
Vieillessement hygrothermique d'un aérogel de silice, évolution des propriétés mécaniques en lien avec les changements de structure et de chimie.

Bruno CHAL¹, Geneviève FORAY², Lucian ROIBAN³, Karine MASENELLI-VARLOT⁴, Jean-Marc CHENAL⁵, Bernard Yrieix⁶

¹ Université de Lyon, MATEIS, UCBL, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, FRANCE – MATeB, mail : bruno.chal@insa-lyon.fr

² Université de Lyon, MATEIS, UCBL, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, FRANCE – MATeB, mail : genevieve.foray@insa-lyon.fr

³ Université de Lyon, MATEIS, UCBL, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, FRANCE – MATeB, mail : lucian.roiban@insa-lyon.fr

⁴ Université de Lyon, MATEIS, UCBL, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, FRANCE – MATeB, mail : karine.masenelli-varlot@insa-lyon.fr

⁵ Université de Lyon, MATEIS, UCBL, INSA-Lyon, CNRS UMR5510, F-69621, FRANCE – MATeB, mail : jean-marc.chenal@insa-lyon.fr

⁶ EDF R&D, MMC, Avenue des Renardières – Ecuelles -77818 MORET SUR LOING, FRANCE - MATeB, mail : bernard.yrieix@edf.fr

RÉSUMÉ

Dans un contexte de réduction des dépenses énergétiques et des émissions de gaz à effet de serre (COP 21, plan climat), la rénovation des enveloppes thermiques du bâti est une étape indispensable (500 000 logements/an à rénover). Dans cette perspective, les superisolants thermiques (PIV, SIPA) viennent en appui des solutions conventionnelles (laine de verre/de roche, PSE, PU...). Ils présentent une faible conductivité thermique (3-20 mW/(m.K)) permettant d'isoler à moindre épaisseur, un atout indispensable en rénovation. Ces solutions, reposant majoritairement sur des silices nanostructurées (poudre ou aérogel), connaissent néanmoins deux freins à leur développement, le manque de connaissance sur la durabilité de ces matériaux et le prix des systèmes commercialisés. Du fait de leurs propriétés structurales (200 m²/g < SSA < 850 m²/g ; porosité > 92% ; nano-pores) et chimiques, ces silices sont susceptibles, dans certaines conditions d'exposition (T, HR), de subir un vieillissement thermo-hygrique pouvant éventuellement dégrader leurs propriétés fonctionnelles. Cette étude vise ainsi à comprendre les mécanismes propres aux vieillissements des silices afin d'optimiser les solutions.

ABSTRACT

In a context where it is necessary to reduce energy consumption and greenhouse gas emissions (COP 21, plan climat), thermal retrofitting of buildings is an inevitable step (500 000 accommodations/year to be retrofitted). To address this challenge, superinsulation materials (VIP, SIAP) come in support of conventional solutions (glass/rock wool, EPS, PU...). They have a low thermal conductivity (3-20 mW/(m.K)), making it possible to insulate suitably with a small thickness. Such a feature is compulsory in retrofitting. Those solutions, which are mainly based on nanostructured silica (powder or aerogel), encounter two obstacles before they can be widespread: the lack of knowledge regarding their durability and the cost of current solutions. Because of their structural (200 m²/g < SSA < 850 m²/g; porosity > 92%; nano-pores) and chemical properties, they can, in certain conditions (T, RH), be subject to a hydrothermal ageing. Such an occurrence could impaired their properties, including thermal ones. Therefore, this study aims at understanding mechanisms linked to silica ageing (powder and aerogel) as well as their kinetics, in order to optimize cost efficiency ratio.

MOTS-CLÉS : super-isolant, silice, aérogel, durabilité, mécanique, microstructure.

KEYWORDS: superinsulation, silica, aerogel, durability, mechanical properties, microstructure

Introduction

La France s'est engagée au cours de la COP 21 (2015) à travers des objectifs ambitieux, afin de maintenir le réchauffement planétaire en dessous des 2°C, et si possible en dessous des 1.5°C. Pour mener à bien ces objectifs, l'isolation thermique du bâtiment fait partie des enjeux majeurs, dans un contexte où le bâtiment est le premier secteur de dépenses énergétiques, 40% en Europe et 45% à l'échelle de la France, dont les deux tiers sont imputables au secteur résidentiel [ADE 17, GYN 15]. Au sein de ce secteur, le chauffage représente en moyenne 60% des dépenses énergétiques [ADE 17].

Parmi ce marché de masse (objectif de 500 000 réhabilitations thermiques par an entre 2010 et 2030), les super-isolants thermiques viennent en soutien des solutions isolantes traditionnelles (laine de verre/de roche, PSE, PU...). Ils s'en distinguent par une conductivité thermique bien plus faible, permettant d'isoler sans impacter le volume utile. C'est un atout considérable et parfois même indispensable en rénovation du bâtiment. L'efficacité thermique des matériaux superisolants (SIM) repose sur la loi de Knudsen, c'est-à-dire la diminution de la conductivité d'un gaz confiné dans des pores de tailles nanométriques. Les silices nanostructurées sont les matériaux les plus utilisés en super-isolation. Elles se retrouvent dans deux types de produit, les Panneaux Isolants sous Vide (PIV; cœur de silice avec fibres enveloppé dans une barrière protectrice ; 4-8 mW/(m.K)) et les Super Isolants à Pression Atmosphérique (SIPA ; 14-20 mW/(m.K)).

Dans les deux cas (PIV et SIPA), les silices employées présentent des surfaces spécifiques particulièrement élevées (200-850 m²/g) et une porosité très importante (> 92%) avec des pores respectivement inférieurs à 250 et 20 nm. Ces caractéristiques structurales couplées à leur chimie de surface sont susceptibles, dans certaines conditions d'exposition (température, humidité), de conduire à un vieillissement thermo-hygrique et donc à une éventuelle dégradation de leurs propriétés. Le développement de ces solutions sur les marchés du bâtiment, du transport et de l'industrie requière de connaître les performances thermiques après 10 à 50 ans de service, ce qui nécessite d'identifier les mécanismes, les couplages et leurs cinétiques. C'est l'objectif de cette thèse. Plus particulièrement, les travaux mis en avant dans ce résumé se focalisent sur l'observation et la compréhension des mécanismes inhérent au changement de propriétés mécaniques d'un aérogel de silice, en lien avec les évolutions de structure et de chimie de surface.

1. Matériaux et méthodes

1.1. Matériaux et vieillissements accélérés

L'aérogel commercial utilisé dans cette étude se présente sous la forme de grains. Il a été soumis à des vieillissements accélérés en enceintes climatiques, avec un contrôle strict sur la température (70°C) et l'humidité relative (90%), pendant respectivement 96, 192 et 384 jours. Ceci pour segmenter, comprendre les mécanismes.

1.2. Méthodes

1.2.1. Porosimétrie mercure – Compression isostatique

La porosimétrie mercure est réalisée sur l'instrument AutoPore IV de Micromeritics. Les échantillons ont subi un prétraitement de 4 heures en étuve à 140°C afin d'aider à la dé-physisorption des molécules d'eau. Un vide inférieur à 50 µm de mercure a été ensuite obtenu pendant 4 heures avant l'application du mercure. La pression maximale employée est 408 MPa.

La porosimétrie mercure est communément utilisée afin de déterminer des distributions de taille de pores, en s'appuyant sur la relation de Washburn, c'est-à-dire sur le fait que le mercure est un liquide non mouillant et qu'il est nécessaire d'appliquer des pressions successives afin de le faire pénétrer dans une gamme de pores donnée [WAS 21]. Néanmoins, dans le cadre des aérogels de silice, les pores ne sont pas intrudés lors de l'application d'une pression de mercure, tel que démontré par Duffours et al. [DUF 95] ou bien Scherer et al. [SCH 95]. Réaliser une expérience de porosimétrie mercure revient donc à faire de la compression isostatique. Lors de l'application de la pression, les parois des pores sont sujettes au flambement en fonction de leur élancement. Les nanopores peuvent être modélisés par une cage constituée de piliers. En fonction du matériau étudié, il peut y avoir une pression critique, à partir de laquelle un second régime, d'intrusion, est présent. C'est notamment le cas pour les silices en poudre [JUL 11] ou certains xérogels de silice [ALI 01].

1.2.2. Compression œdométrique

La compression œdométrique a été réalisée en utilisant une presse Zwick Roell avec une cellule de force de

500 N et une matrice dédiée (20 mm de diamètre intérieure). Le déplacement est mesuré par l'intermédiaire d'un LVDT. Des essais de charge/décharge ont été réalisés comme suit : remplissage de la matrice par écoulement gravitaire (100 mg) ; Déplacement de la traverse à vitesse imposée (10 mm/min) jusqu'à atteindre 400 Newtons ; Décharge à vitesse imposée (0,3 mm/min). Il est possible d'extraire un module œdométrique en prenant la pente à la décharge sur les dix premiers pourcent (400 N → 360 N).

1.2.3. Microscopie Électronique en Transmission (MET) et tomographie électronique

Les acquisitions en transmission électronique ont été réalisées sur l'ETEM Titan de FEI via le CLYM. Les silices (poudre et aérogel) étant particulièrement sensibles à l'irradiation, il est nécessaire de travailler avec un faisceau de faible intensité et sur une faible durée d'exposition. Nous avons utilisé les techniques développées sur les silices par Roiban et al. [ROI 16], notamment pour la tomographie à faible dose.

1.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses en spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur l'appareil is50 de Thermo Fischer Scientific. Différentes méthodes de mesure peuvent être employées : ATR, Transmission (pastille avec ou sans KBr) et Sphère d'intégration (proches infra-rouge).

2. Résultats

2.1. Comportement mécanique des aérogels de silice avec le vieillissement

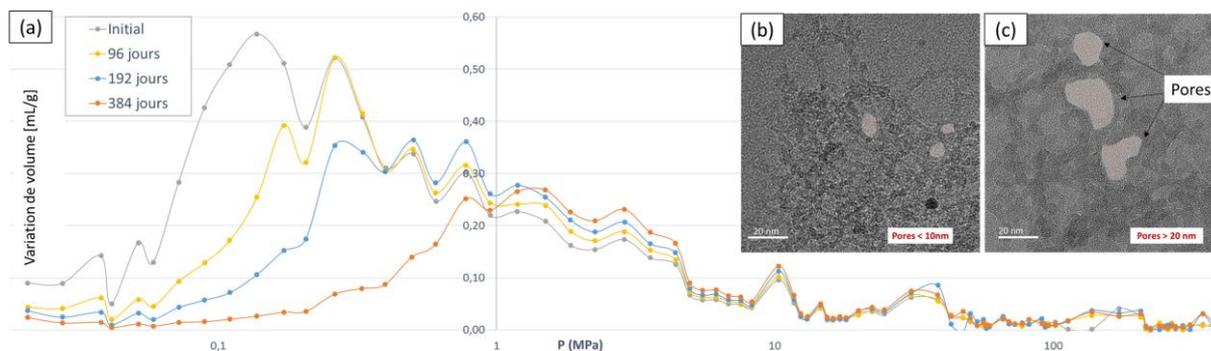


Figure 1. (a) Porosimétrie mercure réalisés sur des aérogels de silices vieillis à 70 °C et 90 %HR. (b) Micrographie MET d'un aérogel non vieilli. (c) Micrographie MET d'un aérogel vieilli 384 j à 70°C/90%HR

La figure 1 montre les variations de volume vues par les échantillons, vieillis différents temps, lors de l'augmentation de la pression de mercure. Des données relatives à ces essais sont présentées dans le tableau 1. Le vieillissement intervient principalement de trois manières : (a) augmentation de la pression nécessaire à l'initiation de la déformation de la structure ; (b) augmentation de la raideur/diminution de la compressibilité initiale ; (c) diminution de la déformation volumique à 408 MPa. Le retour élastique à la décharge est proportionnel à la déformation subie. L'essentiel de la déformation n'est pas récupéré à pression atmosphérique, montrant la caractère plastique des déformations subies.

Tableau 1 : Données relatives aux essais de porosimétrie mercure.

Échantillon	Initial	96 jours	192 jours	384 jours
Variation totale de volume [mL/g]	8.4	6.9	6.2	4.6
Compressibilité initiale [mL/(g.MPa)]	22.5	9.4	5.1	1.4

2.2. Évolution de la structure avec le vieillissement

Les figures TEM montre une évolution des tailles de pores avec le vieillissement. Ces résultats sont en bon accord avec des distributions de tailles de pores précédemment obtenues par application de la méthode BJH sur des isothermes de sorption de diazote à 77K [CHA 17].

2.3. Évolution de la chimie de surface avec le vieillissement

L'évolution des isothermes de sorption d'eau (à 298.15 K) avec le vieillissement montre une augmentation de l'hydrophilie [CHA 17], et vient renforcer l'hypothèse d'une augmentation relative du nombre de silanol en surface. Des essais réalisés en FTIR appuient également cette observation.

3. Discussion

La compression isostatique des aérogels de silice entraîne une déformation élastique mais également une déformation irréversible, qui s'explique notamment par l'interpénétration des « clusters » [DUF 96]. Les silanols, SiOH, en surface des nano-particules, jouent un rôle clé dans lors de la compression isostatique, vont former des ponts siloxanes, SiOSi, et rigidifier la structure. Ceci est prouvé par la spectroscopie [DUF 96] sur un monolithe d'aérogel de silice : le ratio $I_{\text{SiOH}_{\text{isolés}}}/I_{\text{CH}}$ décroît lorsque la pression maximale appliquée augmente. Nous l'illustrons ici par une mesure mécanique pour comprendre le mécanisme de vieillissement. La compression favorise le rapprochement entre les silanols de différents agrégats et augmente ainsi la probabilité de condensation. Par ce procédé, la connectivité du réseau est accrue et le module mesuré en compression isostatique augmente. De plus, les données physico-chimiques (FTIR, sorption d'eau) montrent une augmentation de l'hydrophilie avec le vieillissement thermohygrique. Les échantillons vieillis, disposant davantage de silanols, sont ainsi plus à même de connaître un renforcement mécanique lors de la compression. La mesure de la contrainte initiale de flambement des piliers de l'ordre de 10 nm (diamètre) augmente pour les échantillons vieillis, traduisant une diminution de leur élancement. Au cours du vieillissement, ce phénomène peut s'expliquer par le renforcement des parois/piliers à travers la coalescence des particules élémentaires, augmentant ainsi leur diamètre. Ces modifications de texture impactent le comportement mécanique et donc potentiellement le comportement thermique (augmentation de la conductivité squelettique), compromettant la durabilité en service.

4. Conclusion

Le vieillissement hygrothermique des aérogels de silice conduit à leur renforcement mécanique. À l'échelle de la particule élémentaire, ce dernier s'explique par le renforcement des zones de cou à travers un processus de coalescence. Les piliers résultant de ce processus sont moins élancés, du fait de l'augmentation de la section moyenne, et ainsi plus résistant vis-à-vis du flambement. À plus grande échelle, deux agrégats, s'interpénétrant ou en contact, peuvent se lier si des silanols provenant de chacun des agrégats sont en contact suffisamment longtemps et dans des conditions hygrothermiques permettant leur condensation.

Bibliographie

- [ADE 17] ADEME, Actualisation du scénario énergie-climat ADEME 2035-2050, 2017.
- [ALI 01] ALIÉ et al., Mercury porosimetry applied to porous silica materials: Successive buckling and intrusion mechanisms, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng Asp.*, vol 187-188, 2001, p. 367-374.
- [CHA 17] CHAL B. et al., "Superinsulation material ageing, characterize by combined sorption analysis and thermal measurements", *13th International Vacuum Insulation Symposium*, Paris, 20-22 septembre 2017, p. 31-32.
- [DUF 95] DUFFOURS L., WOIGNIER T., PHALIPPOU J., Plastic behaviour of aerogels, *J. Non Cryst. Solids.*, 1995, vol 186, 1995, p. 321-327.
- [DUF 96] DUFFOURS L. et al., Irreversible volume shrinkage of silica aerogels under isostatic pressure, *J. Non. Cryst. Solids.*, vol 194, 1996, p. 283-290.
- [GYN 15] GYNTHYR et al., Energy efficiency trends and policies in the household and tertiary sectors. An analysis based on the ODYSSEE and MURE databases, 2015.
- [JUL 11] JULVE D. et al., Analysis of mercury porosimetry curves of precipitated silica, as an example of compressible porous solids, *J. Non. Cryst. Solids.*, vol 357, 2011, p. 1319-1327.
- [ROI 16] ROIBAN et al., Advanced three dimensional characterization of silica-based ultraporous materials, *RSC Adv*, vol 6, 2016, p. 10625-10632.
- [SCH 95] SCHERER G.W. et al., Compression of aerogels, *J. Non Cryst. Solids.*, vol 186, 1995, p. 316-320.
- [WAS 21] WASHBURN E. W., Note on a method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1921, p. 115-116.