

Céramiques alvéolaires pour isolation thermique

Julie BOURRET¹, Gaëlle DELAIZIR¹, Nicolas TESSIER-DOYEN¹, Claire. S. PEYRATOUT¹, David. S. SMITH^{1*}

¹Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Centre Européen de la Céramique

12 rue Atlantis, 87068 Limoges cedex

* auteur correspondant : david.smith@unilim.fr

Résumé - Dans le cadre du développement de matériaux isolants thermiques peu coûteux et respectueux de l'environnement, des céramiques alvéolaires sont élaborées par émulsion d'une poudre de kaolin, minéral argileux abondant. Des mousses minérales présentant environ 90% de porosité dont la conductivité thermique est inférieure à $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sont ainsi obtenues après séchage à 70°C et traitement thermique à 1100°C ou 1150°C . Leur résistance mécanique a été évaluée par des essais de compression. Des mousses composites à base de verre recyclé ont également été fabriquées afin de pouvoir comparer leurs propriétés thermiques avec celles des mousses de kaolin seul.

Nomenclature

T	température de traitement thermique, $^\circ\text{C}$	α	diffusivité thermique, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
Tg	température de transition vitreuse, $^\circ\text{C}$	τ	taux de porosité, %
Cp	capacité calorifique, $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$	σ	contrainte de compression, <i>MPa</i>
v	vitesse de la traverse (essai de compression), mm.min^{-1}	<i>Indices et exposants</i>	
<i>Symboles grecs</i>		s	squelette solide
λ	conductivité thermique, $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	p	pore

1. Présentation de l'étude

L'isolation thermique est utilisée pour diminuer l'énergie dépensée dans les processus industriels et le chauffage des bâtiments. Bien que des produits ayant une très faible conductivité thermique soient déjà commercialisés, ils sont le plus souvent composés, soit de matériaux organiques (composites polystyrènes...), soit de composites inorganiques contenant des poudres minérales et/ou des fibres. Il est assez difficile par des procédés simples d'obtenir avec des matériaux minéraux, des produits alternatifs moins coûteux, de conductivité thermique inférieure à $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à température ambiante. Une telle valeur a par exemple été obtenue au laboratoire G.E.M.H pour des céramiques poreuses de zircon [1]. Afin de garantir une tenue mécanique acceptable, l'augmentation du taux de porosité requiert le maintien d'une continuité de la phase solide. Cette condition devient un facteur limitant vis-à-vis de l'amélioration des performances thermiques. Dans la perspective d'obtenir des valeurs de conductivité thermique inférieures à $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, il est indispensable de choisir avec soin la nature de la phase solide du matériau et de maîtriser sa microstructure.

Pour atteindre ces objectifs, deux matières premières très isolantes ont été employées dans cette étude : le kaolin et un verre de récupération à base de silice. Des mousses minérales dont le taux de porosité dépasse 90% ont été élaborées par émulsion. Les caractéristiques thermiques et mécaniques des échantillons sont ici présentées.

2. Matériels et méthodes

2.1. Matières premières et protocole

La fabrication des émulsions est basée sur l'incorporation par agitation de gaz (en l'occurrence l'air) dans une suspension aqueuse. L'utilisation d'un émulsifiant permet d'obtenir un maximum de volume de gaz incorporé et de stabiliser dans le temps la mousse liquide obtenue. Dans le cadre de cette étude, le méthocel A4C® (Dow Materials, Allemagne) composé de méthylcellulose a été choisi. La mousse minérale est ensuite élaborée en ajoutant à la mousse liquide un minéral argileux (kaolin BIO, Imérys, France), principalement composée de kaolinite (79 %), de muscovite (17 %) et de quartz (4 %) [2]. Cette matière première présente en effet la particularité d'avoir une très faible conductivité thermique, de l'ordre de $0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [3], qui, associée à un taux de porosité élevé, en fait un candidat idéal pour la fabrication d'un matériau isolant. La mousse obtenue est enfin versée dans un flacon en polyuréthane avant d'être introduite dans une étuve à 70°C durant 24 h, puis éventuellement traitée thermiquement à 1100°C ou 1150°C . Les cycles thermiques utilisés comprennent une rampe de montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ et un palier de 1 h à la température maximale avant la redescente en température, imposée par l'inertie du four.

Par ailleurs, dans le cadre de la valorisation de déchets industriels, du verre recyclé est également testé en tant que phase solide. De conductivité thermique assez faible, il est susceptible d'apporter davantage de tenue mécanique au matériau alvéolaire, sans trop affaiblir ses performances thermiques. Ce verre de récupération de composition (mol %) $0,96\text{Al}_2\text{O}_3-9,88\text{CaO}-0,09\text{Fe}_2\text{O}_3-0,36\text{K}_2\text{O}-1,26\text{MgO}-13,51\text{Na}_2\text{O}-73,73\text{SiO}_2-0,21\text{TiO}_2$ présente une température de transition vitreuse, T_g , d'environ 650°C . Les synthèses des mousses de verre et composites sont similaires. Avant son incorporation dans la mousse liquide, le verre est broyé et tamisé à $40 \mu\text{m}$ puis mélangé à un gel de silicate. Les émulsions sont ensuite séchées à 70°C durant 24h et éventuellement consolidées à 600 et 650°C ($2^\circ\text{C}/\text{min}$, 1h) avant de comparer leurs propriétés thermiques et mécaniques à celle des mousses de kaolin.

2.2. Techniques de caractérisation

Le taux de porosité est calculé à partir des masses volumiques apparente et absolue. Le volume des échantillons cylindriques est déterminé à partir des mesures dimensionnelles (diamètre et hauteur). La masse volumique absolue est mesurée par pycnométrie à hélium, sur de la poudre tamisée à $50 \mu\text{m}$ issue du broyage préalable des échantillons séchés à 70°C durant 24 h. La microstructure de chaque mousse est observée par microscopie électronique à balayage. La conductivité thermique est mesurée par fluxmètre (Captec, France) sur des parallélépipèdes carrés de $3\times 3 \text{ cm}^2$, d'épaisseurs différentes. Elle est également évaluée à partir de mesures de diffusivité thermique par la technique flash laser sur des pastilles de 3 à 7 mm d'épaisseur (recouvertes d'une fine couche de graphite) et de valeurs de capacité calorifique, obtenues à l'aide d'un calorimètre (Setaram, C80).

Enfin, la résistance mécanique des éprouvettes est évaluée avec un test de compression effectué sur une machine d'essais (Lloyd). L'évolution de la contrainte de compression appliquée peut alors être suivie en fonction du déplacement de la traverse ($v = 0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$).

3. Résultats/discussion

3.1. Structure des mousses

Quelle que soit la température de consolidation, la structure des mousses de kaolin (Fig. 1a-b) est homogène à l'échelle macroscopique. En effet, aucun agglomérat de kaolin

n'est observable. De plus, le taux, la morphologie et la répartition des pores, à l'échelle macroscopique, sont semblables aussi bien au cœur qu'à la périphérie des échantillons. L'absence de fissure souligne l'efficacité et l'homogénéité du séchage. Après traitement thermique à 1100°C et 1150°C, les retraits sont respectivement de 4 et 9 % vol. La mousse de verre présente également une homogénéité de structure macroscopique après séchage à 70°C (Fig. 1c). En revanche, les pores n'ont pas de morphologie particulière.

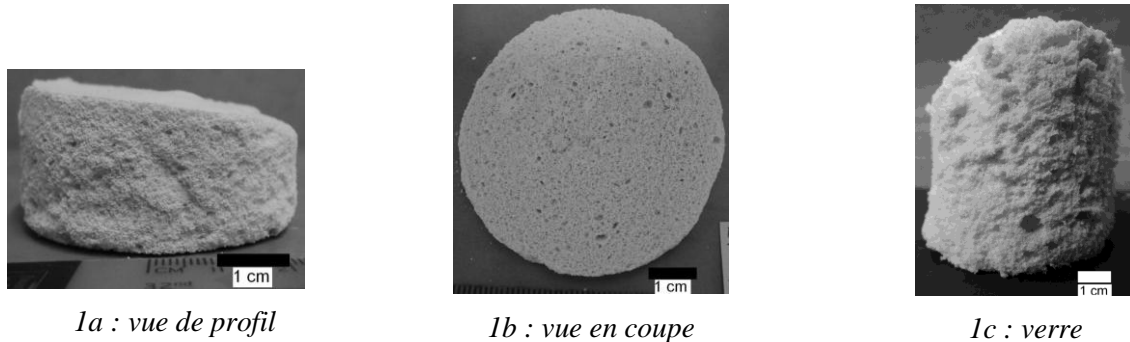


Figure 1 : Mousse de kaolin frittée à 1100°C (1a et 1b) et mousse de verre séchée à 70°C (1c)

Compte tenu des résultats reportés dans le tableau 1, le taux de porosité des matériaux excède 90 %. Concernant les mousses de kaolin, il diffère très peu en fonction du traitement thermique.

T	Mousses de Kaolin			Mousses de verre
	70	1100	1150	70
ρ_{app}	0,14±0,03	0,12±0,01	0,14±0,02	0,10±0,02
ρ_{abs}	2,33±0,04	2,49±0,04	2,53±0,04	1,36±0,04
τ	93±2	95±0,3	94±1	92±1,5

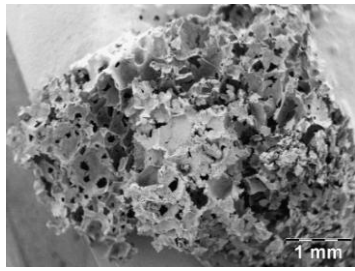
Tableau 1 : masses volumiques apparente et absolue et taux de porosité des mousses

La masse volumique des mousses de kaolin consolidées à 1100°C est inférieure à celle des deux autres mousses de kaolin. Par ailleurs, il est à noter que l'écart-type obtenu sur les masses volumiques apparentes est important (jusqu'à 20%), ce qui est dû à deux contributions. D'abord, la friabilité des mousses rend délicate l'obtention d'échantillons de géométrie parfaitement cylindrique, ce qui engendre des incertitudes sur les mesures de dimensions des échantillons. Ensuite, trois mousses sont préparées à partir d'une même composition. La première est systématiquement moins dense que les deux autres, étant donné qu'elle a reposé moins longtemps avant d'être versée dans le moule. Ces différences influent cependant peu sur le taux de porosité final puisque leur rapport avec la masse volumique absolue des échantillons reste très faible. Afin de tenir compte de ces incertitudes, notamment dans le cas des mesures de conductivité thermique par flash laser, ce sont les valeurs de masse volumique individuelles qui ont été utilisées pour le calcul.

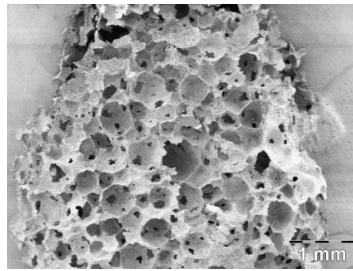
3.2. Microstructure

Les clichés réalisés par M.E.B sur les mousses de kaolin et de verre consolidées à différentes températures sont reportés en figures 2 et 3. Concernant les mousses de kaolin, ils mettent en évidence la sphéricité des pores, interconnectés, ou fermés, de taille variant entre 5 et 500 μm (Fig. 2a-c). Lorsque la température de frittage est plus élevée, les interconnexions entre les pores semblent plus nombreuses. La porosité observée sur les mousses de verre est très différente. À 70°C, les pores sont plus ouverts (Fig. 2d). Leur morphologie s'apparente à

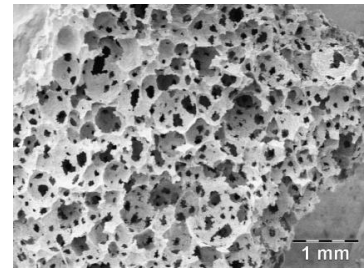
celle des bulles de l'émulsion mais la sphéricité est moins marquée. A 600°C, les mousses de verre sont plus denses et présentent des pores de taille plus faible. La porosité est conservée jusqu'à la température de transition vitreuse, limite de cette méthode d'élaboration.



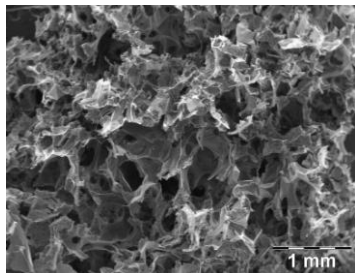
2a : mousse de kaolin 70°C



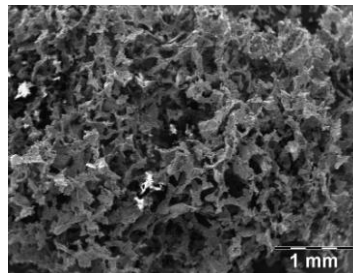
2b : mousse de kaolin 1100°C



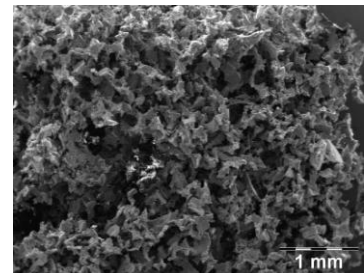
2c : mousse de kaolin 1150°C



2d : mousse de verre 70°C



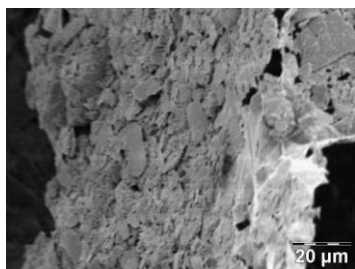
2e : mousse de verre 600°C



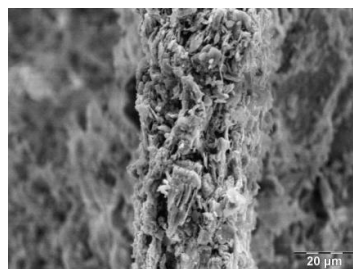
2f : mousse de verre 650°C

Figure 2 : Photographies MEB, des mousses de kaolin et de verre consolidées à différentes températures (Grossissement $\times 20$)

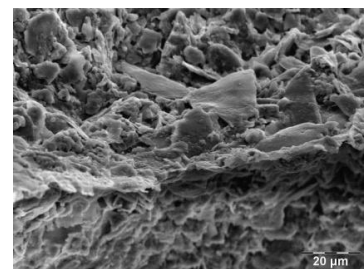
À plus fort grossissement (Fig. 3), les particules composant le squelette solide des mousses apparaissent nettement. À 70°C (Fig. 3a), la structure en forme de plaquette des particules argileuses est parfaitement visible. La morphologie hexagonale de certaines d'entre elles est caractéristique de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Après traitement thermique au dessus de 1000°C, le kaolin BIO subit plusieurs transformations minéralogiques [3]. Par exemple, entre 500°C et 650°C, la perte des groupements hydroxyles d'une majorité des feuillets kaolinite conduit à la formation d'un matériau amorphe, la métakaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$), à partir de laquelle la mullite cristallise (dès 950°C) sous deux formes stœchiométriques possibles : $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ et $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Malgré ces transformations et bien que les particules s'émoussent, leur structuration bidimensionnelle est conservée sur les mousses frittées à 1100°C et à 1150°C (Fig. 3a-b). Deux aspects peuvent en être à l'origine : la faible vitesse de montée en température, diminuant la quantité et la taille des cristaux de mullite formée et l'absence de cohésion entre les particules après séchage, suggérant un frittage individuel. Enfin, il convient de noter que les plaquettes contenues dans les parois inter-pores y sont orientées parallèlement.



3a : 70°C



3b : 1100°C



3c : 1150°C

Figure 3 : Photographies MEB, de mousses de kaolin consolidées à différentes températures (Grossissement $\times 1000$)

3.3. Propriétés thermiques

Les valeurs de capacité calorifique, de diffusivité et de conductivité thermique des mousses ont été rassemblées dans le tableau 2.

	Mousses de Kaolin			Mousses de verre
	70	1100	1150	70
T	70	1100	1150	70
Cp	896	718	737	801
α	$9,67.10^{-7}$	$5,61.10^{-7}$	$5,74.10^{-7}$	$9.6.10^{-7}$
λ flash laser	$0,142\pm 0,010$	$0,057\pm 0,010$	$0,058\pm 0,010$	$0,077\pm 0,010$
λ fluxmètre	$0,120 \pm 0,010$	$0,054\pm 0,010$	$0,077\pm 0,010$	
λ modèle		0,058	0,061	

Tableau 2 : Caractéristiques thermiques des mousses

La conductivité thermique des mousses consolidées à 1100°C est plus faible que celles des mousses séchées à 70°C. Cela peut être dû à la perte des groupements hydroxyles de la kaolinite et de la muscovite lors de la déshydroxylation entre 450 et 1000°C [3] et à l'élimination du méthocel. De plus, la faible vitesse de montée en température ne favorise pas la formation d'une quantité importante de mullite après 950°C [2] et donc l'augmentation subite de la conductivité thermique [2-3]. La conductivité thermique de la mullite est en effet beaucoup plus élevée que celles des mousses ($5,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Étant donné que ces mousses ont un taux de porosité similaire, les différences de conductivité thermique sont directement imputables à la nature de leur squelette solide. La valeur de $0,057\pm 0,01 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, inférieure à $0,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ permet de qualifier le matériau d'isolant, selon la norme NF EN 13170 (avril 2009). Par ailleurs, la conductivité thermique des mousses consolidées à 1150°C est plus élevée que celle des matériaux frittés à 1100°C, davantage de mullite s'étant formée à cette température de cuisson [2]. Aussi, il convient de noter que les valeurs de conductivité thermique mesurées par les deux techniques sont proches. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes permet de valider leurs ordres de grandeurs.

Par ailleurs, dans le cadre d'une étude de modélisation visant à prédire les valeurs de conductivité thermique des mousses, l'approche employée dans la référence [1] basée sur le modèle de Landauer, n'est pas envisageable au-delà de 70 % de porosité. En effet, dans le cas des matériaux présentés ici, le squelette solide reste continu même à 95 % de porosité. Une réflexion est alors amorcée sur un modèle simplifié présenté en figure 4, où il est question de considérer un pore de géométrie carrée, associé aux parois inter-pores contenant des particules sous forme de plaquettes. L'équation 1 décrit l'expression de la conductivité thermique ainsi modélisée pour un matériau ayant 95% de porosité. Les valeurs de λ_s sont basées sur les travaux réalisés par A. Michot [3]. Le modèle n'est pas appliqué aux mousses séchées à 70°C puisqu'à cette température, leur squelette solide contient, en plus du kaolin BIO, du méthocel. Compte tenu des résultats présentés dans le tableau 2, les valeurs de conductivité thermique obtenues avec ce modèle peuvent être raisonnablement comparées aux valeurs expérimentales pour des mousses traitées à 1100°C et 1150°C. Cette approche pourrait être améliorée si l'anisotropie des particules au sein des parois était prise en compte.

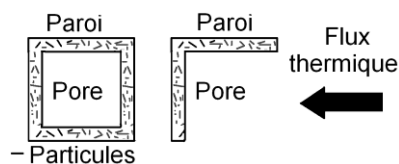


Figure 4 : modélisation d'un pore contenu dans une mousse de kaolin (95 % de porosité)

$$\lambda = \frac{\lambda_s \cdot (0,95 \lambda_p + 0,05 \lambda_s)}{0,95 \lambda_s + 0,05 (0,95 \lambda_p + 0,05 \lambda_s)} \quad (1)$$

Enfin, en ce qui concerne la mousse de verre séchée à 70°C, une conductivité thermique inférieure à 0,1 W.m⁻¹.K⁻¹ a également été obtenue. Toutefois, ces résultats préliminaires demandent à être confirmés.

3.4. Propriétés mécaniques

L'évolution de la contrainte de compression en fonction du déplacement des échantillons cylindriques de mousses de kaolin est présentée en figure 5.

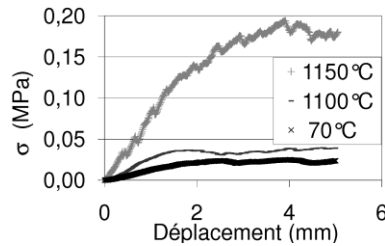


Figure 5 : Contrainte de compression en fonction du déplacement (mousses de kaolin)

Les comportements des mousses traitées à 70 et 1100°C sont similaires (rigidité faible et contrainte seuil de l'ordre de 0,04 MPa). En revanche, la mousse frittée à 1150°C possède de meilleures propriétés mécaniques (rigidité et contrainte seuil cinq fois supérieures, avec des ruptures fragiles successives). Ce comportement est imputable à la présence d'une quantité de mullite formée non négligeable à cette température (module d'Young - mullite = 220 GPa).

Ainsi, ces résultats témoignent d'une tenue mécanique acceptable des matériaux élaborés. De plus, ils permettent de montrer l'importance de maîtriser la température de traitement : un écart de 50°C peut significativement modifier la composition du squelette solide qui a une incidence sur les propriétés mécaniques, au même titre que sur les propriétés thermiques.

4. Conclusion

La technique d'émulsion permet d'obtenir des matériaux ayant plus de 90 % de porosité et des propriétés thermiques très intéressantes. Les mousses de kaolin consolidées à 1100°C et 1150°C et les mousses de verre séchées à 70°C ont en effet une conductivité thermique inférieure à 0,1 W.m⁻¹.K⁻¹. Des essais mécaniques ont permis d'évaluer la résistance à la compression des mousses de kaolin qui reste assez faible. La corrélation de ces valeurs avec celles de conductivité thermique met en exergue l'importance de la nature minéralogique et de la structure du squelette solide.

Références

- [1] B. Naït-Ali et al, Preparation and thermal conductivity characterisation of highly porous ceramic, Comparison between experimental results, analytical calculation and numerical simulation, *Journal of the European Ceramic Society*, 27-2, (2007), 1345-1350.
- [2] O. Castelein et al, The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. *Ceramics International*, 27-5, (2001), 517-522.
- [3] A. Michot, Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C, Université de Limoges, GEMH - ENSCI (2008).

Remerciements

Julie Bourret tient à remercier la Région Limousin pour le financement de sa thèse.