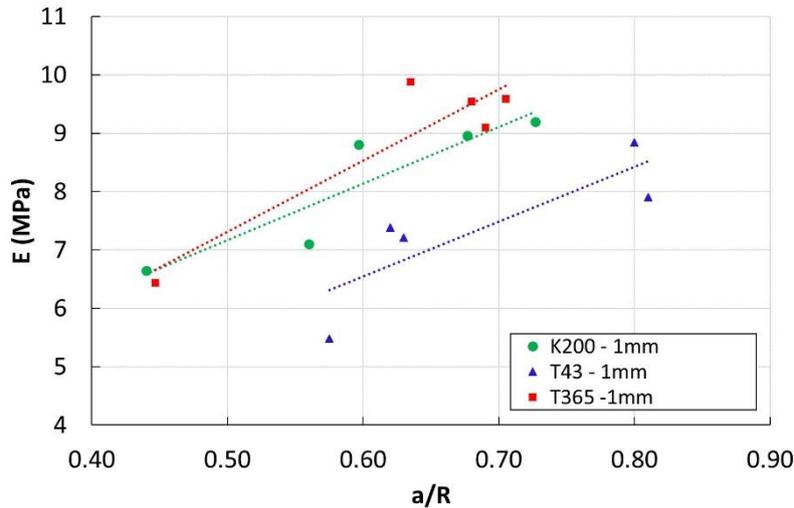


Figure V. 14 : Evolution des module d'Young des compacts en micro indentation sphérique (D = 1 mm)

A priori, tous les modules de Young en microindentation sont inférieurs à ceux extraits des essais de nanoindentation. Toutefois, l'analyse de ces résultats reste complexe car le module en microindentation suppose un comportement homogène et élastique en début de décharge. Dans le cas des silices nanostructurées, les zones indentées sont fortement endommagées. Les modules sont donc globalement plus faibles qu'en nanoindentation car en plus de la densification, qui devrait augmenter le module d'Young, il y a fissuration et écrasement de la matière sous la sphère d'indentation. De ce fait la comparaison directe des modules d'Young obtenus par ces deux techniques n'est pas possible.

En conclusion, nous avons montré que les essais d'indentation sont réalisables sur des échantillons de silices super poreuses. Une méthodologie d'analyse des résultats a été développée dans ce travail. Les essais étant reproductibles, cela prouve l'homogénéité des compacts mis en forme. Comme en compression œdométrique, les compacts de silice pyrogénée se distinguent par de plus grandes valeurs de dureté et de modules d'Young que les compacts de silice précipitée, et ce pour une même densité. Pour une forte pression appliquée (essais de micro-indentation), le comportement des trois types de compacts testés est par contre proche. Néanmoins, l'analyse de ces essais est plus délicate suite à la présence d'une grande zone endommagée.

Les résultats d'indentation ont également mis en évidence des différences de comportement entre les deux silices précipitées. Les compacts de silice T43 présentant une grande dispersion des résultats à forte charge appliquée.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons un tout autre essai mécanique. Jusqu'à présent, l'ensemble des essais exposés (compression œdométrique, indentation) sollicitent les

compacts en compression et une faible composante en cisaillement. L'objectif des essais de flexion biaxiale est de caractériser la résistance en traction des compacts et de montrer en premier lieu si les différences déjà notées entre les deux familles de silices testées sont confirmées ou non.

### V.3. Essais de flexion biaxiale sur les compacts de silices

Les essais de flexion biaxiale ont été réalisés selon le protocole présenté dans le paragraphe II.4. La Figure V. 15 représente l'évolution de la force en fonction du déplacement de la traverse perpendiculairement à la surface du matériau. L'essai est arrêté dès que le matériau casse. Ainsi, on observe que la résistance des compacts de silice K200 est plus de trois fois plus importante que celle des silices T43 et T365. Il semblerait qu'il faille appliquer une force d'environ 3,3 N pour rompre les pastilles de silice K200. Cette valeur est trois fois supérieure à celle de la silice T43 (0,5 N) et T365 (0,3 N).

Le calcul des contraintes de rupture pour un coefficient de Poisson de 0,18 selon l'équation II.10 donne des valeurs respectives de 0,27 ; 0,05 et 0,02 MPa pour les silices K200, T43 et T365. Ces valeurs sont très faibles mais cohérentes avec l'absence de liant entre les particules de silice.

Ces résultats confirment encore que la silice pyrogénée est plus résistante à des sollicitations en traction que les deux silices précipitées. On relève, au moins, un facteur 5 entre les deux familles de silices.

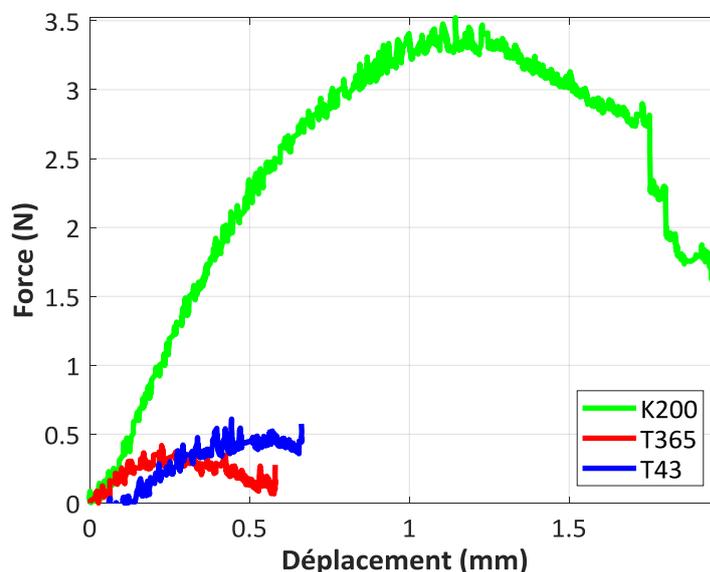
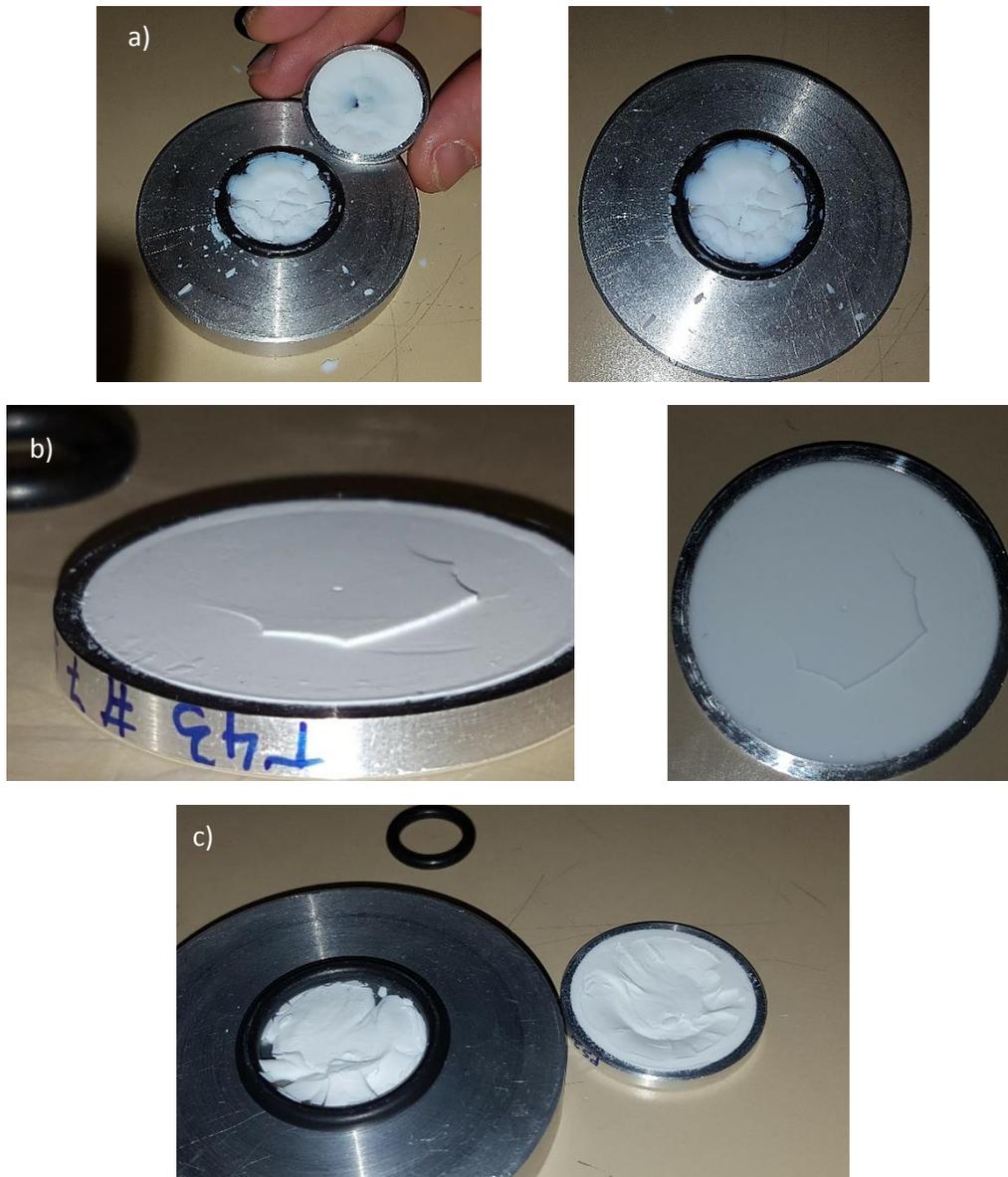


Figure V. 15 : Essais de flexion biaxiale obtenue pour des compacts de silice de 3 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre.

Les faciès de rupture des échantillons testés sont regroupés dans la Figure V. 16. On observe des fissures typiques de rupture en traction pour les compacts des trois silices. La rupture des compacts de silice K200 s'accompagne d'un bruit lié à la fissuration de l'échantillon et à la plus grande énergie

élastique stockée dans l'échantillon. Pour les tests réalisés sur les silices précipitées, on remarque une rupture plus progressive des compacts (Figure V. 16 b et c).



**Figure V. 16: Facies de rupture des pastilles de silices après un essai de flexion biaxiale (a- Compact K200, b- compact T43 et c- compact T365)**

Les tentatives d'essais de flexion biaxiale sur les compacts de silices nanostructurées (sans liants) ont montré leur faisabilité sur ce type d'échantillon. Ici, nous n'avons représenté qu'un seul essai de flexion biaxiale par type de silice. Néanmoins, nous distinguons le meilleur comportement de la silice K200 par rapport aux deux silices précipitées.

## Conclusion du chapitre V

Les essais d'indentation ont permis de comparer les comportements mécaniques à échelle locale des trois silices étudiées. La silice K200 apparaît plus rigide que les silices T43 et T365. L'état de surface est un paramètre très important pour la caractérisation de ces matériaux super poreux en indentation sphérique. Nous avons pu noter l'impact du volume de matériau analysé. Plus il est grand (par exemple, pour des sphères de plus grand diamètre et pour des fortes charges), plus les résultats obtenus sont homogènes. Dans un second temps, nous avons pu montrer que la corrélation des essais de nano et de microindentation n'est pas évidente avec ces types de matériaux.

Les essais d'indentation sphérique ont confirmé les observations déjà notées sur les essais de compression œdométrique. La silice K200 est plus rigide et plus dure que les deux silices précipitées à isodensité. Sachant que ces essais sollicitent un petit volume de l'échantillon analysé, on peut supposer que l'on sollicite un grand nombre de grains de poudres et donc d'agglomérats de silices. Ce réseau ou squelette de silice semble plus rigide pour la silice K200. Il semble également avoir des différences de structuration des silices précipitées T43 et T365.

Finalement les essais réalisés en flexion biaxiale ont confirmé la meilleure rigidité de la silice K200 ainsi qu'une résistance à la rupture en traction plus importante. Toutefois, nous ne sommes pas encore en mesure d'expliquer ces différences indéniables entre les deux familles de silices. C'est pour cela que le chapitre VI propose une description multiéchelles des compacts de silices caractérisés en compression œdométrique (chapitre IV). Les trois poudres seront décrites aux trois échelles d'organisation, c'est-à-dire : particules élémentaires, agrégats et agglomérats.

## **VI. Structure multiéchelles des COMPACTS de silices**

## Introduction

La caractérisation des poudres de silices présentée dans le chapitre III a permis de décrire la leur structure multiéchelles, ceci dans l'objectif de mieux appréhender la relation entre la microstructure des compacts et leurs propriétés mécaniques. Les premiers résultats SAXS ont été analysés afin d'extraire les tailles des particules élémentaires, les tailles caractéristiques des agrégats de silices ainsi que leurs dimensions fractales. La complexité de ces systèmes a été soulignée à travers la description des essais SAXS qui étayent la polydispersité en taille et en forme de ces poudres de silices. De ce fait, une analyse structurale détaillée a été proposée pour la poudre de silice K200 tandis que pour les silices précipitées, l'analyse reste plus complexe du fait de la méconnaissance du facteur de forme  $P(q)$  avec la méthode expérimentale proposée. Le caractère plus dense des poudres de silices précipitées nous empêche d'extraire un facteur de forme même en utilisant des suspensions concentrées à 0,1% en volume.

Ce chapitre se focalise sur l'analyse microstructurale des compacts de silices mis en forme à différentes contraintes : 0,15 MPa (50 N appliqués de l'essai de compression œdométrique, voir chapitre IV), 0,6 MPa (200 N) et 1,3 MPa (400 N). Cela permettra de vérifier s'il existe des évolutions de structure en passant de l'état de poudre aux pastilles mises en forme en compression œdométrique.

Enfin, afin de comprendre l'évolution des propriétés mécaniques des compacts après vieillissement des poudres à différentes conditions hygrothermiques, une analyse structurale de ces poudres vieilles est réalisée.

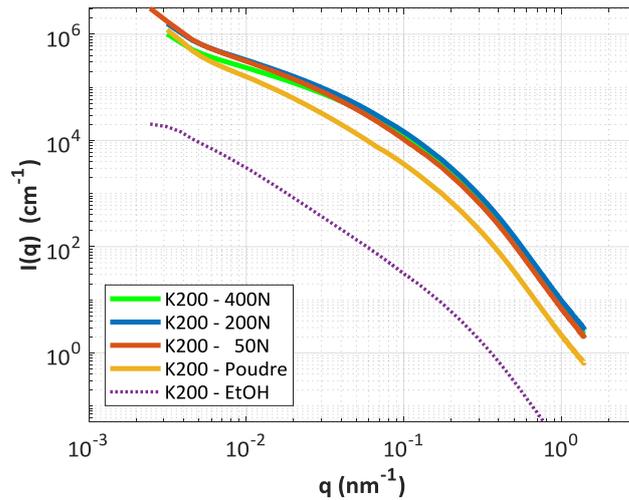
### VI.1. Analyse structurale des compacts de silices en SAXS

L'analyse SAXS des compacts de silices se fait en appliquant la même méthode que celle décrite dans le chapitre III pour la caractérisation des poudres.

#### VI.1.1. Structure des compacts K200

La Figure VI. 1 présente les spectres de diffusion bruts pour les silices K200 dans différents états : à l'état de poudre, de suspension dans l'éthanol et de compacts mis en forme à différentes forces.

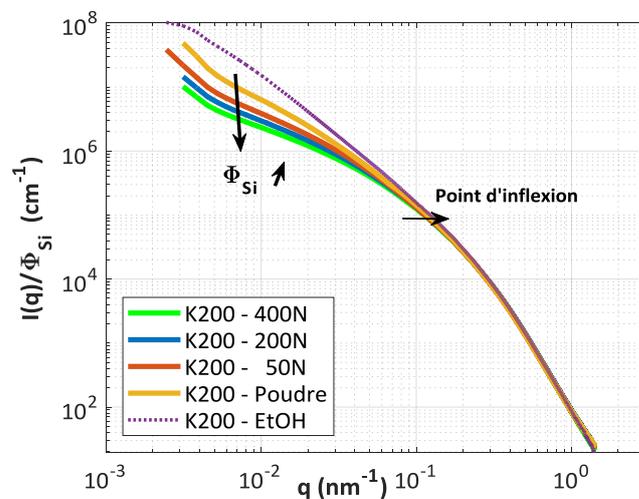
Comme décrit dans le chapitre III paragraphe III.1.3.2.1, les rayons des particules élémentaires dans le régime de Porod (aux grandes valeurs de  $q$ ) sont extraits en utilisant les contrastes air/silice, la fraction volumique des compacts et du coefficient  $A$  de l'équation de la courbe dans le régime de Porod telle que  $I(q) = A \cdot q^{-4}$  (Equation III.1). Pour rappel, les rayons des particules élémentaires de la silice K200 sont compris entre 7 et 10 nm.



**Figure VI. 1 : Spectres de diffusion bruts pour les silices K200, à l'état de suspension, de poudre et de compacts mis en forme à différentes contraintes en compression œdométrique**

Pour s'affranchir de l'impact des fractions volumiques sur les courbes de diffusion, chaque courbe de la Figure VI. 1 a été normalisée par la fraction volumique de la silice analysée (Figure VI. 2). Cette normalisation des spectres de diffusion par les fractions volumiques de silice entraîne une superposition de l'ensemble des courbes dans la région de Porod. Cela prouve la robustesse de la méthode utilisée pour le traitement des données SAXS (Figure VI. 2). Ainsi, la Figure VI. 2 montre que les tailles des particules élémentaires n'évoluent pas avec la contrainte appliquée lors de la mise en forme des pastilles en compression œdométrique.

Aux très petites valeurs de  $q$ , la Figure VI. 2 met en évidence qu'une intensité de diffusion plus élevée pour des fractions volumiques de silice plus faibles. Plus la contrainte appliquée lors de la mise en forme des compacts augmente, plus la fraction volumique augmente, et donc plus les interactions spatiales entre agrégats et agglomérats augmentent. Cela a pour conséquence d'augmenter l'impact du facteur de structure dans l'expression II. 14 (§II.6.2.2.1). De ce fait, les pentes des courbes aux petits angles diminuent avec l'augmentation de la compressibilité isotherme lorsque la contrainte appliquée lors de la mise en forme des échantillons (chapitre II, § II.6.2.2.1).

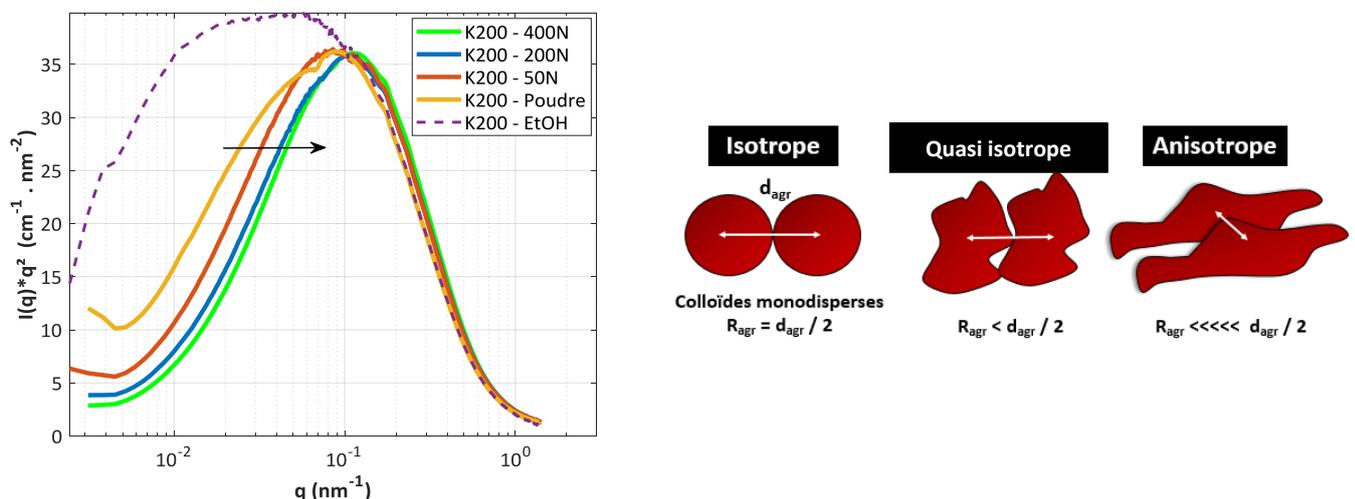


**Figure VI. 2 : Normalisation des spectres de diffusion par la fraction volumique des silices analysées**

La normalisation des spectres de diffusion par la fraction volumique met en évidence le décalage du point d'inflexion des courbes vers la droite, c'est-à-dire vers des plus petites valeurs de  $q$  (Figure VI. 2) lorsque l'on augmente la contrainte de compaction. Afin de faciliter l'observation de ce décalage du point d'inflexion, la représentation de Kratky est utilisée afin d'amplifier le signal dans la gamme des moyennes valeurs de  $q$  (Figure VI. 3). Le déplacement du point d'inflexion vers la droite est ainsi confirmé. Cela se traduit également par le déplacement du pic correspondant aux rayons des agrégats vers les petites valeurs de  $q$  en augmentant la pression de mise en forme des pastilles. La comparaison des représentations de Kratky des différentes formes de silices K200 (poudres ou compacts) traduirait à première vue une modification du rayon des agrégats avec l'augmentation de la force appliquée lors de la mise en forme des compacts (Tableau VI. 1). Ce comportement ne semble pas cohérent car la taille des agrégats de silices sont insécables et une augmentation de la contrainte appliquée lors de la mise en forme des échantillons ne doit pas entraîner de réduction de la taille des agrégats de silices. Il semblerait que les distances extraites à partir des représentations de Kratky des poudres et des compacts de silices correspondent plutôt à des distances inter-agrégats.

En effet, dans l'hypothèse d'agrégats sphériques (Lindner & Zemb 2002), on observe une diminution de plus de la moitié des distances extraits des pics de Kratky en passant de la suspension aux compacts de silices à 400 N. Ces valeurs évoluent ainsi de 64 nm en suspension à 27 nm dans les compacts de silice K200 à 400 N (pour une fraction volumique solide  $\Phi$  de 11%).

Si l'on considère le cas de deux particules colloïdales sphériques, monodisperses, non déformables et qui se touchent, le rayon  $R$  de ces particules est égal à la moitié de la distance de centre à centre de ces objets. Si les particules présentent des aspérités de surface, leur rayon  $R$  est inférieur à la demi distance de centre à centre de ces particules. Dans le cas de particules non-sphériques (anisotropes), leur dimension caractéristique  $R'$  est inférieure à la demi distance de centre à centre de ces objets (Figure VI. 3). Ainsi, l'interpénétration des agglomérats/agrégats est facilitée lorsque les objets sont anisotropes.



**Figure VI. 3 : A gauche, la représentation de Kratky des silices K200 pris dans différents états (suspension, poudre et compacts de différentes fractions volumiques). A droite, la schématisation des rayons des particules en fonction de la forme des particules**

Ces observations laissent penser que les agrégats de silice K200 sont probablement des objets anisotropes et confirment donc que l'on ne peut pas associer les valeurs des distances extraites des

pics de Kratky à des rayons d'agrégats pour la poudre non compactée et les pastilles mises en forme à différentes forces. Les pics de Kratky nous renseignent sur des distances inter-objets lors de la densification car l'impact du facteur de structure est très important dans ces systèmes contrairement aux mesures sur la suspension dans l'éthanol (courbe en pointillés sur la Figure VI. 3).

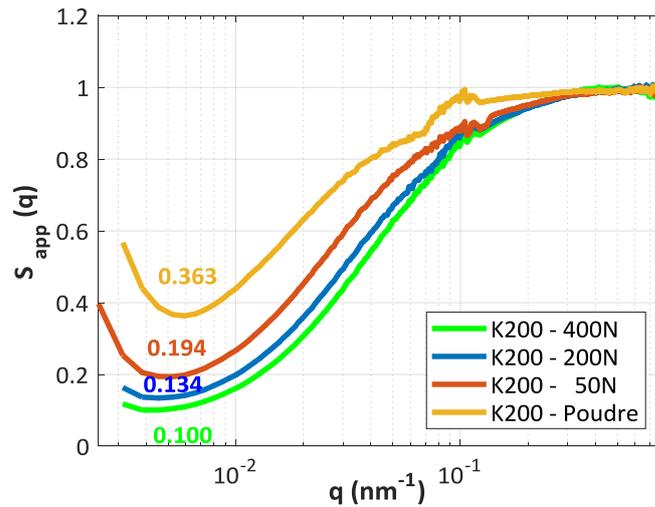
Dans le chapitre III, nous avons montré que la dimension fractale des agglomérats de silices K200 est d'environ 1,95. On se rapproche de la valeur généralement associée à des phases lamellaires ou à des systèmes type pelote statistique, c'est-à-dire à des objets qui croissent plus en surface qu'en épaisseur (Baeza 2013; Rouquerol & Luciani 2003). Par conséquent, la dimension fractale des agglomérats de silice K200 concorde avec une forme d'agglomérat plutôt allongée et plus à croissance surfacique qu'en volume. Cela vient donc étayer l'hypothèse de l'anisotrope des agglomérats de silice K200.

**Tableau VI. 1 : Caractéristiques des poudres de silice K200 pour différentes fractions volumiques et évolution des modules œdométriques des compacts ( $\Phi_{Si}$  fraction volumique en silice,  $R_{agr}$  : rayon des agrégats, Distance inter agrégats et module œdométriques des compacts).**

	$\Phi_{SiO_2}$	$R_{agr}$ (nm)	Distance inter agrégats (nm)	$E_{œdo}$ (MPa)
<b>Suspension éthanol/silice</b>	0,001	64		-
<b>Poudre</b>	0,03		37	-
<b>50 N</b>	0,08		36	4,4
<b>200 N</b>	0,10		30	10,4
<b>400 N</b>	0,11		27	22,4

### VI.1.2. Facteur de structure des compacts de poudre K200 au SAXS

Le calcul du facteur de structure pour les silices K200 se fait par la détermination du facteur de forme  $P(q)$  à partir de la courbe de la suspension éthanol/silice à 0,1% en volume (§ II.6.2.2.1). La Figure VI. 4 représente le facteur de structure apparent pour chaque compact et poudre de silice K200. Cette autre représentation de l'intensité diffusée permet de mettre en évidence la chute du facteur de structure  $S(q)$  avec l'augmentation de la force de compaction.



**Figure VI. 4 : Evolution du facteur de structure des silices K200 en fonction de la fraction volumique des compacts.**

Cette forte diminution aussi appelée « trou de corrélation » (A. C. Genix & Oberdisse 2017) se traduit à l'échelle du compact par une augmentation importante de la densité moyenne des pastilles (Figure VI. 4). La superposition des spectres jusqu'à des valeurs de  $4 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$  montre qu'il n'y a aucune réorganisation des structures à l'échelle de la particule élémentaire. Cela prouve une organisation dense à l'échelle de la silice élémentaire dès l'état de poudre (Madeline et al. 2007). Toutefois, on peut observer l'apparition d'un point d'inflexion pour de plus petites distances, en augmentant la force appliquée lors de la compaction, par rapport à la poudre non compactée de silice K200 (Figure VI. 4). Cela provient probablement d'un effondrement des tailles des macropores suivi d'une interpénétration des agrégats/agglomérats à une distance environ égale à 5 fois celle du rayon de la particule élémentaire (environ 50 nm). Plus la contrainte appliquée lors de la mise en forme des pastilles augmente, plus la diminution du facteur de structure apparaît à de plus petites distances. Il semblerait donc qu'on réorganise les compacts à des échelles plus petites lorsque la contrainte en compression œdométrique augmente.

Pour la poudre K200 et le compact à 50 N, on observe une remontée du facteur de structure vers les grandes distances. Cela n'est pas retrouvé pour les compacts mis en forme à 200 et 400 N. En se référant aux travaux de Madeline (2005), cette différence de comportement peut être expliquée par la formation d'une matrice rigide et dense à partir d'une fraction volumique supérieure ou égale à 10% (soit la fraction volumique des compacts à partir de 200 N). Plus le plateau à  $S_{\min}$  est large, plus le squelette de silice est rigide (Moro 2013; Madeline et al. 2007). Cela correspond bien à ce que l'on observe en calculant les modules œdométriques des compacts de silice (Tableau VI. 1).

#### **VI.1.2.1. Estimation de la fraction volumique en agrégat de la silice Konasil 200**

Dans le cas de l'étude des compacts de silices K200, un fort impact de l'interpénétration des agrégats et agglomérats de silice K200 est noté en augmentant la force de mise en forme des pastilles. Nous avons souhaité estimer la fraction volumique des agrégats  $\Phi_{agr}$  de silice afin de déterminer la compacité  $K$  des échantillons testés.

La fonction utilisée pour déterminer  $\Phi_{agr}$  a été développée sur des nano composites en utilisant l'approximation de Percus-Yevick (PY) (Percus & Yevick 1958). Ce modèle est utilisé pour la

modélisation de sphères dures avec une simple répulsion stérique au contact. Pour appliquer cette approximation, on suppose la présence d'une population polydispense d'objets sphériques représentant les agrégats, disposés de manière aléatoire. Chaque objet interagit avec ses voisins selon un potentiel de sphères dures. Il est ainsi possible de calculer l'intensité qui serait diffusée par un tel système et de la diviser par le facteur de forme moyen des objets considérés pour obtenir un facteur de structure inter-objets (Percus & Yevick 1958).

$$S_{PY}(q \rightarrow 0) = \frac{(1 - \alpha\Phi_{agr})^4}{(1 + 2\alpha\Phi_{agr})^2} \quad \text{VI. 1}$$

Cette fonction (Equation VI. 1) a été adaptée pour des sphères polydispenses en introduisant un facteur  $\alpha$  à directement relié à une valeur de polydispersité  $\sigma$  selon l'équation VI. 2, défini pour un ensemble infini de particules (A. Genix & Oberdisse 2017; Baeza 2013).

Pour notre étude, ne connaissant pas les fractions volumiques en agrégats de la silice pyrogénée K200 ni la polydispersité de la silice étudiée,  $S_{min}$  est directement accessible par les résultats expérimentaux présentés dans la Figure VI. 4. Il est alors possible de tracer les quatre points d'abscisses  $\Phi_{Si}$  et d'ordonnées  $S_{min}$  sur la Figure VI. 6. Ici,  $\Phi_{Si}$  correspond à la fraction volumique en silice de l'échantillon déterminée à partir des masses volumiques apparentes des compacts de poudre (Figure VI. 5). Par projection de ces points sur différentes courbes de Percus et Yevick, en considérant différents coefficients  $\alpha$  (0,6 ; 0,72 ; 0,89 et 1) pour des polydispersités respectives de 30, 15, 10 et 0%, nous avons réussi à approcher les valeurs des fractions volumiques des agrégats (Figure VI. 6). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau VI. 2.

$$\alpha = 1 - 1.13\sigma^2 \quad \text{VI. 2}$$

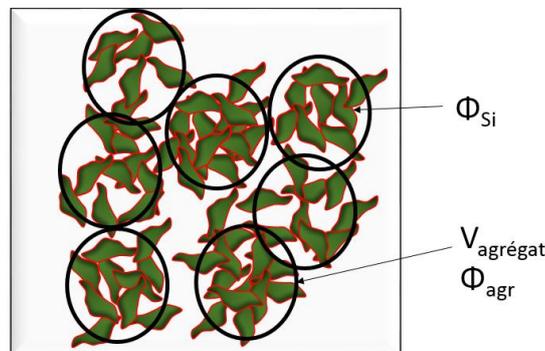
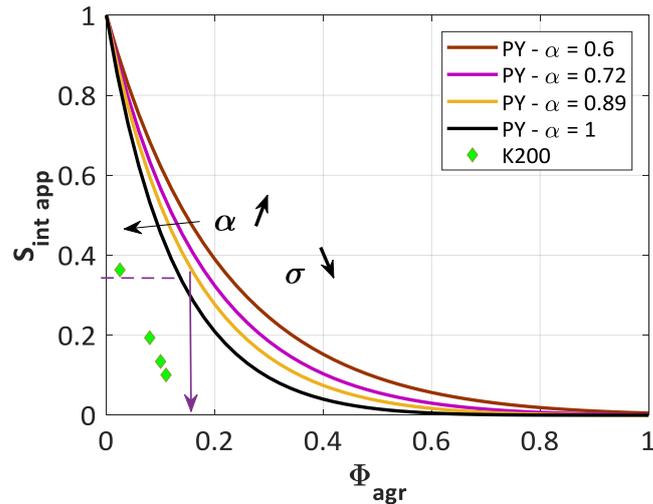


Figure VI. 5 : Schématisation des agrégats de silice dans une matrice compactée et mise en évidence de  $\Phi_{Si}$  et  $\Phi_{agr}$ .



**Figure VI. 6 : Evolution de du facteur de structure inter agrégat apparent ( $q \rightarrow 0$ ) en fonction de la fraction volumique en objets de différentes valeurs de polydispersités. Pour  $\alpha = 0,6 ; 0,72 ; 0,89$  et  $1$ , les valeurs de polydispersité  $\sigma$  sont respectivement de  $30, 15, 10$  et  $0\%$ . Les losanges verts représentent les points expérimentaux  $S_{min}$ .**

Récemment, l'équation VI. 1 a été adaptée pour des sphères polydisperses en prenant en compte des interactions modérées en plus des interactions sphères dures (VI. 3) (A. C. Genix & Oberdisse 2017).

$$S_{polyHS} = (1 - \phi_{agr})^2 \left( 1 - \frac{6\phi_{agr}}{1 + 2\phi_{agr}} e^{-2\sigma^2} + \frac{9\phi_{agr}^2}{(1 + 2\phi_{agr})^2} e^{-3\sigma^2} \right) \quad \text{VI. 3}$$

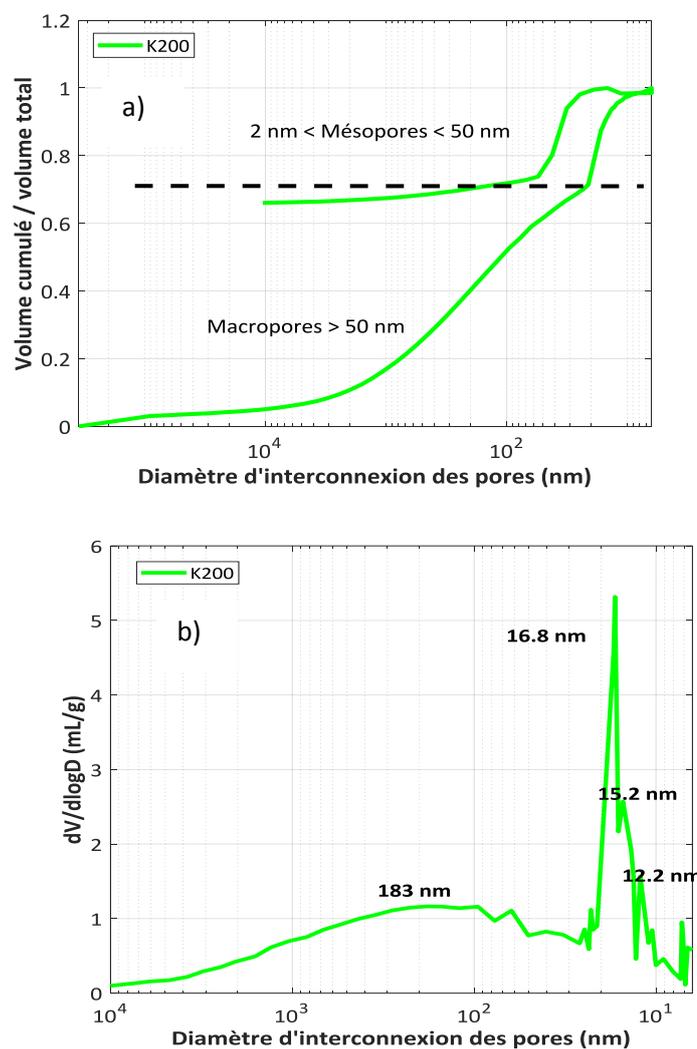
A partir de l'équation VI. 3 et des facteurs de structure  $S_{min}$  extraits de la Figure VI. 4, les fractions volumiques des agrégats  $\Phi_{agr}$  ont été déterminées pour chaque échantillon de silice K200 analysé en comparaison aux résultats obtenus en utilisant l'équation VI. 2 (Tableau VI. 2). Dans les deux cas, la polydispersité n'étant pas la même pour les mêmes valeurs de  $S_{min}$ , on a considéré que le modèle affiné par Genix et Oberdisse (2017) est plus proche de la réalité. De ce fait, la polydispersité des agrégats de silice K200 est considérée comme étant de  $30\%$  selon les calculs effectués en se basant sur le modèle décrit par Genix et al. Il faut bien noter que le premier modèle (Equation VI. 2) repose sur des hypothèses fortes comme la sphéricité parfaite de particules monodisperses et l'absence d'interactions interparticulaires autres que les interactions sphères dures.

**Tableau VI. 2 : Comparaison des fractions volumiques des agrégats obtenues avec les deux modèles de Percus-Yevick**

			Equation VI. 2 (Baeza et al. 2013)	Equation VI. 3 (A. Genix & Oberdisse 2017)
<b>Polydispersité</b>			<b><math>\sigma = 10\%</math></b>	<b><math>\sigma = 30\%</math></b>
<b>Silice K200</b>	<b><math>\Phi_{Si}</math></b>	<b><math>S_{min}</math></b>	<b><math>\Phi_{agr} (\%)</math></b>	<b><math>\Phi_{agr} (\%)</math></b>
<i>Poudre</i>	0,03	0,363	0,145	0,155
<i>50 N</i>	0,08	0,194	0,215	0,255
<i>200 N</i>	0,10	0,134	0,315	0,315
<i>400 N</i>	0,11	0,100	0,360	0,360

Pour vérifier ces résultats, nous les avons comparés aux données expérimentales obtenues en porosimétrie mercure sur des compacts de silices mis en forme à 400 N. Pour cela, on suppose que tous les pores dont les diamètres sont inférieurs ou supérieurs à 50 nm sont considérés comme étant respectivement des mésopores et macropores selon la terminologie IUPAC. Ainsi, les mésopores sont associés aux pores INTRA agrégats et les macropores aux porosités INTER agrégats.

Pour calculer les fractions volumiques des agrégats de silices en utilisant les courbes de porosimétrie mercure, on suppose que les macropores ne peuvent pas être inclus dans les agrégats et que leur diamètre apparent ne peut pas être supérieur au diamètre des agrégats ( $2R_{agr}$ ). C'est en se basant sur ces hypothèses que l'on fait une analogie entre l'approximation de Percus-Yevick, les facteurs de structure apparents inter-agrégats et les résultats de porosimétrie mercure afin de déterminer la fraction volumique en agrégats.



**Figure VI. 7 : Porosimétrie mercure sur compacts de silice K200 mis en forme à 400 N ( $\Phi_{Si} = 11\%$ ). a) Courbe de porosimétrie mercure du volume cumulé de mercure normalisé par le diamètre d'interconnexion des pores, b) Distribution des tailles de pores.**

Ainsi, la Figure VI. 7a présente le volume poreux normalisé en fonction de la pression pour les compacts de silice K200 400 N. Sur le graphe sont annotées les zones correspondantes aux macropores et aux mésopores.

On relève les taux apparents de macropores et de mésopores qui sont respectivement de 71 et 29% pour les compacts K200 – 400 N. Ces valeurs sont dites « apparentes » car elles sont calculées par rapport au volume total poreux des échantillons analysés. En prenant en compte la porosité globale des compacts de silice soit 89% du volume total, les pastilles présentent ainsi des taux réels de macro et microporosités de 63% et de 26% respectivement. Donc, les compacts analysés sont composés de 11% de silice, 26% de micropores et de 63% de macropores.

L'expression de ces résultats en fraction volumique d'agrégats en utilisant le taux de macropores (Equation VI. 4), conduit à une valeur de  $\Phi_{agr}$  égale à 37%.

$$Macropores(\%) = (1 - \phi_{agr}) * 100 \quad \text{VI. 4}$$

La fraction volumique des agrégats  $\Phi_{agr}$  retrouvée en porosimétrie mercure pour des échantillons de silices K200 mis en forme à 400 N est très proche de celle déterminée par l'approximation de Percus-Yevick pour des taux de polydispersité de 30% (Tableau VI.2). Nous avons ainsi pu affirmer et étayer les résultats obtenus en utilisant le modèle de Percus-Yevick sur les poudres de silice K200.

A partir des valeurs des fractions volumiques des agrégats  $\Phi_{agr}$ , les compacités des agrégats de silice K200 dans les échantillons analysés peuvent être extraites à partir de l'équation (Equation VI.5). La compacité d'un agrégat donne une estimation du volume occupé par les particules de silice dans un agrégat donné (Figure VI. 5).

Celles-ci sont regroupées dans le Tableau VI.3. Les résultats obtenus sont respectivement de 19, 31, 32 et 31% pour la poudre de silice K200 et les compacts 50, 200 et 400 N. Donc, en augmentant la contrainte appliquée de mise en forme des pastilles, la compacité des agrégats reste constante (Equation VI.5 – Tableau VI. 3). Cela prouve donc, qu'il n'y a pas de compaction à l'échelle de l'agrégat lors de l'application des essais de compression œdométrique.

$$\kappa = \frac{\phi_{Si}}{\phi_{agr}} \quad \text{VI. 5}$$

#### VI.1.2.2. Anisotropie des particules de silice K200

L'accès aux compacités des échantillons de silices analysés permettent de déterminer la dimension fractale des agrégats de silice pour chaque type d'échantillon analysé. Cette équation est basée sur l'hypothèse d'agrégats sphériques et isotropes. Les calculs effectués en utilisant l'équation VI. 6 donnent des dimensions fractales d'agrégats de l'ordre de 2,48 pour une compacité de 31% pour les compacts (Tableau VI. 3). Dans le cas de la poudre non compactée, la dimension fractale des agrégats est légèrement inférieure avec une valeur de 2,26. Cela peut être associé au fait que dans la poudre, les agrégats de silice ne sont pas alignés, leur réseau est plus lâche ce qui abaisse la valeur de la dimension fractale. En les compactant, on obtient les mêmes valeurs de  $D_f$  et de  $\kappa$  qui augmentent par rapport à la poudre parce qu'il y a interpénétration des agrégats.

$$D_f = \ln \left( \kappa + \frac{\phi_{Si}}{\phi_{agr}} \right) + 3 \quad \text{VI. 6}$$

Or la dimension fractale réelle des agrégats, extraite à partir des courbes de diffusion des suspensions de poudres de silices K200, est de 1,95. Donc les dimensions fractales calculées via l'équation VI. 6 ne peuvent correspondre à celle des agrégats de poudre de silice K200. Les agrégats ne sont donc pas à priori sphériques et isotropes.

Ces observations viennent étayer la discussion autour des distances inter agrégats qui diminuent brutalement en augmentant les contraintes de mise en forme. Comme nous l'avons exposé précédemment dans le paragraphe VI.1.1, ce comportement ne peut pas s'expliquer par des objets sphériques et isotropes. Il apparait de cette étude que les agrégats de poudres de silice pyrogénée K200 sont anisotropes avec des dimensions fractales de 1,95 et un rayon de giration des agrégats de 64 nm.

De plus, ces observations prouvent que les agrégats de silice ne sont pas affectés par les contraintes appliquées lors de la compaction œdométrique. Il semblerait que les évolutions de structure se produisent plus à l'échelle de l'agglomérat.

**Tableau VI. 3 : Dimensions fractales ( $D_f$ ) théoriques des agrégats de silices Konasil 200 des différents échantillons analysés en SAXS, calculés à partir de la formule VI. 6.**

	$\Phi_{Si}$	$\Phi_{agr}$	K (%)	$D_f$
<i>Poudre</i>	0,03	0,155	19	2,26
<i>50 N</i>	0,08	0,255	31	2,48
<i>200 N</i>	0,10	0,325	32	2,48
<i>400 N</i>	0,11	0,360	31	2,46

Après l'analyse de la poudre de silice pyrogénée K200, nous nous proposons de caractériser les poudres précipitées T43 et T365 avec la même méthode, l'objectif étant de comparer les résultats des deux familles de silices étudiées et de les corrélérer aux caractérisations mécaniques des poudres (Chapitre IV et V).

### VI.1.3. Structure des compacts T43 et T365 en SAXS

La Figure VI. 8 représente les intensités réduites des compacts et de poudres de silices T43 et T365 obtenues en SAXS. Elles sont extraites par normalisation des données brutes par les fractions volumiques des échantillons observés.

Dans la région de Porod, les rayons des particules élémentaires des poudres de silice T43 sont de 12 nm. Ces valeurs n'évoluent pas avec la contrainte appliquée pour la mise en forme des compacts. La Figure VI. 8a ne présente pas de grandes différences entre la poudre non compactée et les pastilles compactées. On observe une légère différence des pentes des courbes aux petits angles. Leurs intensités diffusées réduites se superposent aux moyens et grands angles. Cela concorde donc avec une diminution de la compressibilité des compacts lorsque la force appliquée augmente, comme noté pour la silice K200 (Equation II. 21).

Pour les échantillons T365, la normalisation des intensités brutes par la fraction volumique des échantillons se traduit également par une superposition des courbes dans le domaine de Porod. Cela confirme bien que les rayons des particules élémentaires de la poudre de silice T365 sont de 13 nm et que cette valeur reste stable avec le taux de compaction. La comparaison des poudres et des compacts met en évidence une légère diminution des pentes des courbes à l'échelle des agglomérats, en accord avec une augmentation de la fraction solide et de la diminution de la compressibilité isotherme des compacts.

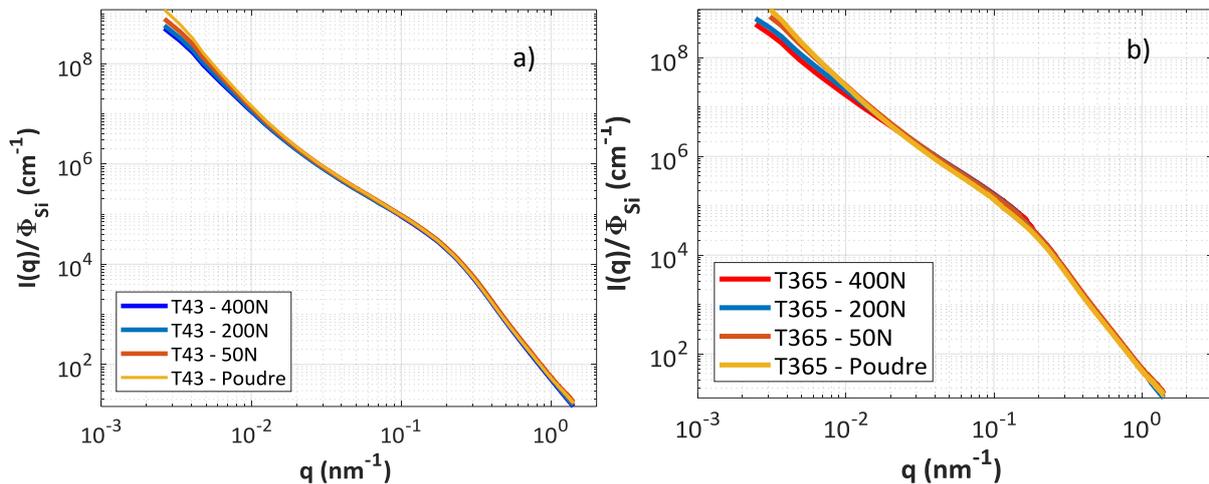


Figure VI. 8 : Intensités diffusées normalisées par la fraction volumique des échantillons analysés (T43 à gauche et T365 à droite)

Les représentations de Kratky des deux silices précipitées étudiées sous différentes formes (en solution, sous forme de poudre sèche ou de compacts) mettent en évidence qu'il n'y pas d'évolution des rayons des agrégats pour les deux silices précipitées T43 et T365 (Figure VI. 9). Il semblerait que quel que soit la fraction volumique de la silice, les rayons des agrégats sont respectivement toujours égaux à 26 nm et 35 nm. L'ensemble des signaux des courbes de la silice T365 ne sont pas parfaitement superposés aux moyennes valeurs de  $q$  comme pour la silice T43. Compte tenu que les données ont toutes été normalisées par la fraction volumique des échantillons analysés, il est fort probable que cela provienne de la polydispersité en agrégats de silice T365 qui est probablement due à la micronisation des poudres.

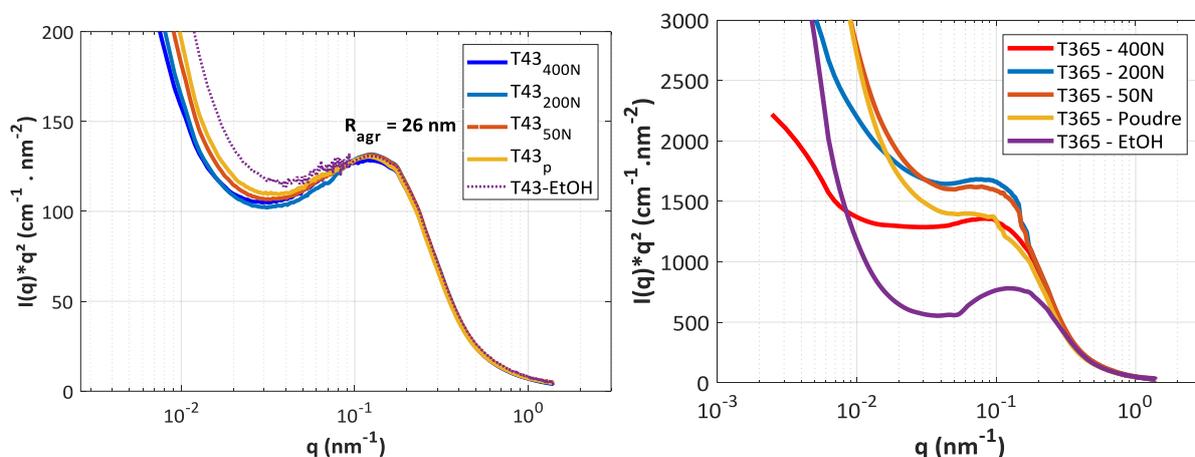


Figure VI. 9 : Représentations de Kratky des silices T43 (à gauche) et T365 (à droite)

Dans le chapitre III, nous avons insisté sur la difficulté à extraire un facteur de forme  $P(q)$  pour les silices précipitées. En effet, leur agrégation importante dès l'étape de synthèse rend difficile une dissolution parfaite dans l'eau ou dans l'éthanol en utilisant des ultrasons. Les images MET (Chapitre III, § III.1.1) ont mis en évidence un aspect plus dense pour les agglomérats de silices précipitées.

Ici, la représentation de Kratky (Figure VI. 9) ne montre pas d'évolution du rayon de giration des agrégats pour les silices précipitées avec l'augmentation de la force de mise en forme des compacts. Si l'on reprend le schéma des rayons de deux sphères mises en contact (Figure VI. 3b), les agrégats de silices précipitées semblent être sphériques. La valeur constante des rayons des agrégats montre qu'il n'y a pas d'interpénétration de ceux-ci lors de la compaction. De plus, les spectres de diffusion présentés sur la Figure VI. 8 confirment qu'il n'y a densification qu'à l'échelle des agglomérats. Et, cette densification est très faible comparée à celle de la silice pyrogénée (car les variations de pentes sont très faibles aux très petites valeurs de  $q$ ).

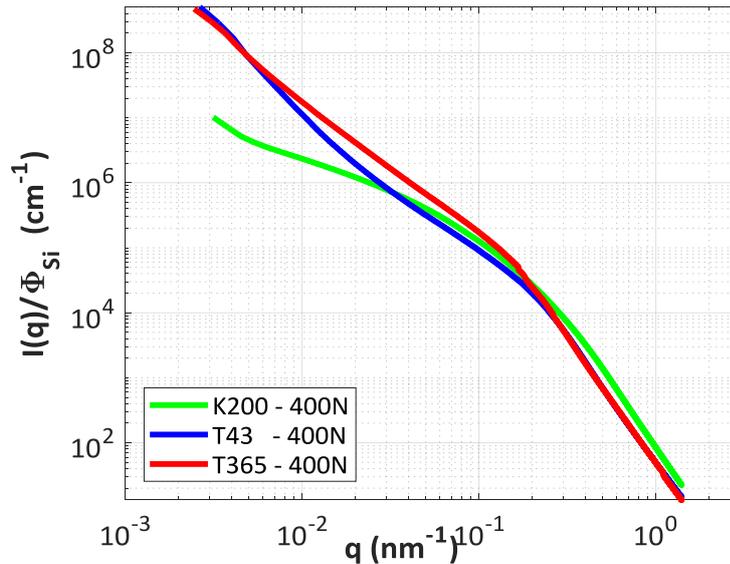
Donc, contrairement aux agrégats de silice K200, les agrégats de poudres de silices T43 et T365 peuvent être assimilés à des objets sphériques et isotropes. Comme décrit dans le paragraphe III.1.3.2.2, les dispersions des silices précipitées T43 et T365 ne nous ont pas permis d'extraire le facteur de forme  $P(q)$  de ces silices. De ce fait, il n'est pas possible de connaître les facteurs de structure  $S_{min}$  pour déterminer les dimensions fractales des agglomérats, des agrégats ainsi que leur compacité.

Toutefois, en se basant sur la littérature portant sur les dimensions fractales des silices précipitées et de gels de silices hydrophiles, l'observation SAXS donne des valeurs comprises entre 2,4 et 2,5 pour la dimension fractale des agglomérats (Bergna. & Roberts 2006; Brinker et al. 1992).

Après l'analyse de la structure multiéchelles des trois poudres de silice, nous nous proposons de comparer les spectres de diffusion des compacts mis en forme à iso-force et à iso-densité de telle sorte à déterminer les différences structurales qui pourraient expliquer les différences de propriétés mécaniques entre les deux familles de silice notées dans les chapitres IV et V.

#### **VI.1.4. Comparaison des compacts de silices à isoforce (400 N) et à isodensité**

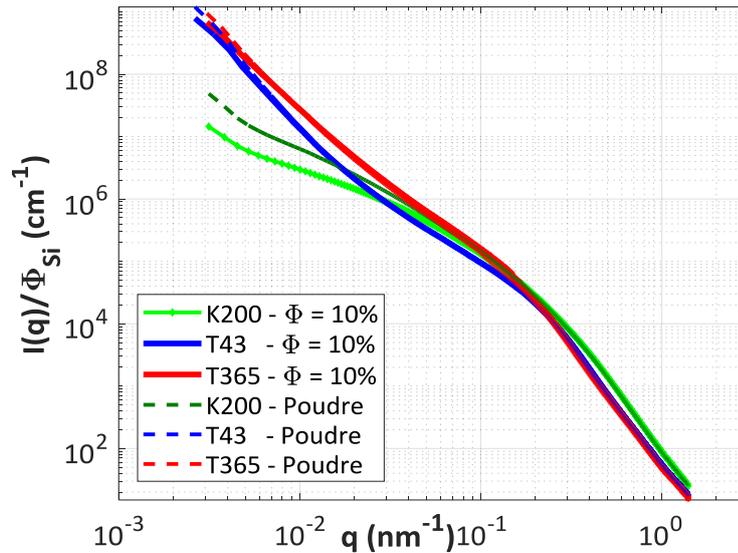
La Figure VI. 10 compare les spectres de diffusion normalisés par les fractions volumiques des compacts de silices mis en forme à isoforce (400 N). Comme nous pouvons l'observer sur la Figure VI. 10, il y a superposition des courbes des silices T43 et T365 dans le régime de Porod tandis que le spectre de la silice K200 est au-dessus de ces dernières. Cela concorde bien avec les rayons de particules élémentaires relevés précédemment : 7 nm pour la silice K200, 12 nm pour la silice T43 et 13 nm pour la silice T365. Donc, la mise en forme des silices n'affecte pas l'échelle de la particule élémentaire.



**Figure VI. 10 : Spectres de diffusion réduits pour des compacts de silices mis en forme à iso-force (400 N). Les fractions volumiques de solide sont respectivement :  $\Phi_{K200} = 11\%$ ,  $\Phi_{T43} = 14\%$  et  $\Phi_{T365} = 16\%$**

Pour des valeurs de  $q$  inférieures à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ , à l'échelle des agrégats et des agglomérats, on remarque que les trois spectres ne sont plus superposés. Dans le cas de la silice K200, on observe que plus on va vers les plus petites valeurs de  $q$ , plus la pente du spectre tend à diminuer. A l'opposé, la pente du spectre T43 augmente sur toute la gamme de  $q$  comprise entre  $2 \cdot 10^{-1}$  et  $7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ , tandis que celle du spectre T365 reste constante sur la même gamme. On distingue tout de même les courbes des deux silices précipitées. Il semblerait que l'impact du facteur de structure soit plus important pour la silice T43 par rapport à la silice T365, ce qui correspondrait à une plus forte interpénétration des agrégats lors de la compaction. Dans le cas de la silice T365, les agrégats semblent être plus gros et les interactions inter-agrégats plus faibles (Baeza et al. 2013; Madeline et al. 2007). Les représentations de Kratky des silices précipitées confirment les plus grands diamètres des agrégats des silices T365 par rapport à la silice T43.

Dans un deuxième temps, on se propose de comparer les spectres de diffusion normalisés par la fraction volumique des différents compacts de silices à isodensité ( $\Phi_{Si} = 10\%$ ). Pour cela, les compacts de silice K200 ont été mis en forme à 200 N tandis que les échantillons de silices précipitées T43 et T365 l'ont été à 50 N (voir chapitre IV) (Figure VI. 10).



**Figure VI. 11 : Comparaison des spectres de diffusion normalisée par la fraction volumique des compacts des silices précipitées et pyrogénée pour des échantillons à isodensité ( $\Phi = 10\%$ )**

Les spectres de la poudre et des compacts de silice K200 à une fraction volumique solide de 10% se superposent dans la gamme des grandes valeurs de  $q$ . Ces spectres se positionnent également au-dessus des spectres des silices T43 et T365. Ce comportement a préalablement été noté dans le cas des poudres sèches non compactées (§ III.1.3.2.3) et est confirmé dans le cas de compacts à isodensité. Donc, dans la région de Porod, les tailles des particules élémentaires n'évoluent pas avec la compression. Elles sont respectivement de 7, 12 et 13 nm pour les poudres de silices K200, T43 et T365.

Plus on descend dans la gamme des valeurs de  $q$ , plus l'organisation des compacts K200 à l'échelle des agrégats et agglomérats diffère de celle des silices précipitées (Figure VI. 11). En effet, pour la silice K200, la compaction de la poudre entraîne un abaissement de la pente du spectre aux moyens et très petits angles (Figure VI. 11). Il y a densification du réseau et donc une augmentation de l'impact du facteur de structure, comme déjà discuté dans le paragraphe II.6.2.2.1. Lors de la décomposition de l'intensité des spectres, l'augmentation de l'impact du facteur de structure est favorisée lors du rapprochement des agrégats entre eux ou lors de l'augmentation du taux d'agrégation. Les spectres de diffusion des silices précipitées n'évoluent pas entre les poudres et les compacts à 50 N. Il y a superposition totale des spectres des poudres et des compacts pour chacune des deux silices.

Comme pour le cas des compacts à isodensité, on note toutefois des écarts de spectres de diffusion de la silice T43 et T365 entre  $2 \cdot 10^{-1}$  et  $4 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ . Cela s'explique par la plus grande taille des agrégats de silice T365 (§ VI.1.3) et par une différence de surfaces spécifiques entre les deux silices précipitées. En effet, la surface spécifique de la silice T43 est supérieure à celle de la silice T365 ( $250 \text{ m}^2/\text{g}$  vs  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ ), on peut penser qu'une surface spécifique plus élevée pour la silice T43 et qu'une plus petite taille d'agrégats peuvent être corrélées à un plus grand nombre de points de contacts entre agrégats. Cela expliquerait le décalage du spectre de la silice T43 vers de plus faibles valeurs d'intensité de diffusion (Figure VI. 10 et 11). Plus le nombre de points de contacts augmente, plus le facteur de structure est important.

En conclusion, les spectres de diffusion de rayons X aux petits angles ont permis de caractériser chacune des trois échelles structurales. L'analyse de nos trois silices sous différentes formes (solution,

poudre sèche, compacts) a montré l'évolution des tailles des agrégats et agglomérats de silices avec les forces appliquées lors de la mise en forme des pastilles. Ainsi, les silices précipitées T43 et T365 sont isotropes et possèdent des rayons d'agrégats constants pour toutes les contraintes de compaction étudiées. Par contre, il s'avère que les agrégats de silices pyrogénée sont anisotropes et présentent des structures globales différentes de celle des silices précipitées. L'augmentation de la fraction volumique des compacts montre une nette diminution des rayons d'interpénétration des agrégats. Et, les dimensions fractales théoriques des échantillons de silices K200 étudiés ne concordent pas avec les dimensions fractales réelles extraites à partir des spectres de diffusion ( $D_{f-K200} = 1,95$ ). On confirme ainsi que les agrégats de poudre de silice K200 sont anisotropes. Les images de MET mettent en évidence des agglomérats de silice K200 plus longs et aplatis que pour les silices précipitées (Figure III. 1).

Quant aux silices T43 et T365, leurs rayons d'agrégats n'évoluent pas significativement avec la contrainte appliquée lors de la mise en forme des échantillons. Leurs formes d'agrégats semblent être sphériques, contrairement aux agrégats de silice pyrogénée. La comparaison des spectres des compacts de silices précipitées à isodensité montre une très faible réorganisation de la structure à l'échelle de l'agglomérat. Pour une force de compaction de 400 N, la densification apparaît à l'échelle des agglomérats sans pour autant impacter les plus petites échelles des poudres.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'évolution des structures des poudres et des compacts de silices vieilles dans le but de connaître l'impact du vieillissement sur les systèmes étudiés. Cela nous permettra de confronter ces données aux résultats des essais mécaniques présentées dans les chapitres IV et V.

## VI.2. Etude du vieillissement des silices amorphes nanostructurées

Le vieillissement hygrothermique des poudres de silices nanostructurées amorphes a montré une influence importante sur le comportement de ces poudres en compression œdométrique, ainsi qu'en fluage et en relaxation.

Pour cette étude, nous n'avons pas utilisé exactement les mêmes échantillons entre les essais mécaniques et les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles. Néanmoins, grâce à l'excellente reproductibilité des résultats de mise en forme des échantillons par compression œdométrique, nous nous autorisons à faire une étude comparative qui sera discutée dans le chapitre VII.

Pour suivre l'évolution de la structure en fonction des vieillissements effectués, nous allons progressivement décrire les spectres de diffusion obtenus pour les poudres puis pour les compacts.

### VI.2.1. Structure des poudres vieilles et non vieilles

#### VI.2.1.1. Cas de la poudre Konasil 200 (K200)

Dans un premier temps, nous nous proposons de suivre l'évolution des structures de chacune des trois poudres étudiées. Pour la poudre de silice K200, nous avons testé deux conditions de stockage différentes, que nous avons comparé à l'état de réception (brut) des poudres. Ainsi, le graphique à gauche de la Figure VI. 12 représente les spectres de diffusion réduits des poudres de silices K200 de référence (K200p), des poudres stockées dans une étuve à 140°C pendant 12 mois et de la poudre K200 vieillie en enceinte climatique 24h à 70°C et 90% HR.

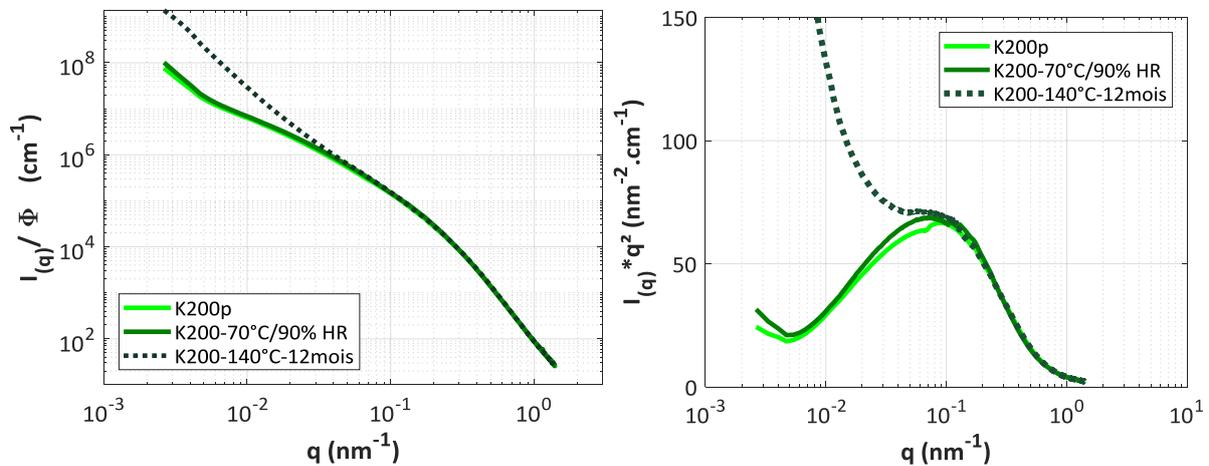


Figure VI. 12 : Spectres de diffusion des silices K200 vieilles et non vieilles (à gauche) et représentation de Kratky de ces mêmes échantillons (à droite).

La normalisation des spectres de diffusion se fait en utilisant la même méthodologie que celle développée dans le paragraphe III.1.3.2.1. Les fractions volumiques relevées à partir des essais de compression œdométrique concordent parfaitement avec les valeurs obtenues en utilisant les contrastes silice/air (§III.1.3.2.1).

La comparaison de ces trois spectres met en évidence deux signatures différentes de la même poudre. Ainsi, les trois spectres se superposent sur l'ensemble des gammes des grandes et moyennes valeurs de  $q$ . Les tailles des particules élémentaires et des agrégats semblent rester constantes. En effet, les

pentés dans la région de Porod suivent une évolution en  $q^{-4}$ . Et, la représentation de Kratky confirme une même distance inter-agrégats (26 nm) quel que soit l'état des poudres.

Toutefois, les spectres divergent pour les valeurs de  $q$  inférieures ou égales  $7.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , c'est-à-dire, à partir de l'échelle qui correspond aux agglomérats. Les spectres de la poudre de référence et de la poudre vieillie pendant 24h à 70°C et 90% HR se superposent. A priori, on n'observe pas de modification de la structure des poudres. Le stockage des silices à l'étuve à 140°C pendant 12 mois entraîne par contre de fortes variations de la structure avec :

- une augmentation de la fraction volumique des compacts en passant de 3% pour la silice de référence, à 5% pour la poudre vieillie en étuve,

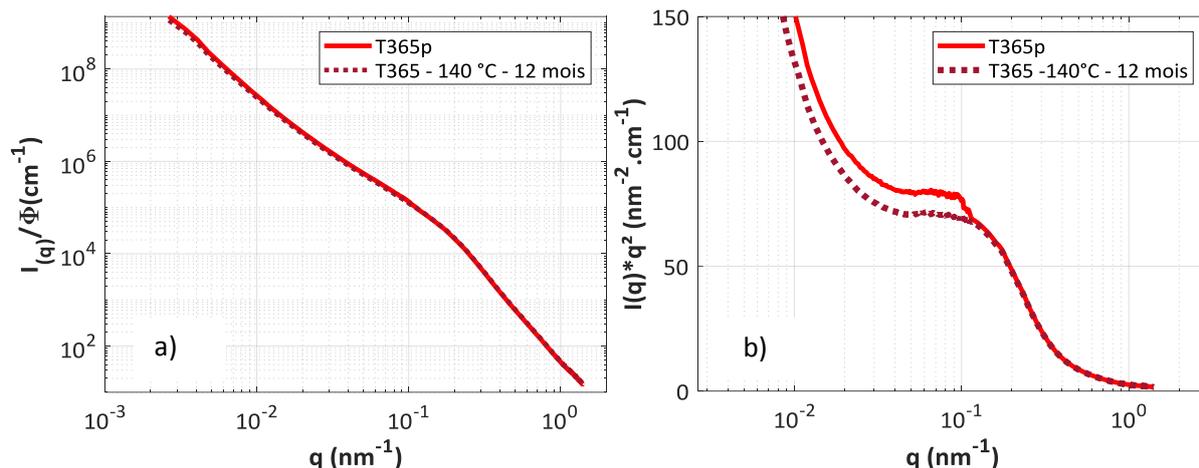
- une augmentation des pentes des spectres de diffusion aux petits angles. Sachant que l'intensité diffusée est fonction des facteurs de forme et de structure, il est intéressant de noter que l'augmentation de la pente de  $I(q)$  ne peut corrélérer qu'avec une augmentation de l'impact du facteur de forme  $P(q)$ . En effet, l'augmentation de  $S(q)$  a tendance à diminuer les exposants des pentes des spectres de diffusion suite à l'augmentation des interactions spatiales entre agrégats. L'augmentation du facteur de forme correspond à une augmentation des tailles des objets, conséquence d'un « frittage » des agrégats et agglomérats lors du conditionnement en température élevée et sous forte humidité relative. En effet, l'augmentation de la fraction volumique en silice des compacts (près de 2 fois supérieure après vieillissement) conduit à la formation d'agrégats plus denses et plus lourds. Le décalage du spectre de diffusion vers la droite (Figure VI. 12a) correspond à une augmentation de la dimension fractale des agrégats de silice qui passent ainsi de 2,4 pour la silice de référence à 2,7 pour la poudre vieillie,

- une moins bonne définition du pic d'agrégat en représentation de Kratky mettant en évidence une remontée de pente après le pic de Kratky pour les petites valeurs de  $q$ . La Figure VI. 12b montre une variation monotone dans les valeurs de  $q$  étudiées. Cela donne l'impression qu'on passe d'un réseau de collier de perle à une structure homogène et continue sur l'épaisseur.

Pour des problèmes techniques lors des essais SAXS à l'ESRF, nous n'avons pas pu récupérer les spectres de la poudre T43 vieillie. Nous exposerons uniquement les résultats obtenus pour la silice T365.

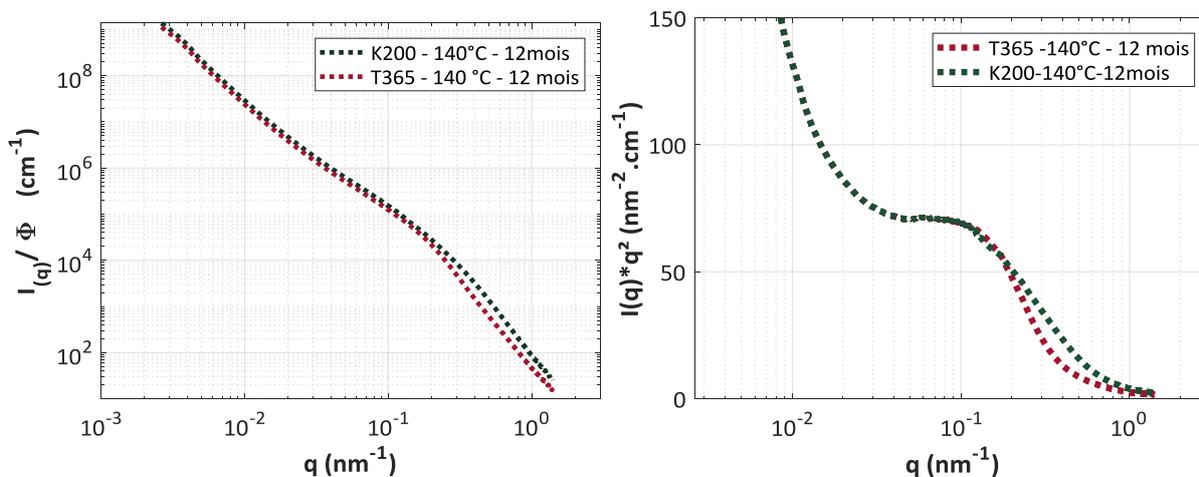
#### VI.2.1.2. Cas de la poudre Tixosil 365 (T365)

La comparaison des échantillons de poudre de silice T365 de référence (non vieillie) et vieillie en étuve à 140°C pendant 12 mois ne montre aucune évolution des spectres de diffusion normalisés par leurs fractions volumiques respectives (Figure VI. 13a). La représentation de Kratky de la silice T365 confirme que les rayons des agrégats n'évoluent pas dans les conditions imposées (140°C pendant 12 mois).



**Figure VI. 13 : Spectres de diffusion réduits de la poudre de silice T365 vieillie et non vieillie (a) et représentation de Kratky de ces mêmes poudres (b).**

La comparaison des spectres normalisés par la fraction volumique de la silice pyrogénée K200 et de la silice précipitée T365 vieillies à 140°C pendant 12 mois en étuve montre la forme des agrégats de silice K200 ressemble à ceux de la poudre T365. En effet, la Figure VI. 14 montre une superposition des spectres de diffusion réduits et des représentations de Kratky pour toutes les valeurs de  $q$  inférieures ou égales à  $10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ .



**Figure VI. 14 : Comparaison des spectres de diffusion réduits et des représentations de Kratky des silices K200 et T365 séchées à 140°C pendant 12 mois**

En résumé, le vieillissement accéléré en enceinte climatique à 70°C et 90% HR de la silice K200, montre que la fraction volumique de silice dans la poudre, les tailles des particules élémentaires ainsi que les distances inter agrégats dans la poudre ne changent pas significativement entre la silice de référence et la silice vieillie en enceinte climatique (70°C et 90% HR – 24h).

Quant au vieillissement à 140°C en étuve à faible taux d'humidité relative pendant 12 mois, il a mis en évidence une forte évolution de la structure des poudres de silices K200 et aucune modification pour la poudre de silice T365. Le vieillissement de la silice pyrogénée dans ces conditions expérimentales modifie la structure des agglomérats. Leur taille caractéristique est supérieure à  $1 \mu\text{m}$ , soit supérieure à la gamme des  $q$  utilisés en SAXS pour ces travaux. A l'opposé, les deux premières échelles d'organisation de la silice ne sont pas affectées par ce traitement. Les rayons des particules

élémentaires et des distances inter centres des agrégats sont respectivement de 7 et 26 nm. La densification du réseau, illustrée par l'augmentation de la fraction volumique en silice de 0,03 à 0,05, se traduit logiquement par une densification des agglomérats. La poudre de silice T365 n'apparaît pas fortement affectée par le traitement thermique à 140°C pendant un an. Pour expliquer les différents comportements observés, une hypothèse est proposée en se basant sur la coalescence des points de contact entre agglomérats de silice par un processus équivalent à un « frittage ».

Le séchage des silices à 140°C élimine l'eau physisorbée en surface (Zhuravlev 2000). Un prolongement de ce traitement thermique favoriserait la formation de ponts siloxanes par la fusion de deux silanols et l'élimination d'une molécule d'eau. Cette coalescence serait à l'origine de la densification des agglomérats et de l'augmentation du facteur de forme des agrégats et donc de l'augmentation de la fraction volumique en silice dans la poudre.

L'analyse SAXS de l'évolution de la structure des poudres de silices après vieillissement a mis en évidence d'importantes modifications structurales pour la silice pyrogénée K200, contrairement aux silices précipitées. On a montré que le vieillissement thermique a conduit à l'augmentation du facteur de forme des agrégats et à leur densification. On peut supposer que la forme des agrégats est modifiée :

- soit à la suite d'une densification de la structure par coalescence de particules élémentaires et diminution de la porosité des agrégats,
- soit par union des agrégats voisins par leur multiples points de contacts, ce qui forme in fine des agglomérats plus gros, plus denses et plus rigides

### VI.2.2. Vieillessement des compacts de silice

Après avoir analysé le vieillissement des poudres de silices, on se propose de suivre le vieillissement de compacts de silice K200. Pour cela, nous avons sélectionné :

- une poudre de silice K200 vieillie à 100% HR – 23°C pendant 12 mois puis compactée à 400 N,
- une poudre de référence compactée à 400 N puis vieillie à 100% HR – 23°C pendant 12 mois. Cela revient à mettre une pastille de silice K200 à vieillir dans l'enceinte.

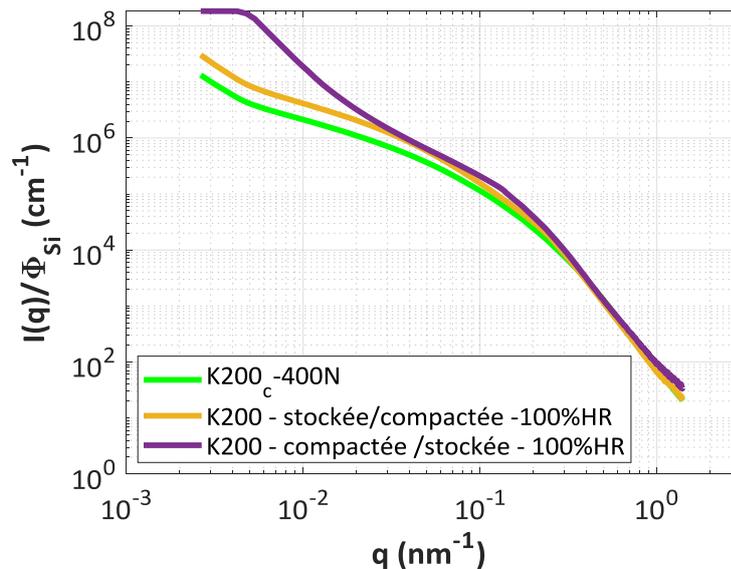
Les résultats sont regroupés dans la Figure VI. 15. Ils montrent une nette différence entre les spectres de diffusion normalisés par la fraction volumique des silices vieillies avant et après compaction pour la silice K200. La comparaison des spectres de diffusion des compacts de silices K200 brute et de silice K200 vieillie à 100%HR – 23°C pendant 12 mois montre une augmentation de l'intensité des spectres de diffusion à partir de  $4.10^{-1} \text{ nm}^{-1}$ . Cela est également vérifié pour le compact mis en forme à 400 N puis vieilli à 100% HR – 23°C pendant 12 mois.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que les vieillissements dans des milieux saturés en vapeur d'eau génèrent une réorganisation de la structure à partir de l'échelle des agrégats. A l'échelle des particules élémentaires, les évolutions de tailles des particules ne sont pas visibles mais on peut penser qu'on est à la limite d'un éventuel changement de structure.

Au-delà de  $2.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ , soit à l'échelle des agglomérats, la courbe de diffusion du compact vieilli en atmosphère saturée après compaction montre une pente plus élevée que celles des deux autres spectres. Il y a donc un fort réarrangement à l'échelle des agglomérats de silices. Comme pour le cas des vieillissements à 140°C pendant 12 mois, le décalage du spectre violet vers le haut provient d'une

augmentation du facteur de forme de la silice K200. Il est davantage augmenté lorsque la structure est pré-compactée avant vieillissement. En effet, la compaction rapproche les agglomérats. Par conséquent, la croissance du nombre de points de contacts est facilitée par rapport à un vieillissement de poudre.

Cela montre donc que la densification du réseau se fait par coalescence des multiples points de contact entre voisins, à l'échelle des petits agglomérats. De ce fait, les densités des compacts de silice passent respectivement de 11 à 17% pour la silice de référence et le compact vieilli pendant 12 mois à 100% HR (Tableau VI. 4).



**Figure VI. 15 : Evolution des spectres de diffusion normalisés par la fraction volumique de silice pour des poudres de silice K200 stockées à 100% d'humidité relative pendant 12 mois puis compactées à 400N et de poudre de silice K200 brute, compactée à 400 N puis vieillie à 100% HR pendant 12 mois.**

Donc, comme dans le cas du vieillissement thermique à 140°C, on montre dans cette étude que le vieillissement de la silice K200 à 100%HR - 23°C s'accompagne d'une augmentation du facteur de forme et d'une réorganisation de la structure des silices dès l'échelle des agrégats. Cela s'apparente à une augmentation du nombre de contacts au sein même d'un agrégat et/ou entre des agglomérats voisins.

**Tableau VI. 4 : Fraction volumique des silices  $\Phi_{Si}$  des compacts mis en forme à 400 N pour des poudres de silices K200 prises dans différents états**

	$\Phi_{Si}$
<b>K200c – 400N, ambiante</b>	0,11
<b>K200 stockée 100%HR – vieillie puis compactée à 400 N</b>	0,13
<b>K200 compactée à 400 N – puis stockée à 100%HR</b>	0,17

## Conclusion du chapitre VI

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'évolution des compacts de poudres de silices étudiées en fonction de la contrainte de compaction appliquée ainsi que du vieillissement sous différentes conditions thermique et hygrométrique.

Dans la première partie, nous avons montré que les pentes des spectres de diffusion évoluent à l'échelle des agglomérats pour les trois silices étudiées. Ce comportement est plus marqué pour la silice pyrogénée que pour les deux silices précipitées. En effet, l'augmentation de la contrainte appliquée lors de la mise en forme des compacts favorise l'interpénétration des agglomérats de silices, ce qui engendre l'augmentation de l'impact du facteur de structure sur l'intensité du spectre de diffusion.

Ensuite, l'estimation des fractions volumiques et des dimensions fractales des agrégats pour la silice K200 a mis en évidence une anisotropie des agrégats de la silice pyrogénée. A contrario, les agrégats de silices précipitées apparaissent de forme quasi-isotrope.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons caractérisé l'impact d'un vieillissement thermique et hydrique sévère sur les poudres et compacts de silice K200. Dans les deux cas analysés, les vieillissements conduisent à une augmentation du facteur de forme des agrégats de silices K200. Les dimensions fractales des agglomérats et agrégats sont modifiés. On passe ainsi de 2,4 à 2,7 pour des vieillissements à 140°C pendant 12 mois. Dans ces conditions, les spectres de diffusion de la silice K200 se superposent à ceux de la silice T365 à l'échelle des agglomérats. Les dimensions fractales sont donc identiques. De ce fait, on peut penser que le vieillissement conduit à un frittage des silices qui densifie les agglomérats et agrégats et modifie leurs dimensions et leurs formes. Ce comportement n'a pas pu être observé pour les silices précipitées, leurs spectres de diffusion avant et après vieillissement sont superposés.

Finalement, la comparaison des vieillissements d'une poudre de silice K200 vieillie à 100%HR-23°C puis compactée et d'une pastille de la même silice compactée à l'ambiante puis vieillie à 100% HR-23°C montre que plus les agglomérats sont proches, la densification de la matière nanostructurée sera facilitée. On peut alors affirmer que la densification des silices pyrogénées conduit aux dimensions fractales des silices précipitées. On passe ainsi d'agrégats et d'agglomérats anisotropes à des structures isotropes.

Cette étude SAXS a permis de distinguer plusieurs différences structurales entre les deux familles de silices analysées. Dans le dernier chapitre, nous nous proposons de discuter sur la globalité des résultats obtenus en caractérisation mécanique et structurale de telle sorte à pouvoir apporter une réponse à la problématique de départ, un des objectifs de la thèse étant de comprendre quelle est l'origine des différences de propriétés mécaniques entre silices précipitées et pyrogénées.

## VII. Discussion

## Introduction

Les résultats obtenus durant ces trois années de thèse sont nombreux. Ce manuscrit permet de rassembler les résultats les plus importants sur les propriétés mécaniques et structurales de poudres et de compacts de silices nanostructurées amorphes à très fortes porosités (> 90%). Comme exposé dans le chapitre bibliographique, les essais développés sur ce type de matériaux à l'état de poudres séchées sont rares. Néanmoins, nous retrouvons quelques références portant sur les systèmes de silices agrégées à partir de suspensions colloïdales. Généralement, ces systèmes agrégés en milieu aqueux sont utilisés pour le traitement de surface de différents matériaux afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques, optiques, ou hydriques entre autres (Ragueh 2011; Moro 2013; Madeline 2005). A l'état sec, ils sont également utilisés comme adjuvants et charges dans les pneumatiques, les composites ou encore les comprimés pharmaceutiques, les cartouches d'encre ou les cosmétiques (Leturia & Saleh 2016; Lalliche 2009; Rimola et al. 2013; Hakim et al. 2005; Baeza et al. 2016; Castellanos & Quevedo 2005).

L'objectif de ce projet étant de comprendre l'origine des différences de propriétés mécaniques observées entre les silices précipitées et pyrogénées, nous proposons dans ce dernier chapitre de discuter et de corréliser les résultats obtenus lors des deux volets principaux de l'étude proposée : les propriétés mécaniques des poudres et des compacts de silice ainsi que leurs caractéristiques structurales multiéchelles.

### VII.1. Dimension fractale et propriétés mécaniques des silices

Les essais de diffusion de rayons X aux petits angles et les essais mécaniques sur les trois poudres de silices étudiées ont montré d'importantes différences entre les deux familles de silices testées. Ainsi, les essais de compression œdométrique, d'indentation sphérique et de flexion biaxiale ont montré une plus forte rigidité de la poudre de silice K200 par rapport aux silices T43 et T365 à isodensité ainsi qu'à isoforce de compaction.

Pour rappel, les essais de compression œdométrique ont montré la plus faible compacité de la silice K200. La densité apparente de la poudre avant compression est plus de deux fois plus faible que celles des silices précipitées. Après compaction à isoforce, les densités des compacts de silice pyrogénée (FS) sont plus faibles et présentent tout de même des modules œdométriques plus élevés que les compacts de silice précipitée. La même observation a été faite en indentation instrumentée. La silice K200 présente les valeurs les plus élevées de dureté et de module d'Young, avec des valeurs environ deux fois plus importantes pour une même fraction volumique solide. En dernier, les essais mécaniques de flexion biaxiale montrent une résistance à la contrainte de traction 5 fois plus élevée que celle de la silice K200 par rapport aux silices T43 et T365.

Donc, les essais mécaniques ont permis de retrouver l'efficacité mécanique de la silice pyrogénée sans pour autant apporter de réponse sur la cause et l'origine de ces divergences.

Ainsi, en observant les résultats structuraux obtenus pour la poudre de silice K200 en SAXS, on note que sa structure diffère de celle des silices précipitées principalement, par :

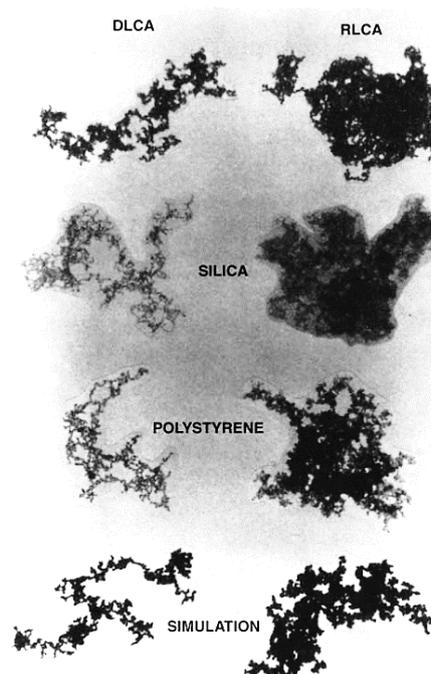
- **la taille des particules élémentaires** : pour la silice pyrogénée, les rayons des particules élémentaires sont d'environ 7 nm contre 12 et 13 nm pour respectivement les silices T43 et T365,

- **la taille des agrégats** : la silice K200 présente des agrégats de silice d'environ 64 nm de rayon de giration contre respectivement 26 et 36 nm pour les silices T43 et T365,
- **la dimension fractale des agglomérats** : les spectres de diffusion ont montré des valeurs de 1,95 pour la silice K200 contre des valeurs de 2,4 à 2,7 pour les silices précipitées (Bergna. & Roberts 2006).

En effet, les faibles valeurs de dimensions fractales obtenues pour la silice pyrogénée est souvent retrouvées dans la littérature pour la silice Aerosil 200, qui en fait la même silice que la silice Konasil 200 seuls leurs noms commerciaux diffèrent. Comme présenté dans le chapitre I paragraphe I.3.1 lors de la description de la croissance des agglomérats, les  $D_f$  d'ordre 2 correspondent à des croissances d'agglomérats selon le régime DLCA (Diffusion limited cluster-cluster agrégation). Ainsi, plus la valeur de la dimension fractale diminue, plus les agglomérats formés sont à structure ouverte et parfois linéaire lorsque la  $D_f$  est proche de 1 (Rouquerol et al. 2014; Hyeon-Lee et al. 1998; Wengeler et al. 2007; Bergna. & Roberts 2006).

Par apposition à ce premier régime de croissance, les dimensions fractales supérieures à 2 correspondent à une croissance d'agglomérats selon le régime RLCA (Reaction Limited Cluster-Cluster Aggregation). Ainsi, ce modèle de croissance conduit à des agrégats plus denses et de formes plus sphériques.

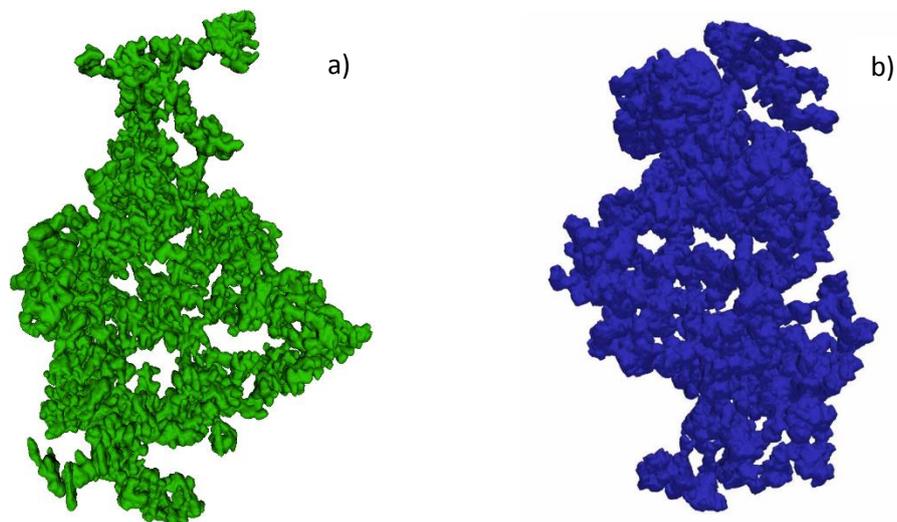
Comme le représente la Figure VII. 1, les dimensions fractales associées à chaque régime sont retrouvées pour différents matériaux : les particules d'or, de silice, de polymère et également par simulation numérique (Bergna. & Roberts 2006).



**Figure VII. 1 : Images MET d'agrégats d'or, de silice, de polystyrène synthétisés selon les régimes de diffusion à croissance limitée (DLCA) et via le régime de croissance limité par la réaction limitée (RLCA), et de clusters d'agglomérats obtenus par simulation numérique via ces deux modes de croissances (Bergna. & Roberts 2006).**

Compte tenu de ces résultats ainsi que de ceux obtenus en SAXS, il est fort probable que la croissance des agglomérats de silice K200 se fasse suivant un régime DLCA tandis que ceux des silices précipitées T43 et T365 suivent une croissance en régime RLCA.

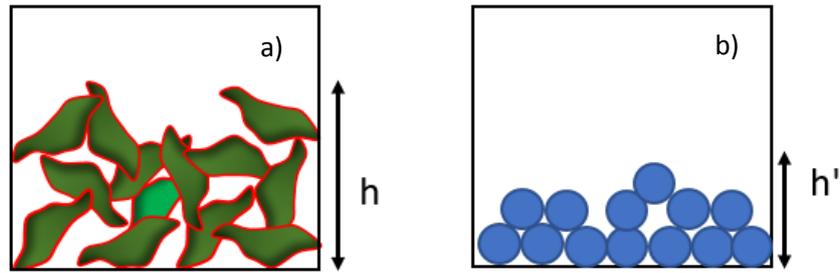
Donc, la dimension fractale de la silice pyrogénée conduit à des agrégats et agglomérats de silices ouverts et faiblement denses. La fraction volumique des agrégats est de 19% pour la poudre non compactée et la fraction volumique en silice de la poudre est de 3%. Ces valeurs confirment la faible compacité des poudres K200 et des agrégats qui la constitue. A l'échelle macroscopique, les essais de compression œdométrique ont montré la très faible compacité de la poudre de silice K200 par rapport aux deux silices précipitées. En effet, la poudre K200 non compactée montre une densité apparente d'environ 55 kg/m<sup>3</sup> tandis que pour les deux silices précipitées, les densités apparentes des poudres sont de 130 kg/m<sup>3</sup> (Figure IV.2). La discussion présentée dans le chapitre III, paragraphe III.4 et les résultats des représentations de Kratky de la silice K200 ont étayé l'hypothèse de l'anisotropie des poudres de silices K200. Il semblerait donc que la faible dimension fractale de la silice K200 ( $D_f = 1,95$ ), la faible compacité de ses agrégats, ainsi que l'évolution des distances inter agrégats lors de la compaction confirment l'hypothèse de l'anisotropie de la poudre pyrogénée. Cette hypothèse est vérifiée par les images de tomographie électronique de la silice A200 et de la silice T43 publiées dans les travaux de Roiban et al permettant de comparer l'architecture en 3D des agglomérats de ces deux poudres (Figure VII.2).



**Figure VII. 2 : Images de tomographie électronique obtenues pour les agglomérats de silices A200 (a) et T43 (b) (Roiban et al. 2016).**

La Figure VII. 2 met en évidence des agglomérats qui montrent une plus grande porosité pour la silice pyrogénée. La structure donne l'impression d'une croissance plus en surface qu'en volume contrairement à l'agglomérat de silice T43 qui semble moins poreux, plus dense et plus volumineux.

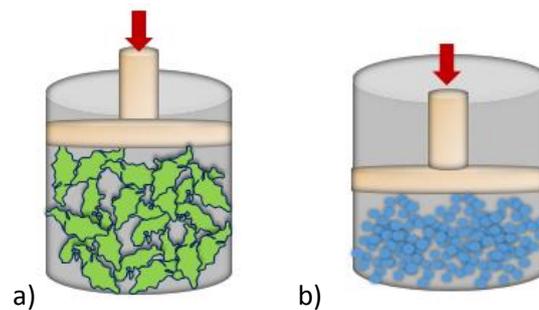
D'ailleurs, le remplissage d'un volume donné par le même nombre d'objets de formes isotropes et anisotropes n'occupe pas le même espace (Figure VII. 3). Dans le cas des objets anisotropes, on remarque que l'irrégularité des structures entraîne une occupation d'un plus grand volume. Lorsque les objets sont plus sphériques, leur organisation est plus structurée et plus ordonnée. Le volume occupé est donc plus petit.



**Figure VII. 3 : Distribution du même nombre d'objets anisotropes (a) et isotropes (b) dans un volume donné.**

Cette schématisation permet d'interpréter les résultats de compression œdométrique des poudres. Ces essais ont montré la plus faible compacité de la silice pyrogénée K200, avant et après compaction. Dans le premier cas, si on suppose que les agglomérats de silice K200 sont anisotropes, leur répartition aléatoire dans la matrice occuperait plus d'espace et montrerait une hauteur apparente de poudre plus élevée que celle des silices précipitées (T43 et T365). C'est en effet ce que l'on observe sur la Figure IV.1.

Après compaction, la densité des compacts de silice K200 est plus faible que les compacts de silice précipitée. Cela concorde également avec l'anisotropie de la poudre de silice K200. En effet, la disposition aléatoire des agglomérats dans la matrice permet d'augmenter le nombre de points de contact entre les agglomérats rapidement lors de la compaction. De ce fait, le seuil de percolation de la phase solide, faisant apparaître un chemin solide résistant à la déformation, apparaît pour une plus faible fraction volumique de solide par rapport à des agrégats de forme sphérique. L'influence du facteur de forme de particules sur le seuil de percolation est d'ailleurs connue, voir par exemple les travaux de Garboczi et al sur des particules de forme ellipsoïdales (Garboczi et al. 1995). Pour une même densité de compacts, la silice K200 présente de meilleures propriétés mécaniques, comme il a été noté pour les essais locaux en indentation sphérique. Les silices précipitées isotropes ont tendance à se compacter plus facilement et la résistance à la compression n'apparaît que tardivement (Figure VII. 4).



**Figure VII. 4 : Schématisation des hauteurs des poudres de silice pyrogénée (a) et précipitée (b) en compression œdométrique**

Au final, le modèle de croissance des agglomérats lors de la synthèse de la silice est un paramètre de premier ordre car il contrôle l'architecture des agglomérats et leur agencement dans l'espace. Plus la dimension fractale  $D_f$  est faible, plus les objets sont anisotropes et plus les compacts de poudres de silices sont aérés et peu denses.

Toutefois, il reste important de souligner que la dimension fractale et l'architecture des compacts n'est pas le seul élément qui puisse justifier la rigidité des silices. La chimie de surface semble avoir

également une influence directe sur la cohésion des silices. Plus fortes sont les interactions interparticulaires, plus rigide est le squelette de silice des compacts.

## **VII.2. Quelle échelle contrôle les propriétés mécaniques ?**

Les poudres de silices ayant une organisation multiéchelles, il est important de savoir quelle échelle intervient le plus sur le comportement des poudres de silice lors de leur compaction.

En modifiant la granulométrie des silices T43 et T365 (chapitre IV, § IV.4.2), nous avons noté que le procédé de mise en forme des poudres (micronisation pour la T365 et broyage pour le T43) impacte leur compaction. En effet, la micronisation a tendance à former des poudres dont les tailles de grains sont polydisperses. De ce fait, la compaction des silices formées est facilitée et les compacts finaux sont plus denses (Figure IV.23). Cela peut notamment expliquer les différences de compaction notées entre les silices T43 et T365, cette dernière forme les compacts les plus denses après sollicitation.

Les résultats SAXS présentés dans le chapitre VI ont mis en évidence un changement de pentes des spectres de diffusion aux petites valeurs de  $q$  lorsque que la force de mise en forme des compacts augmente. Ce phénomène est plus marqué pour la silice K200 que pour les deux silices précipitées. Il semblerait donc que jusqu'à des contraintes de 1,2 MPa, le réarrangement des poudres se fait à partir des plus petits agglomérats de silice. Quant aux tailles des particules élémentaires et des agrégats, elles restent inchangées durant les sollicitations mécaniques.

Plusieurs références mettent en évidence l'impact des tailles des particules élémentaires dans la dureté du squelette de silice. Ainsi, lorsque leur diamètre diminue, les propriétés mécaniques sont améliorées (Chapitre I, § I.5.2.1). Ces hypothèses ayant été vérifiées par Madeline et al dans leurs travaux sur des systèmes agrégés de silices colloïdales, on peut penser que les bonnes propriétés mécaniques de la silice K200 proviennent également de sa petite taille de particules élémentaires par rapport à celles des silices PS. Il faut noter que plus la taille des particules est petite, plus le nombre de contact augmente. Ainsi, la cohésion et la rigidité du squelette solide est importante. Il est également probable que la formation des particules élémentaires joue un rôle sur la croissance et l'organisation des agrégats et agglomérats.

## **VII.3. Chimie de surface et propriétés mécaniques**

L'étude du vieillissement des poudres ainsi que celle de l'hydrophilisation des silices a mis en évidence le rôle de l'eau physisorbée sur les silices sur le comportement en compression œdométrique et lors du fluage. Ainsi, plus la quantité d'eau physisorbée augmente, plus la compaction des poudres est facilitée. Cela peut s'expliquer par l'écrantage des forces de Van der Waals en présence d'eau au profit des forces capillaires. Ce phénomène est plus marqué pour les silices précipitées car elles sont fortement hydrophiles. Par rapport à leur état de réception, la quantité d'eau physisorbée est 7 fois plus élevée que celle retrouvée sur la silice K200.

Les essais de vieillissement et de stockage hygrothermique de la silice K200 ont montré l'effet de l'hydrophilisation sur la rigidification des compacts et le changement de l'architecture des silices. Le passage des dimensions fractales des agglomérats de silices K200 de 1,95 à 2,4 confirment que l'impact de la chimie de surface sur la densification. Ce comportement n'a pas été observé pour la silice T365

du fait que sa surface est déjà hydrophile à l'origine. Plus l'affinité des silices pour les molécules d'eau augmente avec le nombre de fonctions OH en surface, plus la compacité de la silice augmente.

La chimie de surface apparaît donc en lien direct avec la dimension fractale des agglomérats formés. Plus la silice est hydrophile, plus le nombre de fonctions OH en surface est important et plus le nombre de branchements entre agglomérats l'est aussi. Ceci entraîne une plus grande compacité des poudres avant et après chargement mécanique.

## Conclusion générale

Inscrit dans le cadre de la collaboration entre le laboratoire commun MATE'B entre le laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon et EDF R&D, ce travail a porté sur la problématique sur l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide.

Le travail effectué durant ces trois années de thèse a permis de mettre en place des techniques de caractérisation structurales et mécaniques adaptées pour l'étude de ces matériaux à très forte porosité. Cette étude propose une description fine de la structure multiéchelles de deux familles de silices pulvérulentes : une silice pyrogénée de référence (Konasil 200) et deux silices précipitées (Tixosil 43 et 365). Ces deux familles de silices présentent en effet des propriétés mécaniques différentes et un des objectifs de cette thèse est d'identifier les paramètres à l'origine de cette différence de comportement mécanique.

Une partie de ces travaux de thèse s'est concentrée sur le développement de protocoles opératoires pour la mise en forme reproductible de compacts pour l'étude des propriétés mécaniques et structurales des silices nanostructurées. Ainsi, une matrice de compression œdométrique a été spécifiquement développée pour la mise en forme d'échantillons peu épais afin de limiter les gradients de densité et réduire les frottements lors de la compaction. Les essais de compression œdométrique ont permis de caractériser le comportement à la compaction ainsi que le module de compressibilité à la décharge. Les résultats obtenus ont permis de confirmer et de quantifier les différences de comportement mécanique entre les deux familles de silices, déjà perçues par les industriels des PIV sur des produits formulés.

L'adaptation d'essais d'indentation sphérique sur les compacts de silices étudiés est originale et a permis de déterminer les propriétés mécaniques locales de ces matériaux. Cette méthode permet d'extraire les modules d'Young, les duretés des compacts ainsi que des courbes contrainte – déformation mettant en évidence la densification des pastilles sous l'indenteur. Une étude préliminaire sur la mise en place d'essais de flexion biaxiale a également permis de montrer la faisabilité de ce test pour caractériser le comportement des compacts sous une sollicitation de traction. Quel que soit le mode de sollicitation, le comportement mécanique de la silice pyrogénée est toujours supérieur à celui des silices précipitées.

L'étude des propriétés mécaniques des compacts a été complétée par des caractérisations structurales et physicochimiques des poudres et des compacts de silices. Le suivi de l'évolution des propriétés physicochimiques des surfaces des silices s'est fait via les isothermes de sorption d'azote et d'eau. La porosimétrie mercure a été l'outil clé pour la caractérisation des taux et des distributions en taille des porosités des compacts. La structure multiéchelles des poudres de silices a été étudiée en combinant l'observation au MET et des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles, lors d'essais effectués au synchrotron. Le SAXS permet de discriminer les propriétés du squelette solide sans être influencé par l'état de surface des matériaux testés. Cette méthode nous a donc permis de suivre l'évolution de la structure des poudres et des compacts en fonction des conditions de stockage des poudres ou/et des paramètres de mise en forme en compression œdométrique. Pour l'ensemble des méthodes utilisées, les protocoles et les méthodes de dépouillement ont été adaptés aux silices nanostructurées. L'ensemble de ces techniques a permis de caractériser les matériaux aux échelles des particules élémentaires, des agrégats et des agglomérats. Les deux familles de silices présentent des différences structurales notables sur l'ensemble des échelles étudiées. De plus, leurs propriétés physicochimiques de surface sont également différentes.

La corrélation des deux principaux volets de l'étude (caractérisation structurale et mécanique) a permis de mettre en évidence le rôle de plusieurs paramètres sur la relation structure – propriétés mécaniques de la poudre et des compacts de silice.

- La structure multiéchelles des poudres par diffusion de rayons X aux petits angles

Pour chacune des trois silices étudiées, les rayons des particules élémentaires et des agrégats ont été extraits des spectres de diffusion des rayons X. Les résultats obtenus concordent parfaitement avec les observations en microscopie électronique à transmission (MET). La comparaison des images MET et des représentations de Kratky en SAXS souligne le **caractère anisotrope** des agrégats et des agglomérats de la poudre de silice pyrogénée. Les spectres de diffusion de rayons X aux petits angles obtenus à partir des suspensions de silice pyrogénée ont permis d'estimer une dimension fractale des agglomérats de 1,95. Les représentations de Kratky des poudres et des compacts ont mis en évidence la diminution des distances inter-agrégats en augmentant la force de mise en forme des échantillons silices, confirmant le caractère anisotrope des agrégats de la silice K200.

Les observations en MET ont également montré des agglomérats poreux, très aérés et qui croissent majoritairement dans deux directions de l'espace plutôt qu'en volume. La corrélation de ces résultats avec l'étude en tomographie électronique réalisée par Lucian Roiban en 2015 confirme cette structure. En effet, la reconstruction des agglomérats en 3D met en évidence une structure plus aplatie pour la poudre de silice pyrogénée K200 par rapport à la silice précipitée Tixosil 43. Bien que les dimensions fractales des agglomérats de silices précipitées n'aient pas été obtenues à partir des spectres SAXS lors de ces travaux, il est fort probable que leurs valeurs soient supérieures à 2,2 compte tenu des données de la littérature sur ces objets. L'ensemble de ces résultats laisse penser que les différences d'architecture (tailles et morphologies) des agrégats et agglomérats de silices précipitées contribuent à des compacités plus importantes des poudres précipitées avant compaction. La compression des lits de poudres de silices est alors facilitée et conduit à des compacts plus denses.

Les essais de compression œdométrique confirment ces hypothèses, la compacité des pastilles de silice pyrogénée étant près de deux fois inférieure à celle des compacts de silices précipitées pour une même force appliquée. Cela conduit à des échantillons bien moins denses, avec pourtant des propriétés mécaniques supérieures.

- L'effet de l'eau physisorbée à la surface des silices nanostructurées

Le stockage des poudres dans différentes conditions thermo-hydriques a montré l'influence de l'eau physisorbée à la surface des silices lors d'une sollicitation mécanique. Les essais de compression œdométrique et de fluage ont montré que les molécules d'eau facilitent les déplacements entre agglomérats et entraînent une plus grande densification. On peut expliquer ce comportement par le fait que la présence d'eau affaiblit les interactions interparticulaires, majoritairement constituée de forces de Van der Waals. Ces dernières existent à toutes les échelles de la poudre, c'est-à-dire particules élémentaires, agrégats et agglomérats.

Le suivi du vieillissement en conditions ambiantes sur de longues périodes (6 à 18 mois) a montré l'évolution des courbes de compression œdométrique vers les plus grandes valeurs de masses volumiques apparentes des compacts. La caractérisation de ces poudres en BET et en SAXS a montré qu'une plus grande hydrophilie de surface des poudres augmente le nombre de points de contact entre agglomérats et agrégats de silices, entraînant une augmentation de la dimension fractale du système. De plus, la réorganisation des agglomérats suite à l'hydrophilisation de la silice pyrogénée facilite la compaction et conduit à des pastilles de silices environ deux fois plus denses par rapport à la silice

pyrogénée non traitée. Donc, l'affinité de l'eau à la surface des silices a une forte influence sur le comportement en compaction des poudres.

Le séchage des poudres en étuve à 140°C à humidité très faible durant 12 mois a montré une densification des poudres à l'échelle des agglomérats de silices, et cela sans affecter les tailles des particules élémentaires. Dans ces conditions, la silice pyrogénée a présenté une augmentation de la taille et de la densité des agrégats et des agglomérats en SAXS. Cela conduit potentiellement à un accroissement de la dimension fractale des agglomérats de silice K200 qui s'accompagne également d'une augmentation de la compacité des poudres avant compaction. Par contre la silice précipitée étudiée n'a pas montré de changements structuraux dans les mêmes conditions de traitement.

Au final, cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la structure multiéchelles et des caractéristiques de surface des silices sur leurs propriétés mécaniques. Il a été démontré que lors de la mise en forme des compacts, l'échelle de l'agglomérat semble la plus impactée par la contrainte mécanique. Toutefois, l'architecture des agglomérats est influencée par la structure des agrégats.

Ces travaux ont ainsi mis en évidence que les principales raisons expliquant les différences de propriétés mécaniques entre les deux familles de silices pyrogénées et précipitées sont :

- Le mode de croissance des agglomérats des silices lors de la synthèse des poudres. Celui-ci définit la dimension fractale des agrégats et des agglomérats ainsi que leur morphologie. Un agglomérat anisotrope, allongé, se compacte moins bien qu'un agglomérat isotrope et sphérique. Le seuil de percolation est plus rapidement atteint pour des objets anisotropes.
- Les propriétés de surface des poudres de silice. Plus les surfaces sont hydrophiles, plus les forces interparticulaires sont affaiblies et donc la compaction facilitée.

Les agrégats et les agglomérats de silice K200 sont anisotropes et leurs surfaces sont moins hydrophiles que les silices précipitées. Ces caractéristiques expliquent les meilleures propriétés mécaniques de la silice pyrogénée K200.

## Perspectives

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre cette étude par le développement d'une silice précipitée dont les tailles des particules élémentaires et agrégats seraient dans la même gamme de mesures que celle décrite pour la silice pyrogénée K200. A savoir, un rayon de particule élémentaire d'environ 7 à 10 nm, un rayon d'agrégat de 65 nm et une compacité de poudre ne dépassant pas 20% après synthèse. L'un des paramètres les plus importants à contrôler serait d'obtenir une dimension fractale d'agrégats d'environ 2,0 avec des agrégats poreux et anisotropes comme nous avons pu l'observer pour la silice de référence K200.

La chimie de surface des poudres de silices jouant un rôle très important dans les interactions entre agrégats et agglomérats, il faudra abaisser le nombre de groupes OH en surface par des traitements d'hydrophobisation avant ou après synthèse et mise en forme des poudres. Donc, un important travail de développement de poudre est à entreprendre pour pouvoir valider l'ensemble des hypothèses posées durant ces travaux de thèse. De plus, la synthèse de poudres précipitées moins denses serait un atout pour l'optimisation des cœurs de PIV d'un point de vue thermique. Plus le produit final sera poreux et faiblement compact, plus la conductivité thermique sera faible.

D'un point de vue mécanique, nous n'avons pas pu étudier les forces d'interactions entre agrégats et des agglomérats de poudres de silices. Une étude des propriétés mécaniques à l'échelle du grain *in situ* au MEB ou à l'ESEM peut être intéressante pour suivre l'évolution des forces interagissant dans ces systèmes. Cela peut également être proposé par une étude à l'échelle locale par microscopie à force atomique (AFM) (Castellanos & Quevedo 2005) via l'étude de l'interaction physique d'un grain de poudre avec une surface de verre lisse. La sensibilité des silices à leur environnement est un paramètre très important à prendre en compte lors de ces études.

Les essais d'indentation peuvent être approfondis pour caractériser plus en détails les mécanismes de densification à l'échelle locale. Des essais sous différentes conditions hygrothermiques seraient également intéressants pour suivre l'évolution des paramètres mécaniques en fonction des conditions de stockage.

On peut également proposer une étude de l'évolution de la structure des silices *in situ* en diffusion de rayons X sur une ligne à l'ESRF. Le principe serait de développer un montage de compression œdométrique à placer *in situ* sur la ligne d'observation. On pourrait ainsi suivre la réorganisation de la structure des silices lors de l'application d'une contrainte mécanique. Le changement de la longueur du banc de l'étude pourrait permettre d'accéder à l'échelle des agglomérats et d'aller plus loin dans l'analyse structurale proposée durant cette thèse.

Il serait également très important de développer toute une méthodologie pour déterminer les facteurs de forme des silices précipitées en adaptant le mode de dispersion de la poudre dans des solvants de telle sorte à casser les agglomérats et à empêcher leur reformation rapide. L'obtention des facteurs de forme  $P(q)$  permettrait de connaître la dimension fractale des agrégats et des agglomérats. Ces résultats viendraient ainsi compléter l'étude présentée dans le chapitre VI.

La combinaison des différents volets de la structure, des propriétés mécaniques et du vieillissement des silices viendrait notamment compléter l'étude sur l'optimisation des cœurs de PIV d'un point de vue mécanique, thermique mais aussi de durabilité.

Par ailleurs, La simulation numérique est un élément important pour compléter les réponses apportées par cette étude expérimentale. Les caractéristiques structurales alimentent des modèles éléments discrets visant à simuler les propriétés mécaniques d'assemblages de particules de silice. Les caractéristiques mécaniques expérimentales pourront être comparées aux résultats des simulations numériques.

Il serait également intéressant de modéliser l'impact des forces interparticulaires sur les silices pulvérulentes par des techniques de dynamiques moléculaires comme initié sur des aérogels de silices.

## Références bibliographiques

- ADEME, 2015. *Climat, air et énergie - Les chiffres clés*, Paris. Available at: <http://multimedia.ademe.fr/catalogues/chiffres-cles-2015-climat-air-energie/common/data/catalogue.pdf>.
- Akrochem corporation, 1991. *Fiche de données de sécurité, silice K200*, Ohio.
- Alam, M. et al., 2014. Experimental characterisation and evaluation of the thermo-physical properties of expanded perlite - Fumed silica composite for effective vacuum insulation panel (VIP) core. *Energy and Buildings*, 69.
- Alam, M., Singh, H. & Limbachiya, M.C., 2011. Vacuum insulation panels (vips) for building construction industry - a review of the contemporary developments and future directions. *Applied Energy*, 88(11), pp.3592–3602.
- Baetens, R., Jelle, B.P. & Gustavsen, A., 2011. Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings*, 43(4), pp.761–769.
- Baeza, G., 2013. *Nanocomposites industriels simplifiées : analyse structurale et propriétés mécaniques*. Université de Montpellier 2, Thèse de doctorat.
- Baeza, G.P. et al., 2013. Multiscale filler structure in simplified industrial nanocomposite silica/SBR systems studied by SAXS and TEM. *Macromolecules*, 46(1), pp.317–329.
- Baeza, G.P. et al., 2016. Network dynamics in nanofilled polymers. *Nature Communications*, 7, p.11368.
- Barthel, E. et al., 2014. L'indentation : un outil de caractérisation multi -échelle des matériaux. In Empreinte, ed. *Commission thématique Indentation, SF2M*. pp. 1–13.
- Basu, S., Moseson, A. & Barsoum, M.W., 2006. On the determination of spherical nanoindentation stress-strain curves. *Journal of Materials Research*, 21(10), pp.2628–2637.
- Bergna., H.E. & Roberts, W.O., 2006. *Colloidal silica. Fundamentals and Applications* Surfactant. M. J SCHICK & A. T HUBBARD, eds., Santa Barbara, California.
- Boehm, H.P., 1966. Chemical identification of surface groups. In *Adv. Catal.* p. 179.
- Botet, R. & Cabane, B., 2004. Scaling behaviors of colloidal aggregates under uniform pressure. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 70(3 1), pp.1–11.
- Bouquerel, M., 2012. *Influence des transferts hygro-aérauliques sur les transferts thermiques dans les super-isolants nanostructurés sous vide*. INSA Lyon - CETHIL UMR 5008, thèse de doctorat. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00833210>.
- Brinker, C.J. et al., 1992. sol-gel thin film formation sol gel dip - coating. *Non crystalline solids*, 147–148, pp.424–436.
- Brinker, C.J. & Scherer, G.W., 1990. Drying (chapter 8). In *Sol-Gel Science*. pp. 452–513.
- Brydson, R. et al., 1999. Electron energy loss and X-ray absorption spectroscopy of rutile and anatase: a test of structural sensitivity. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1, pp.797–812.
- Burneau, a et al., 1990. Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. *Langmuir*, 6(17), p.1389.
- Buscall, R. & White, L.R., 1987. The Consolidation of concentrated suspensions. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 83, pp.873–891.

- Castellanos, A. & Quevedo, F. De, 2005. The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders. *Advances in Physics*, 54(4), pp.263–376.
- Channell, G.M., Miller, K.T. & Zukoski, C.F., 2000. Effects of microstructure on the compressive yield stress. *AIChE Journal*, 46(1), pp.72–78.
- Chintapalli, R.K. et al., 2012. Spherical instrumented indentation of porous nanocrystalline zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(1), pp.123–132.
- Clément, P., 2013. *Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique*. INSA Lyon, Thèse de doctorat.
- Clément, P. et al., 2013. Mechanical characterization of highly porous inorganic solids materials by instrumented micro-indentation. *Acta Materialia*, 61(18), pp.6649–6660.
- Colic, M. et al., 1997. Effect of Counterion Size on Short Range Repulsive Forces at High Ionic Strengths. *Langmuir*, 13(8), pp.3129–3135.
- Daïan, J.-F., 2013. *Equilibre et transferts en milieux poreux*. Université Joseph Fourier, Thèse de doctorat.
- Davraz, M. & Bayrakci, H.C., 2014. Performance properties of vacuum insulation panels produced with various filling materials. *Science and Engineering of Composite Materials*, 21(4), pp.521–527.
- Dawoodbhai, S. & Rhodes, C., 1989. The effect of moisture on powder flow and on compaction and physical stability of tablets. *Drug development and industrial pharmacy*, 15(10), pp.1577–1600.
- Deuschle, J.K., Enders, S. & Arzt, E., 2007. Surface detection in nanoindentation of soft polymers. *Journal of Materials Research*, 22(11), pp.3107–3119.
- Dubelley, F., 2016. Mécanismes de dégradation des enveloppes barrières pour application Panneaux Isolants sous Vide . *Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes*.
- Ek, S. et al., 2001. Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with <sup>1</sup>H MAS NMR results. *Thermochimica Acta*, 379(1–2), pp.201–212.
- Emmett, P.H., Brunner, S. & Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, (60), pp.309–19.
- Enguehard, F., 2016. *La théorie de MIE et l'approximation discrète pour le calcul des propriétés radiatives des milieux particuliers. Application aux matériaux nanostructurés*. CEA Ripault, Ecole GDR 2503 Cargèse, Thèse de doctorat.
- Flamant, Q. et al., 2016. Selective etching of injection molded zirconia-toughened alumina: Towards osseointegrated and antibacterial ceramic implants. *Acta Biomaterialia*, 46, pp.308–322. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2016.09.017>.
- Fricke, J., Heinemann, U. & Ebert, H.P., 2008. Vacuum insulation panels-From research to market. *Sciences Direct (Vacuum)*, 82, pp.680–690.
- Garboczi, E.J., Snyder, K.A. & Douglas, J.F., 1995. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 52(1), pp.819–828.
- Genix, A. & Oberdisse, J., 2017. Determination of the local density of polydisperse nanoparticle assemblies. *Soft Matter*.
- Genix, A.C. & Oberdisse, J., 2017. Determination of the local density of polydisperse nanoparticle assemblies. *Royal Society of Chemistry*, (44).

- Glatter, V.O. & Kratky, O., 1982. Small Angle X-ray Scattering. *Small Angle X-ray Scattering*, 36(5), p.1985.
- Gomez, F. & Khashayar, S., 2012. Mise en forme des poudres Séchage par atomisation . Principes. *Technique de l'ingénieur*, J2256(0), p.30.
- GPC France, 2001. *Frottements*, Available at: <http://guillaume.speurt.free.fr/telechargements/Materiaux/MAT - Frottement.pdf>.
- Green, M.D. & Boger, D. V., 1997. Yielding of Suspensions in Compression. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(11), pp.4984–4992.
- Guinier, A. & Fournet, G., 1989. Small-angle scattering of X-rays. *Progress In Crystal Growth And Characterization*, 18(C), pp.1–19.
- Gun'ko, V.M. et al., 2005. Unusual properties of water at hydrophilic/hydrophobic interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 118(1–3), pp.125–172.
- Hair, M.L. & Hertl, W., 1969. Adsorption on Hydroxylated Silica Surfaces. *J. Phys. Chem.*, 73(12), pp.4269–4276.
- Hakim, L.F. et al., 2005. Aggregation behavior of nanoparticles in fluidized beds. *Powder Technology*, 160(3), pp.149–160.
- Hall, K., Corporation, C. & Road, C., 1982. Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames. , 87(1).
- Hyeon-Lee, J. et al., 1998. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir*, 14(20), pp.5751–5756.
- J.B.Peri and A.L. Hensley, 1983. The surface structure of silica gel. *the journal of physical chemistry*, 2(9), pp.242–247.
- Jain, S., 1999. Mechanical properties of powders for compaction and tableting : an overview. *PSTT*, 2(1).
- Johnston, G.P., Smith, D.M. & Melendez, I., 1990. Compression Effects in Mercury Porosimetry. *Powder Technology*, 61, pp.289–294.
- Julien, R., 1985. Comment on “Diffusion Limited Aggregation in two dimensions.” *The American Physical Society*, 55(16), p.1697.
- Jullien, R., 1987. Aggregation phenomena and fractal aggregates. *Contemporary Physics*, 28(5), pp.477–493.
- Julve, D. et al., 2011. Analysis of mercury porosimetry curves of precipitated silica, as an example of compressible porous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(4), pp.1319–1327.
- Kadiri, M.S., 2004. *compression de poudres pharmaceutiques et interaction avec l'outillage et modélisation numérique*. Ecole des mines d'Albi Carmaux, Thèse de doctorat.
- Kan, Q. et al., 2013. Oliver-Pharr indentation method in determining elastic moduli of shape memory alloys - A phase transformable material. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(10), pp.2015–2033.
- Klier, K., Shen, J.H. & Zettlemoyer, A.C., 1973. Water on silica and silicate surfaces. I. Partially hydrophobic silicas. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(11), pp.1458–1465.
- Klier, K. & Zettlemoyer, A.C., 1977. Water at interfaces: Molecular structure and dynamics. *Journal of*

- Colloid And Interface Science*, 58(2), pp.216–229.
- Kucheyev, S.O. et al., 2009. Depth-sensing indentation of low-density brittle nanoporous solids. *Acta Materialia*, 57(12), pp.3472–3480.
- Lalliche, S., 2009. *Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice*. INSA Lyon, Thèse de doctorat.
- Lawn, B.R., 1998. Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(1998), pp.1977–1994.
- Legrand, A., 1998. *The Surface Properties Of Silicas* WILEY. A. P. Legrand, ed.,
- Legrand, A.P., Hommel, H. & Tuel, A., 1990. *Hydroxyls of silica powders*,
- Lepage, J. et al., 1997. Porous silica-water interactions. II. Mechanical and dielectric effects. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217, pp.11–21.
- Leturia, M. & Saleh, K., 2016. Fluidisation gaz-solide - Particules fines et nanoparticules Fluidisation gaz-solide Particules fines et nanoparticules. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(J4101), pp.1–20.
- Levental, I. et al., 2010. A simple indentation device for measuring micrometer-scale tissue stiffness. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22(19).
- Leventis, N. et al., 2002. Nanoengineering Strong Silica Aerogels. *Nano Letters*, 2(9), pp.957–960.
- Li, J. et al., 2012. Drying dip-coated colloidal films. *Langmuir*, 28(1), pp.200–208.
- Li, Q. et al., 2004. Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility. *International Journal of Pharmaceutics*, 280(1–2), pp.77–93.
- Li, X. & Bhushan, B., 2002. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, 48(1), pp.11–36.
- Lindner, P. & Zemb, T., 2002. *Neutrons, X-rays, and light : scattering methods applied to soft condensed matter* Elsevier. P. Lindner & T. Zemb, eds., Boston.
- Madeline, J., 2005. *Filtration de dispersions agrégées de silice colloïdale : structure , consolidation et perméabilité de dépôts*. Université Paul Sabatier, Thèse de doctorat.
- Madeline, J.B. et al., 2007. Restructuring of colloidal cakes during dewatering. *Langmuir*, 23(4), pp.1645–1658.
- Mandelbrot, B.B., 1983. The Fractal Geometry of Nature. *American Journal of Physics*, 51(3), p.286.
- De Martín, L., Bouwman, W.G. & Van Ommen, J.R., 2014. Multidimensional nature of fluidized nanoparticle agglomerates. *Langmuir*, 30(42), pp.12696–12702.
- McClellan, A. & Harnsberger, H., 1967. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. *Journal of Colloid and interface science*, 23, pp.577–599.
- Meakin, P. & Wasserman, Z.R., 1984. Some universality properties associated with the cluster-cluster aggregation model. *Physics Letters A*, 103(6–7), pp.337–341.
- Meille, S. & Garboczi, E.J., 2001. Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 9(5), pp.371–390.
- Miller, K., Melant, R. & Zukoski, C., 1996a. Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions: Pressure filtration, centrifugation, and osmotic consolidation. *Journal of the*

- American Ceramic Society*, 79(10), pp.2545–2556.
- Miller, K., Melant, R. & Zukoski, C., 1996b. Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions: Pressure filtration, centrifugation, and osmotic consolidation. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(10), pp.2545–2556.
- Morel, B., 2008. *Vieillessement Thermohydrrique de Silices Nanométriques*. Université François-Rabelais, Thèse de doctorat.
- Moro, S., 2013. *Elaboration de matériaux poreux par agrégation et consolidation de suspensions de silices hydrophobées*. Université Pierre et Marie Curie, Thèse de doctorat.
- Moussa, C. et al., 2013. Revue bibliographique sur la caractérisation mécanique des matériaux utilisant la déformation représentative en indentation sphérique. *Matériaux & Techniques*, 101(3), p.302.
- Mueller, R. et al., 2003. OH Surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis. *Langmuir*, 19(1), pp.160–165.
- Mulderig, A. et al., 2017. Quantification of branching in fumed silica. *Journal of Aerosol Science*, 109, pp.28–37.
- Müller, A.K. et al., 2008. Precipitated silica as flow regulator. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 34(4–5), pp.303–308.
- Nader, R. et al., 2014. Study of Gas Adsorption on Biphasic Nanostructured Surfaces. *Physics Procedia*, 55(0), pp.373–382.
- OCI, 2005. *Fiche de données de sécurité Konasil 200*,
- Ouabbas, Y. et al., 2009. Surface modification of silica particles by dry coating : Characterization and powder ageing. *Powder Technology*, 190(1–2), pp.200–209.
- Oukhlef, A., 2015. Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux Aimad Oukhlef.
- Pennycook, S.J. & Boatner, L.A., 1988. Chemically sensitive structure-imaging with a scanning transmission electron microscope. *Nature*, 336, pp.565–567.
- Percus, J.K. & Yevick, G.J., 1958. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. *Physical Review*, 110(1), pp.1–13.
- Pons, E. et al., 2014. Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPs and physical characterization of sorption and diffusion phenomena. *Energy and Buildings*, 85, pp.604–616.
- Prasertsri, S. & Rattanasom, N., 2012. Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties. *Polymer Testing*, 31(5), pp.593–605.
- Quenard, D. & Sallee, H., 2005. Micro-Nano Porous Materials for High Performance Thermal Insulation Micro-Nano Porous Materials for High Performance. *2nd International Symposium on NANOTECHNOLOGY in CONSTRUCTION*, pp.0–10.
- Ragueh, D.M., 2011. *Filtration de silices précipitées: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales caractéristiques dans les dépôts*. Université Toulouse 3, Thèse de doctorat.
- Renaudin, S.G.-, 2007. *Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame*. Université Hensri Poincaré,

Nancy I, Thèse de Doctorat.

- Restagno, F., 2000. Interactions entre contacts solides et cinétique de la condensation capillaire. Aspects macroscopiques et aspects microscopiques. , p.161.
- RHODIA Operations, 2014a. *Fiche de données de sécurité Tixosil 365*, Collonges au Mont d'Or.
- RHODIA Operations, 2014b. *Fiche de données de sécurité Tixosil 43*, 69660 COLLONGES au Mont d'Or - France.
- Rimola, A. et al., 2013. Silica surface features and their role in the adsorption of biomolecules: Computational modeling and experiments. *Chemical Reviews*, 113(6).
- Roiban, L. et al., 2016. Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials. *RSC Adv.*, 6(13), pp.10625–10632.
- Rouquerol, F. et al., 2014. *Adsorption by powders and porous solids* Secon Edit. F. Rouquerol et al., eds., Aix Marseille: Elsevier.
- Rouquerol, F. & Luciani, L., 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur*, P1050(0), pp.1–24.
- Rutter, E.H. & Mainprice, D.H., 1978. The effect of water on stress relaxation of faulted and unfaulted sandstone. *Pageoph*, 116, pp.1–21.
- Saleh, K. & Guigon, P., 2009. Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés comportementales des solides divisés. *Techniques de l'Ingénieur*, J2251(0), pp.1–16.
- Seekkuarachchi, I.N. & Kumazawa, H., 2008. Aggregation and disruption mechanisms of nanoparticulate aggregates. 2. Dispersion of aggregates using a motionless mixer. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(7), pp.2401–2413.
- Selomulya, C., Jia, X. & Williams, R.A., 2005. Direct Prediction of Structure and Permeability of Flocculated Structures and Sediments Using 3D Tomographic Imaging. *Chemical Engineering Research and Design*, 83(7), pp.844–852.
- Seville, J.P.K., Willett, C.D. & Knight, P.C., 2000. Interparticle forces in fluidisation: A review. *Powder Technology*, 113(3), pp.261–268.
- Simmler, H. et al., 2005. Vacuum Insulation Panels-Study on VIP-components and Panels for Service Life Prediction of VIP in Building Application (Subtask A). *IEA/ECBCS Annex 39*, (39), p.151.
- Solano, D.P., 2009. *Développement d'une formulation de silice efficace et à coût compétitif pour les âmes des panneaux super isolants sous vide*, internal report, Liège (Belgique).
- Soulié, F., 2005. *Cohésion par capillarité et comportement mécanique de milieux granulaires*. Université Montpellier II, Thèse de doctorat.
- Staub, D., 2014. *Étude du comportement mécanique à rupture des alumines de forte porosité : Application aux supports de catalyseurs d'hydrotraitement des Résidus*. INSA Lyon, Thèse de doctorat.
- Staub, D. et al., 2016. Identification of a damage criterion of a highly porous alumina ceramic. *Acta Materialia*, 107, pp.261–272.
- Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E., 1968a. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), pp.62–69.
- Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E., 1968b. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron

- size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1), pp.62–69.
- Sun, L.-M. et al., 2016. Adsorption- Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, 33(0).
- Sun, W. et al., 2013. Calculation of normal contact forces between silica nanospheres. *Langmuir*, 29(25), pp.7825–7837.
- Suresh, L. & Walz, J.Y., 1996. Effect of Surface Roughness on the Interaction Energy between a Colloidal Sphere and a Flat Plate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(1), pp.199–213.
- Swain, M. V. & Hagan, J.T., 1976. Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 9(15), pp.2201–2214.
- Ulrich, G.D., 1984. Flame Synthesis of Fine Particles. *Chemical & Engineering News*, 62(32), pp.22–29.
- Ulrich, G.D. & Riehl, J.W., 1981. Aggregation and Growth of Submicron Oxide Particles in Flames. , 87(1).
- Vandervoort, P. et al., 1991. Effect of Porosity on the Distribution and Reactivity of Hydroxyl-Groups on the Surface of Silica-Gel. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 87(24), pp.3899–3905.
- Vansant, E.F., Van der Voort, P. & Vrancken, K.C., 1995. *Characterization and chemical modification of the silica surface* E. Vansant, P. Van der Voort, & K. Vrancken, eds., Elsevier.
- Velamakanni, B. V. et al., 1990. New method for efficient colloidal particle packing via modulation of repulsive lubricating hydration forces. *Langmuir*, 6(7), pp.1323–1325.
- Wengeler, R. et al., 2007. Characterizing dispersion and fragmentation of fractal, pyrogenic silica nanoagglomerates by small-angle X-ray scattering. *Langmuir*, 23(8), pp.4148–4154.
- Wong, J.C.H. et al., 2014. Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 183, pp.23–29.
- Yao, W. et al., 2002. Fluidization and agglomerate structure of SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Powder Technology*, 124, pp.152–159.
- Young, G., 1958. Interaction of water vapor with silica surfaces. *Journal of Colloid Science*, 13(1), pp.67–85.
- Young, G.J. & Bursh, T.P., 1960. Immersion calorimetry studies of the interaction of water with silica surfaces. *Journal of Colloid Science*, 15(4), pp.361–369.
- Yrieix, B., Morel, B. & Pons, E., 2014. VIP service life assessment: Interactions between barrier laminates and core material, and significance of silica core ageing. *Energy and Buildings*, 85, pp.617–630.
- Zaborski, M. et al., 1989. Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 1. Grafting and chemical characterization. *Langmuir*, 5(2), pp.447–451.
- Zhuravlev, L.T., 2000. The surface chemistry of amorphous silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173, pp.1–38.

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : BENANE épouse KASSOU

DATE de SOUTENANCE : 26/01/2018

Prénoms : Belynda

TITRE : Mécanique des lits de silices granulaires pour l'optimisation des cœurs de panneaux isolants sous vide (PIV)

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : AAAALYSEIXXXX

Ecole doctorale : Matériaux

Spécialité : Matériaux

#### RESUME :

En Europe, le secteur du bâtiment représente près de la moitié de la consommation énergétique totale (dont 60 % pour le chauffage et la climatisation) et des rejets de CO<sub>2</sub>. Ainsi, une maîtrise de la consommation énergétique dans différents secteurs (bâtiment, transports et industrie) est nécessaire. L'utilisation de matériaux « super-isolants » thermiques tels que les panneaux isolants sous vide (PIV) dans la rénovation et dans de nouvelles constructions à très faible consommation énergétique sont prometteurs. Un PIV est composé d'un matériau de cœur thermoscellé dans une enveloppe hermétique mise sous vide. Le cœur est constitué d'un empilement de nano poudres de silices à très forte porosité (> 90%) et à très fine structure poreuse (< 200 nm). Deux types de silices sont utilisés : les silices pyrogénées (FS) avec lesquelles on obtient des PIV manipulables pour une densité de cœur de 160 kg/m<sup>3</sup> contre 250 kg/m<sup>3</sup> pour les silices précipitées (PS). Les PIV à base de silices FS sont plus efficaces thermiquement et mécaniquement mais restent coûteux. Cette étude propose de comprendre les différences de propriétés mécaniques entre les silices FS et PS. Ainsi, les comportements en compression œdométrique et en indentation sphérique d'une silice pyrogénée Konasil 200 et de deux silices précipitées Tixosil 43 et 365 ont été analysés. Ceux-ci sont complétés par des observations structurales en microscopie électronique à transmission (MET) et en diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). Le couplage de ces résultats à l'étude du vieillissement et de la structure multiéchelles des poudres permet d'identifier les causes des écarts des propriétés observées entre silices FS et PS. Ainsi, l'impact de la chimie de surface, de l'organisation multiéchelles et des potentiels d'interactions entre les objets observés est mis en évidence pour expliquer les différences de propriétés mécaniques entre silices FS et PS.

#### MOTS-CLÉS :

Silice, poudre, isolation, compression œdométrique, indentation, SAXS, PIV, nanomatériau, granulaire, agrégation

Laboratoire (s) de recherche :

Université de Lyon  
MATEIS – UMR CNRS 5510 – INSA de Lyon  
7, Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Directeur de thèse: Christian OLAGNON

Co-directeur de thèse: Sylvain MEILLE

Encadrant industriel: Bernard YRIEIX

Président de jury :

Composition du jury :

Elisabeth CHARLAIX, Sylvie CALAS-ETIENNE (rapporteur), Christophe MARTIN (rapporteur), Geneviève FORAY, Sylvain Meille, Christian OLAGNON, Guilhem BAEZA (invité), Bernard YRIEIX (invité).



