

Université de limoges

Ecole doctorale : Sciences-Technologie-Santé

Faculté des Sciences

Année : 2005 Thèse 2005limo0021

Thèse

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'université de Limoges

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Stéphanie KADIEBU KANDOLO

Le 17 Octobre 2005

ELABORATION D'ELEMENTS DE SUPPORT DANS DES DISPOSITIFS THERMOELECTRIQUES MULTICOUCHES

Directeur de Thèse : David S. SMITH

Jury

Mme D. GOEURIOT : Maître de Recherche, ENSM, St-Etienne, Rapporteur
M. B. LENOIR : Maître de Conférence, ENSM, Nancy, Rapporteur
M. J. P. Bonnet : Professeur, GEMH -ENSCI, Limoges, examinateur
M. D. SMITH : Professeur, GEMH -ENSCI, Limoges, examinateur
M. L. Antoine : Ingénieur ADEME, Angers, Invité
M. J. De DINECHIN : Directeur Serras Thermoelectrics, Invité
M. J. M. GAILLARD : Professeur agrégé, ENSCI Limoges, Invité

Dédicace

Cette thèse est dédiée :

*à mon mari Eddy Kadiebu Kandolo ,
à mes enfants Priscille et Ness-Hadriella .*

Vous avez contribué à m'apprendre que dans la vie, le vrai bonheur se trouve dans « l'être » et non dans « l'avoir », que chaque fruit arrive à sa saison parce que c'est en ce moment là qu'il est mûr et bon à être consommé et qu'il ne faut pas freiner ou anticiper les saisons, au risque de rater ou compromettre ses délices. Bref, vous remplissez ma vie de bonheur.

Stéphanie Kadiebu Kandolo

Remerciements

Mes remerciements s'adressent particulièrement :

- au Dieu tout puissant en qui je puis tout parce que c'est lui qui me fortifie.
- A l'ADEME et à Serras Thermoelctrics pour avoir assuré le financement de ce travail pendant trois années et demi, et pour avoir été compréhensifs vis-à-vis des congés qui sont intervenus durant son déroulement.
- A mon Directeur de thèse David S. Smith qui a conduit ces travaux avec une réelle dévotion, en faisant preuve d'une pédagogie sans faille et d'une sincère sympathie.
- A monsieur Jean-Marie Gaillard qui a participé à l'encadrement de cette thèse en me faisant bénéficier de ses nombreuses expériences scientifiques.
- Aux membres du laboratoire GEMH et plus particulièrement à son directeur Monsieur Jean-Pierre Bonnet, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et pour ses conseils au cours de cette étude. Merci également d'avoir accepté de présider ce jury.

- A madame Dominique Goeuriot et monsieur Bertrand Lenoir qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.
- A monsieur Jérôme de Dinechin, Directeur de l'entreprise Serras Thermoelectrics et monsieur Loïc Antoine, Ingénieur à l'Ademe, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.
- A monsieur Thierry Chartier, pour avoir mis le banc de coulage en bande à ma disposition.
- A Sylvie Grandjean qui m'a initié à la technique du flash laser et dont les conseils ont été précieux pendant les manipes. Je ne saurais oublier Benoît, Céline et monsieur Joseph Absi dont la collaboration m'a été utile.
- A Edwige Yeugo, j'adresse mes remerciements pour son amitié sincère et son soutien sans faille. Gisèle et Gilles Lecomte, merci pour votre contribution dans la réussite de mon cursus; je ne saurais oublier votre soutien. Merci également à Yohann, Nibambin, Julien, Léon et tous les thésards pour leur collaboration.
- A toute l'équipe des techniciens de l'ENSCI , merci pour votre disponibilité.
- A mon père Mathieu Founiapte, ma mère Mamgno Marie, mon oncle Fotso Gaspard, mes frères et sœurs ; rien ne vaut le soutien d'une famille dans les moments difficiles.
- A ma sœur Nadine et ma belle sœur Paty, pour avoir accepter de faire la nounou pendant la rédaction ; merci également pour vos prières.

Introduction générale

Les travaux qui font l'objet de cette étude rentrent dans un projet global de réalisation d'une pile thermoélectrique en technologie céramique, initié par l'entreprise Serras Thermoelectrics et associant plusieurs partenaires industriels et universitaires tels que:

- l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges (ENSCI),
- l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy (ENSMN),

La conception de cette pile est basée d'une part sur le développement actuel de semi-conducteurs de hautes performances, et d'autre part sur la possibilité qu'offre la technique du coulage en bande d'élaborer des feuilles (substrats) céramiques homogènes, d'épaisseurs contrôlées, ayant un état de surface et une tenue mécanique satisfaisants à leurs applications. La pile thermoélectrique est formée d'un empilement multicouche de plusieurs substrats sur lesquels sont déposés des composants actifs semi-conducteurs. Il s'agit pour l'entreprise Serras Thermoelectrics de contribuer à la valorisation des pertes thermiques industrielles en les transformant en puissance électrique.

Deux projets de recherche font l'objet de la réalisation de cette thermopile. Le premier concerne le développement d'un semi-conducteur à fortes performances thermoélectriques et le deuxième, celui qui nous implique, est dévoué à l'élaboration du substrat céramique.

Les fonctions assumées par les substrats céramiques dans l'électronique sont l'isolation électrique et la dissipation thermique. Des matériaux tels que l'alumine et le nitrate d'aluminium sont les plus utilisés. Les substrats sont obtenus par coulage en bande, puis frittés de façon à augmenter leurs propriétés

mécaniques, diélectriques et obtenir une forte conductivité thermique. Dans le cas de notre thermogénérateur, les considérations sont différentes parce que les composants actifs doivent subir de fortes différences de températures pour générer une puissance électrique importante. Il est nécessaire d'utiliser un substrat isolant pour empêcher l'établissement de l'équilibre thermique à travers la pile.

D'une manière générale, à cause de la faible conductivité thermique de l'air, les isolants thermiques les plus performants contiennent un fort taux de porosité. Pour répondre aux exigences du cahier des charges, il faudrait élaborer un substrat ayant :

- une surface dense, pour assurer l'adhérence des composants actifs sans d'éventuels problèmes de diffusion,
- un cœur poreux pour optimiser l'isolation thermique.

Deux matières premières vont constituer la base des études réalisées. Il s'agit d'une argile nommée TSM et de la diatomite qui contient 80% de silice sous forme d'opale, de quartz et de calcédoine. Ce document est divisé en cinq principaux chapitres :

Dans un premier temps, après un aperçu des concepts de thermoélectricité, nous présenterons le modèle de la pile thermoélectrique multicouche telle que conçu par Serras Thermoelectrics, afin de mettre en évidence le bien-fondé des contraintes imposées au substrat.

Le deuxième chapitre fait état du principe de la conduction thermique dans les solides et aborde les différents facteurs microstructuraux pouvant l'influencer. Il présente également quelques modèles de prédiction de la conductivité thermique des matériaux biphasiques, leurs champs d'application et énumère les différents produits isolants thermiques existants.

La troisième partie présente les différentes matières premières utilisées, leurs caractéristiques chimiques, physico-chimiques, cristallographiques et microstructurales ainsi que les raisons de leur choix.

Dans la quatrième section, nous décrirons l'élaboration du substrat ; les techniques de coulage utilisées, la préparation de la barbotine, la caractérisation des comportements rhéologiques et leurs influences sur les propriétés finales du substrat. Des multicouches sans semi-conducteurs seront également élaborées.

Le cinquième chapitre concerne la caractérisation thermique. Les techniques expérimentales utilisées pour mesurer la conductivité thermique seront présentées, ainsi que les résultats obtenus pour chacun des systèmes étudiés. Les multicouches seront également caractérisées et comparées.

A l'issue de chaque chapitre les conditions les mieux adaptées au besoin du substrat seront énumérées ainsi que les limites et les difficultés rencontrées.

Chapitre 1 : La pile thermoélectrique multicouche et les caractéristiques du substrat

I Les phénomènes thermoélectriques

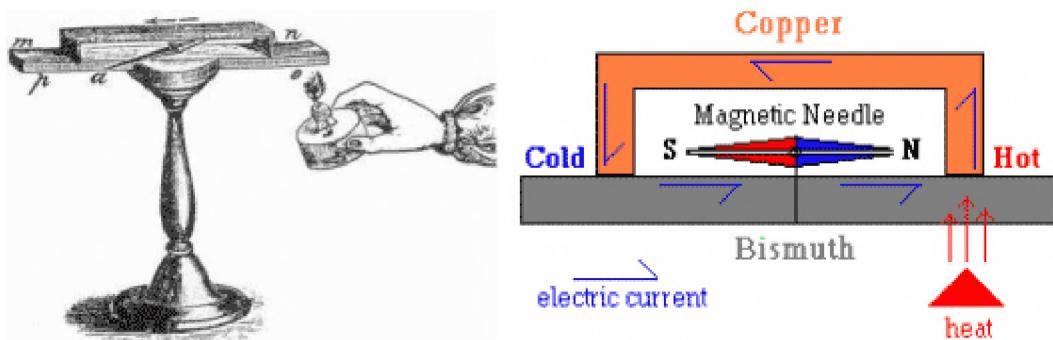
La thermoélectricité regroupe trois effets majeurs : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

I.1 L'effet Seebeck

Thomas Johann Seebeck est le premier à avoir mis en évidence vers 1821 l'effet thermoélectrique de conversion de l'énergie calorifique en puissance électrique dans un circuit constitué de deux métaux dont les deux soudures se trouvent à des températures différentes.

Pendant son expérience (Figure 1), il a découvert qu'en présence d'un circuit fermé réalisé en formant deux jonctions entre un barreau de bismuth et un fil de cuivre, il y a déviation d'une aiguille aimantée lorsqu'une extrémité est chauffée. Cette déviation met en évidence l'apparition d'un courant électrique.

Figure 1 : Expérience de Seebeck



La tension générée V (en V) est proportionnelle à la différence de température ΔT (en K) entre les deux soudures :

$$V = \alpha_{ij} \Delta T \quad \text{Eq 1}$$

si ΔT est petit sinon,

$$V = \int \alpha_{1,2}(T) dT \quad \text{Eq 2}$$

où $\alpha_{1,2}(T)$ est le coefficient de Seebeck pour la jonction. Il s'exprime en V/K.

I.2 L'effet Peltier :

Jean Charles Athanase Peltier, physicien français est connu pour sa découverte en 1835 de l'effet qui porte son nom : lorsqu'un courant électrique traverse une jonction de deux conducteurs de métaux différents, une augmentation ou une baisse de température (selon le sens du courant) est observée à l'un des points de contact. La puissance thermique dégagée ou absorbée (Q) est proportionnelle à l'intensité du courant (I).

$$Q = \pi_{1,2} I \quad \text{Eq 3}$$

où $\pi_{1,2}$ représente le coefficient Peltier de la jonction.

L'efficacité de l'effet Peltier repose sur les paramètres suivants : le courant d'alimentation, le nombre de couples de conducteurs ainsi que leur géométrie et le dispositif d'évacuation de la chaleur. Cet effet est exploité par exemple pour la réfrigération de petits volumes, pour le refroidissement de circuits électroniques, ou encore pour la climatisation.

I.3 L'effet Thompson

L'effet Thompson considère un conducteur unique traversé par un courant électrique d'intensité I , dont les deux extrémités sont soumises à une différence de température ΔT . Dans ce cas, le matériau échange avec l'extérieur une quantité de chaleur qui peut être positif ou négatif suivant le sens du courant et le gradient de température. Cet effet est généralement négligeable dans la pratique.

Un générateur thermoélectrique est basé sur l'effet Seebeck, avec une contribution négligeable de l'effet Thomson. Actuellement, ce phénomène est de plus en plus exploité par la technologie moderne et avec le développement des semi-conducteurs de pointe, il est possible d'atteindre des rendements élevés. Dans cette optique, il est utile de faire un bref rappel des principes des semi-conducteurs.

II Les semi-conducteurs

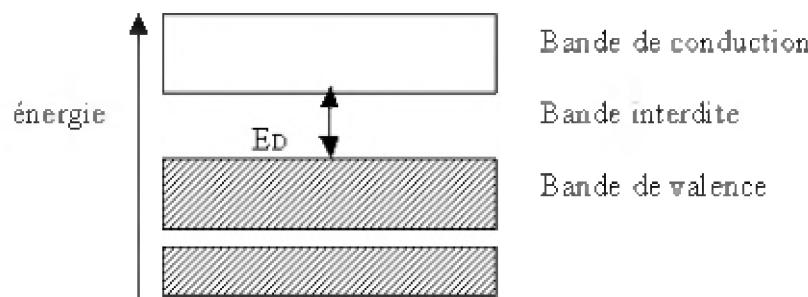
Pour définir un semi-conducteur, il est important de comprendre la théorie des bandes qui explique le phénomène de conduction électrique dans les matériaux.

II.1 La théorie des bandes

Drude a introduit l'idée que les électrons d'un métal appartiennent au métal dans son ensemble et non aux atomes individuels qui constituent le réseau. La liaison métallique est caractérisée par une structure d'ions positifs noyés dans un gaz d'électrons. Par la suite, Sommerfeld a modifié cette approche d'électrons localisés pour prendre en compte le caractère quantique du système. Les électrons de valence, très faiblement liés au noyau, sont délocalisés et répartis dans le métal. Lorsque deux atomes d'un même élément se combinent, il y a combinaison linéaire de leurs orbitales atomiques pour former deux orbitales moléculaires. De même, pour n atomes, il y a formation de n orbitales polynucléaires avec n niveaux énergétiques très rapprochés. Si n est très grand, ces niveaux énergétiques forment une bande d'énergie pratiquement continue [Kurz W. et al.; 1989]. On distingue :

- la bande de valence qui peut être pleine ou partiellement pleine d'électrons.
- La bande de conduction dont le niveau d'énergie est plus élevé. Elle provient des orbitales non occupées et elle est disponible pour le transport des électrons de valence.
- Les bandes d'énergie interdites qui sont intercalées entre les bandes d'énergie permises (Figure 2).

Figure 2 : schéma des niveaux d'énergie dans la théorie des bandes.

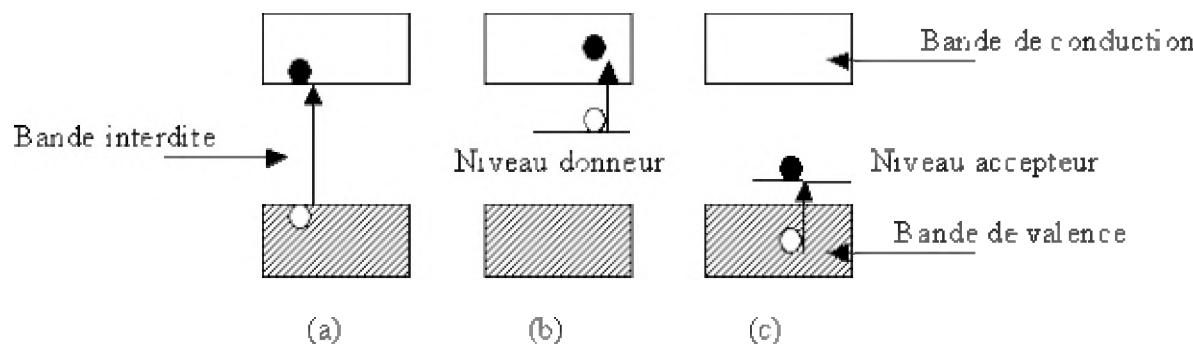


A zéro degré Kelvin, tous les états électroniques sont remplis jusqu'à un niveau appelé niveau de Fermi, marquant la division entre les états occupés et les états plus énergétiques non occupés. Si le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur d'une bande de manière qu'elle soit partiellement occupée, le solide présente une conduction de type métallique. Si le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite, le solide peut être un semi-conducteur ou un isolant. Autrement dit, l'électron près du niveau de Fermi doit gagner suffisamment d'énergie pour s'affranchir de la bande interdite et trouver un état non occupé permettant la conduction. La taille de la bande interdite détermine si le solide est un semi-conducteur ($ED < 1,5$ eV) ou un isolant ($ED > 1,5$ eV). Les éléments du groupe IVA du tableau de Mendeleïev (silicium, germanium, étain, plomb) ont la caractéristique d'être des semi-conducteurs intrinsèques. Cette théorie des bandes peut également être généralisée aux matériaux non métalliques.

II.2 Les semi-conducteurs extrinsèques

Pour former les semi-conducteurs extrinsèques, les semi-conducteurs intrinsèques sont dopés par les éléments des groupes chimiques voisins ayant un électron en plus ou en moins, dans le but d'introduire de nouveaux niveaux d'états au sein de la bande interdite. L'électron de plus se situera à un niveau énergétique légèrement inférieur à la bande de conduction appelé niveau donneur et une faible excitation thermique entraînera la conduction électrique. C'est le semi-conducteur extrinsèque de type n. En revanche le trou apporté par l'élément ayant un électron en moins aura un niveau énergétique légèrement supérieur à la bande de valence et constituera un centre accepteur d'électrons. Une légère activation thermique créera des lacunes d'électrons dans le réseau de base et entraînera la conduction. C'est le semi-conducteur extrinsèque de type p (Figure 3). PbTe, InSb, InAs, Bi₂Te₃ font partie de cette catégorie de semi-conducteurs et tous les autres, car un semi-conducteur intrinsèque est très rare (défaut...).

Figure 3 : Illustration a) d'un semi-conducteur intrinsèque, b) d'un semi-conducteur extrinsèque de type n c) d'un semi-conducteur extrinsèque de type p.



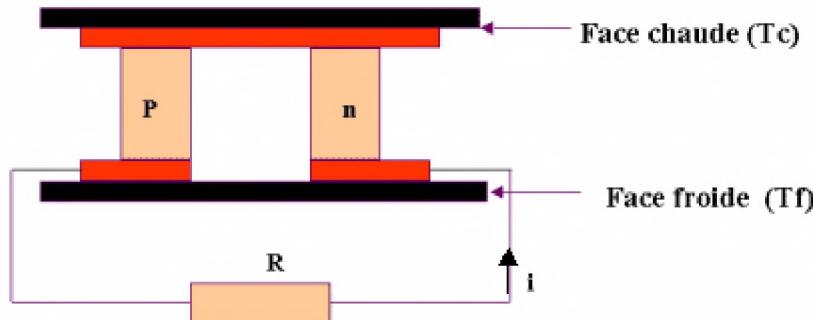
Dans ce projet, ces deux types de semi-conducteurs extrinsèques sont combinés pour constituer les composants thermogénérateurs en remplacement des métaux dans l'expérience de Seebeck.

III Mesure de l'efficacité d'un thermogénérateur

Une généralisation de l'expérience de Seebeck est de considérer qu'en présence d'un circuit composé de deux semi-conducteurs n et p (où n représente la borne négative et p la borne positive), électriquement connectés en série et thermiquement en parallèle dont les points de contacts sont portés à des températures différentes T_c et T_f (avec T_c la température de la face chaude et T_f celle de la face froide), il y a apparition d'une force électromotrice aux extrémités libres des semi-conducteurs.

Considérons le circuit électrique présenté sur la Figure 4: la chaleur fournie à la face chaude excite les porteurs de charges et entraîne une conduction électrique capable d'alimenter une résistance R.

Figure 4 : illustration d'un générateur thermoélectrique



Le rendement Θ du générateur thermoélectrique est exprimée par la relation ci-dessous :

$$\Theta = \frac{\text{Puissance électrique fournie à la charge}}{\text{Puissance thermique absorbée à la jonction chaude}}$$

Eq 4

Si les conductivités électriques et thermiques des deux types de semi-conducteurs sont supposés constants, ainsi que leurs coefficients de Seebeck (α), avec des résistances de contact aux jonctions négligeables, le rendement devient [Rowe et al. ; 1983]:

$$\Theta = \frac{i^2 R}{\alpha_{1,2} iT_c + \lambda'(T_c - T_f) - \frac{1}{2}i^2 r}$$

Eq 5

où λ' est la conductance thermique des semi-conducteurs en parallèle et r leur résistance électrique en série. En réalité, α , r et λ' varient avec la température [Puyet et al., 2004 ; Tang et al., 2001 ; Joraide, 1995]. Néanmoins, cette simplification peut être appliquée en considérant les valeurs moyennes de ces paramètres dans le domaine de température considéré [Rowe et al.; 1983].

Le rendement maximal Θ_m est donné par la relation :

$$\Theta_m = \eta_c \cdot \gamma \quad \text{Eq 6}$$

où η_c est le rendement de Carnot qui est inférieur à 1 ; et γ est une fonction qui dépend des propriétés de transport des matériaux n et p :

$$\eta_c = \frac{T_c - T_f}{T_c} \quad \text{Eq 7}$$

$$\gamma = \frac{\sqrt{1+Zc\bar{T}} - 1}{\sqrt{1+Zc\bar{T}} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{Eq 8}$$

$$\bar{T} = \frac{T_c + T_f}{2} \quad \text{Eq 9}$$

Dans cette équation, Zc est le facteur de mérite du couple de semi-conducteur n et p:

$$Zc = \frac{\alpha_{n,p}^2}{r\lambda^2} \quad \text{Eq 10}$$

$\lambda' = \frac{\lambda_n s_n}{l_n} + \frac{\lambda_p s_p}{l_p}$ et $r = \frac{l_n}{\sigma_n s_n} + \frac{l_p}{\sigma_p s_p}$, l_n et l_p sont les longueurs des branches n et p, σ la conductivité électrique, s la section, et λ la conductivité thermique. En optimisant les géométries des branches n et p, on peut montrer que :

$$Zc = \frac{\alpha_{n,p}^2}{\left[\left(\frac{\lambda_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\lambda_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad \text{Eq 11}$$

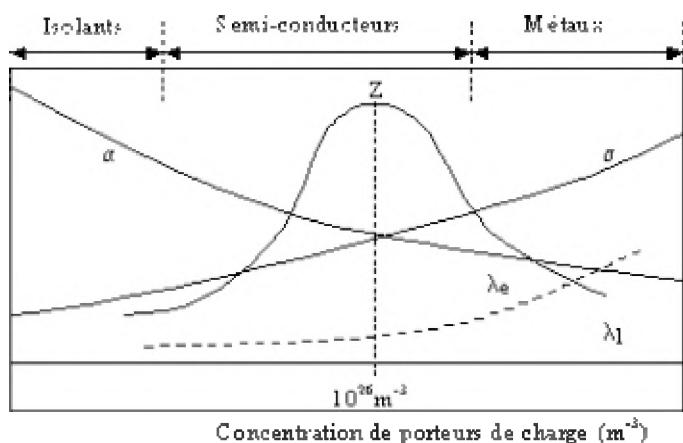
Dans la pratique, il est souhaitable que les deux branches aient les mêmes caractéristiques physico-chimiques. Dans ce cas, le facteur de mérite du matériau est donnée par :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T$$

Eq 12

Le rendement est d'autant plus élevé que ZT est élevé. Ce facteur est fonction de trois paramètres : la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique. Ces trois grandeurs dépendent du nombre de porteurs de charge. La Figure 5 représente la variation de ces caractéristiques en fonction de la concentration de porteurs pour les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. La valeur maximale de Z est atteinte pour une concentration de 10^{26} m^{-3} , ce qui correspond aux semi-conducteurs fortement dopés [Dughaish, 2002].

Figure 5 : variation de Z en fonction des porteurs de charge.



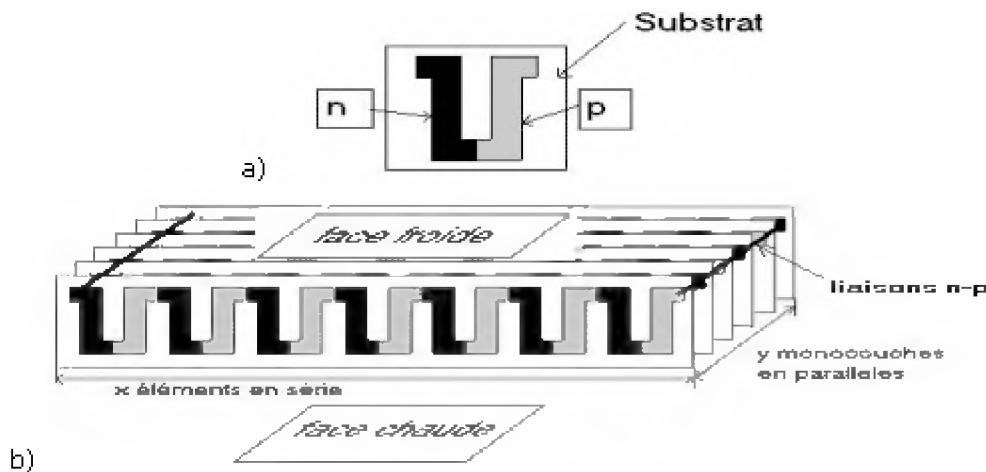
$\lambda = \lambda_l + \lambda_e$, λ_l et λ_e représentent respectivement la conductivité thermique due aux vibrations de réseau et aux électrons.

IV Concept de pile thermoélectrique multicouche

La pile thermoélectrique est constituée d'un empilement de plusieurs monocouches, chacune étant formée d'un ensemble d'éléments de base semi-conducteurs électriquement connectés en série sur un support céramique élaboré par coulage en bande. La liaison électrique n-p entre les couches est assurée

par un conducteur. Cet agencement permet d'additionner l'intensité électrique générée par chaque feuille et d'augmenter la puissance du thermogénérateur. La Figure 6 en présente une illustration.

Figure 6: illustration de : a) un éléments de base ; b) le thermogénérateur multicouche.



Pratiquement, les éléments semi-conducteurs pourraient être déposés par sérigraphie sur le substrat fritté, avant d'être à leur tour consolidés par frittage laser.

V Caractéristiques recherchées pour le substrat

En combinant les contraintes qu'imposent la réalisation de la pile multicouche et la génération d'une puissance élevée, les caractéristiques souhaitables du substrat ont été définies :

- un bon isolant thermique pour obtenir un gradient thermique important entre la face chaude et la face froide, avec un faible flux thermique.
- Un bon isolant électrique. Cette propriété devrait permettre d'éliminer les pertes électriques par les courants parallèles et entraîner un meilleur rendement.
- La tenue mécanique doit être satisfaisante pour son usage, étant donné qu'il va servir de support mécanique et que les couches seront empilées.
- Le substrat doit être compatible avec le semi-conducteur sur le plan chimique (pour une bonne adhésion) et dilatométrique (pour éviter l'écaillage ou le tressaillage susceptibles d'interrompre la conduction électrique le long du semi-conducteur).
- L'état de surface doit en plus être imperméable au semi-conducteur pour en éviter la diffusion.

- Au vu de ces caractéristiques, il a été nécessaire d'établir un ordre de priorité, d'autant plus qu'en recherchant la performance pour une propriété, une autre peut être dégradée. Tel est par exemple le cas de la tenue mécanique et la résistance thermique dont les conditions d'amélioration sont antagonistes. En réponse à ce dilemme, la résistance thermique, dont l'importance est sans conteste pour définir les performances de ce thermogénérateur sera privilégiée dans la limite où la tenue mécanique atteindra 5 à 10 MPa. De ce fait, nos investigations se sont dirigées vers la recherche des conditions optimales pour l'isolation thermique.

Références bibliographiques

- [Dugaish, 2002]. Z. H. Dugaish “*Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation*” Physica B, 322, pp205-223, (2002).
- [Joraide, 1995]. A. A. Joraide “*Thermoelectric properties of fine-grained sintered $(Bi_2Te_3)_{25}-(Sb_2Te_3)_{75}$ p-type solid solution*” J. of Materials science, 30, pp744-748, (1995).
- [Kurz W. et al.; 1989] Kurz Wilfried, Mercier J. P. Zambelli G. (1989) : "Traité des matériaux 1 ; Introduction à la science des matériaux" Presses Polytechniques et Universitaires Romandes p26-29, p321-324.
- [Puyet et al., 2004] Puyet M. Lenoir B., Dauscher A.. : “*High temperature transport properties of partially filled $Ca_xCo_4Sb_{12}$ skutterudites*” ; J. of Appl. Phys. 95, 9, pp 4852-4855 (2004).
- [Rowe et al ; 1983] Rowe D. M. et Bhandari C. M.: “*Modern Thermoelectrics*”, édition Holst Technology p7-11 (1983).
- [Tang et al. 2001] X. F. Tang, L. D. Chen, T. Goto, T. Hirai “*Synthesis and thermoelectric properties of filled skutterudite compounds $Ce_xFe_xCo_{4-x}Sb_{12}$ by solid state reaction*” J. of Materials science, 36, pp5435-5439, (2001).

Chapitre 2 : Notions sur les phénomènes de conduction thermique dans les solides

Introduction

La résistance thermique étant la principale caractéristique que doit avoir le substrat, il est important de connaître les principes de base de la conduction thermique dans les solides afin de définir les conditions d'isolation. A ce titre, ce chapitre va être mené sur trois fronts :

- Enumérer les différents mécanismes qui régissent les transferts thermiques dans les solides et les facteurs qui l'influencent en l'amplifiant ou en l'inhibant.
- Examiner les divers modèles de prédiction de la valeur de la conductivité thermique dans les solides hétérogènes afin de déterminer les caractéristiques d'une microstructure pour l'isolation.
- Faire un récapitulatif des différents matériaux existant en tant qu'isolants thermiques pour analyser leur applicabilité comme substrat.

Nous souhaitons situer le choix des matériaux de base et analyser les possibilités dont nous disposons pour moduler la conductivité thermique afin d'obtenir le matériau le plus isolant possible.

I transfert thermique dans les matériaux isolants

I.1 Différents mécanismes

Les diversités de structures rencontrées dans les matériaux isolants naturels ou élaborés impliquent des mécanismes de transfert thermique différents. Ainsi, les solides fibreux, granulaires, en feuillets, ou encore poreux, transparents, semi-transparent ou hétérogènes seront plus ou moins conducteurs suivant la nature des liaisons entre atomes et les phénomènes physiques pouvant se produire en leur sein. En général on distingue trois modes fondamentaux de transmission thermique : la conduction, la convection et le rayonnement.

I.1.1 la conduction

C'est une transmission directe de la chaleur qui a lieu dans les solides, les liquides et les gaz par interaction entre atomes, ions, molécules ou électrons. Dans le cas des matériaux isolants poreux qui possèdent des cavités remplies d'un fluide qui peut être soit de l'air, soit un gaz, la conduction peut se produire dans la phase solide et dans la phase gazeuse.

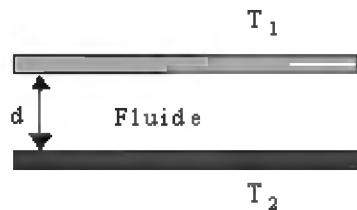
Dans la phase gazeuse, ce sont les collisions des molécules de gaz provoquées par l'agitation thermique qui sont responsables de la conduction. Elle dépend de la pression du gaz, de la température et de la dimension des pores.

Dans la phase cristalline, la conduction thermique est contrôlée par les vibrations de réseau correspondant à un déplacement collectif des atomes sous forme d'ondes élastiques (phonons). A cause de son importance pour ce travail, cet aspect sera traité plus en détail dans la section I.2.

I.1.2 La convection;

C'est l'écoulement de la chaleur entre une surface solide et un fluide, impliquant le mouvement du fluide. Pour comprendre ce phénomène, considérons le problème de Rayleigh concernant la mise en circulation par convection naturelle (force d'Archimède) d'un fluide emprisonné entre deux plaques horizontales séparées d'une distance d (Figure 1). La plaque chaude de température T_2 se trouve en dessous de la plaque froide de température T_1 .

Figure 1 : Mise en évidence de la convection par Rayleigh



Les mouvements de convection prennent naissance entre les deux plaques si le nombre de Rayleigh Ra défini par :

$$Ra = \frac{g\beta(T_2 - T_1)d^3}{\alpha\eta} \quad Eq\ 1$$

est supérieur à 1700.

Dans l'équation 1, g est l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$), β le coefficient d'expansion thermique, α la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$) et η la viscosité cinématique ($m^2.s^{-1}$).

Quand les pores sont de faible dimension (d petit), le gradient thermique imposé à ses extrémités est faible et les mouvements convectifs négligeables. Ce mécanisme est inexistant dans les solides denses, mais dans les matériaux ayant des tailles de pores supérieures à 5mm [Schlegel, 1999], les courants d'air parallèles au flux de chaleur peuvent se déplacer et contribuer à accélérer les échanges thermiques. Les matériaux élaborés dans ce travail n'ont pas des pores de dimension supérieure à 0,5mm.

I.1.3 Le rayonnement

Tous les corps quelle que soit leur température, au dessus de zéro absolu émettent des radiations. Le transfert de chaleur implique l'émission d'ondes électromagnétiques en une position de la surface d'un corps et leur absorption en une autre position. Selon la loi de Stefan Boltzmann, la densité de flux d'énergie rayonnée φ est proportionnelle à la puissance quatrième de la température absolue T .

$$\varphi = \varepsilon \cdot \delta \cdot T^4$$

Eq 2

où ε est l'émissivité de la surface et δ la constante de Stefan Boltzmann ($\delta = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$)

Ce phénomène dépend surtout de la nature et de l'émissivité de la phase solide. Par exemple, beaucoup de solides polycristallins sont opaques et imperméables à la chaleur rayonnée alors que certains solides transparents tels que les verres et les monocristaux permettent une forte transmission de la chaleur rayonnée. Lee et son collaborateur expriment la conductivité thermique par rayonnement d'un solide sans pores par l'expression suivante [Lee et al., 1960] :

$$\lambda_{rs} = \frac{15}{3} \cdot \sigma \cdot n^2 \cdot T^3 \cdot l_p$$

Eq 3

où n = indice de réfraction, l_p =libre parcours moyen des photons.

Le libre parcours moyen est équivalent à la réciproque du coefficient d'extinction donné par la loi de Beer-Lambert ; l'extinction étant due à l'absorption ou la dispersion des photons.

Dans le cas des matériaux poreux, en absence de convection, la chaleur peut être transmise à travers un pore suivant deux processus: la conduction et le rayonnement. Ces deux phénomènes sont additifs dans l'estimation de la conductivité effective. La conductivité thermique apparente due au rayonnement est égale à [Russell, 1934] :

$$\lambda_r = 4 \cdot \sigma \cdot A \cdot T_m^3 \cdot x$$

Eq 4

où A est une constante dépendant de l'émissivité et de la géométrie de la surface entourant l'air, T_m la température absolue et x la taille du pore .

Ces différentes expressions stipulent que le rayonnement trouve son importance à hautes températures. Pour de très faibles tailles de pores (inférieures au millimètre), le rayonnement en phase gazeuse est négligeable. Ce phénomène doit être pris en compte dans l'interprétation des valeurs de conductivité thermique des matériaux élaborés.

I.2 Vibrations de réseau

La notion de vibrations de réseau explique les phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique lors du transfert thermique dans un matériau. En réalité, la phase solide d'un isolant peut être de nature cristalline ou amorphe. Elle est cristalline quand les atomes sont arrangés dans un réseau suivant une structure périodique, et amorphe quand ils sont répartis de façon aléatoire, dans un arrangement désordonné.

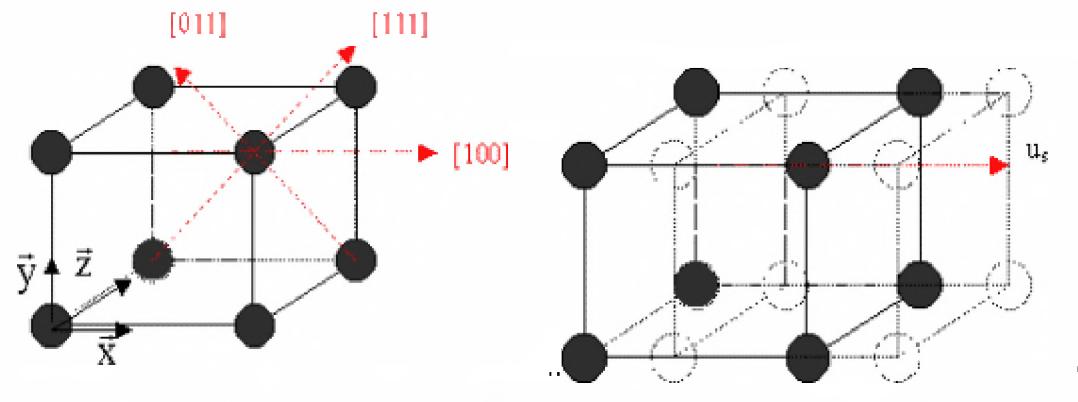
I.2.1 Vibrations dans un solide cristallin

Dans un solide cristallin, les atomes ne sont pas stationnaires dans leur position d'équilibre mais sous l'effet de la température, ils se mettent à vibrer. Le mouvement de chaque atome ou plan d'atomes affecte tous les autres atomes présents et il revient à considérer le mouvement global du réseau comme la résultante des modes de vibration des atomes individuels. La résolution des équations du mouvement du réseau permet d'obtenir des expressions décrivant les vibrations thermiques.

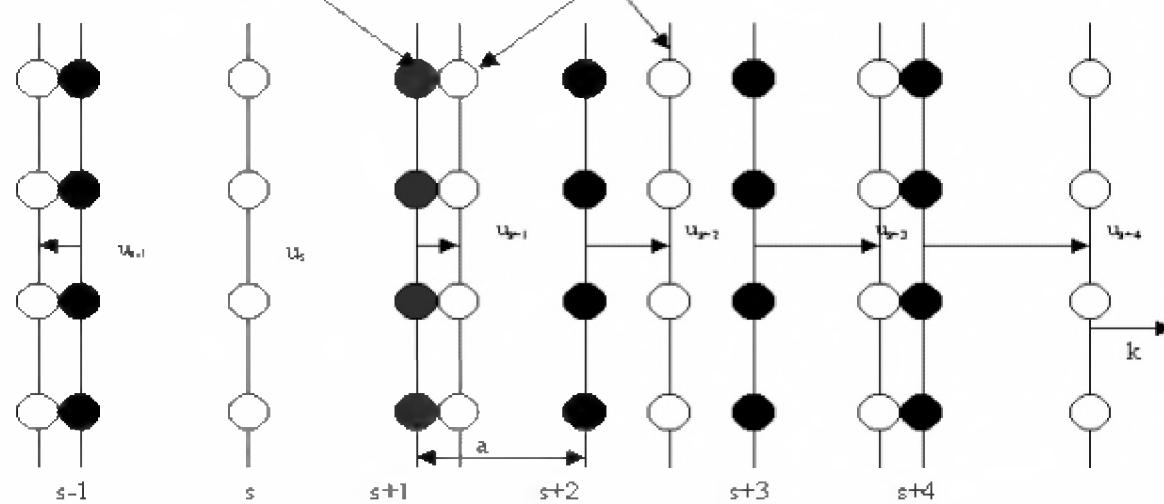
Considérons les vibrations élastiques d'un cristal cubique dont la maille primitive contient un atome. L'onde peut se propager suivant 3 types de directions: les arêtes, les diagonales des faces et la diagonale principale du cube. Quand elle se déplace suivant une direction, elle est caractérisée par une pulsation ω et un vecteur d'onde k . Les plans entiers se déplacent en phase et leur mouvement est parallèle (mode de propagation longitudinal) ou perpendiculaire (mode transverse) au vecteur d'onde, de sorte qu'on peut décrire par une seule coordonnée u_s le déplacement du plan s par rapport à sa position d'équilibre.

Déplacement suivant la direction de l'arête

Figure 2 : Déplacement des plans d'atomes par une onde longitudinale dans un réseau cubique.



Position d'équilibre
Plans d'atomes déplacés par une onde longitudinale



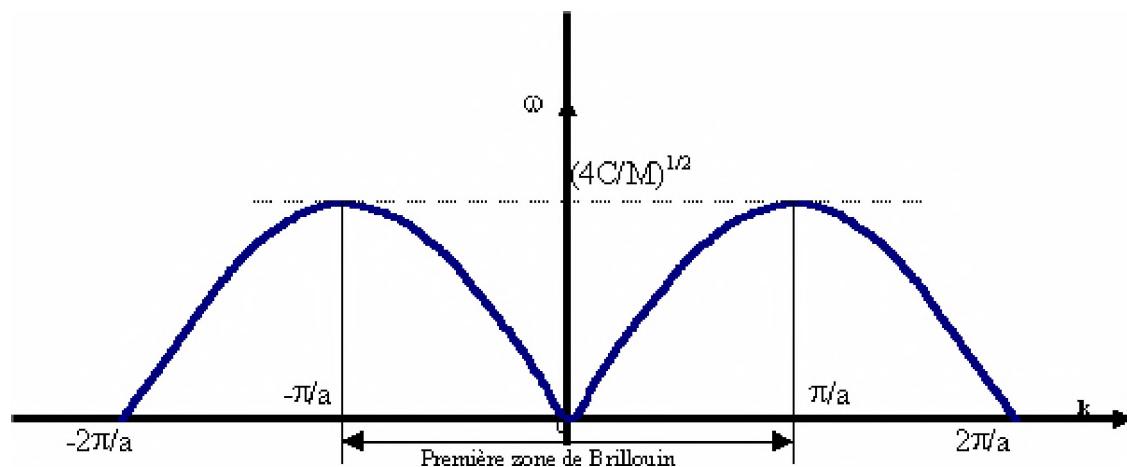
En supposant que la force exercée sur un plan s par le déplacement du plan $s+p$ est proportionnelle à la différence $u_{s+p} - u_s$ de leurs déplacements, et se limitant à des interactions entre proches voisins, on peut déduire une relation dite de dispersion, qui lie la pulsation ω et le vecteur d'onde k .

$$\omega^2 = \frac{4C}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}ka\right)$$

[Kittel, 1998] Eq 5

où C est la constante de rappel entre les premiers voisins, et M la masse d'un atome.

Figure 9 : Relation de dispersion $\omega(k)$ dans un réseau cubique



A une pulsation donnée, il y a une infinité de nombre d'onde k pouvant décrire le déplacement des atomes. En pratique, pour décrire la physique du système, il suffit de choisir k dans la première zone de Brillouin qui correspond à la maille élémentaire dans l'espace du réseau réciproque [Vandersande et al. 1986].

Dans les réseaux ayant plusieurs atomes par maille, les courbes de dispersion deviennent plus complexes. A titre d'exemple, dans NaCl où la maille élémentaire possède deux atomes, la relation de dispersion exprimant ω en fonction de k donne 2 branches appelées branche acoustique et branche optique, chacune étant associée aux modes longitudinal et transverses. On distingue alors dans ce cas, 6 modes de propagation:

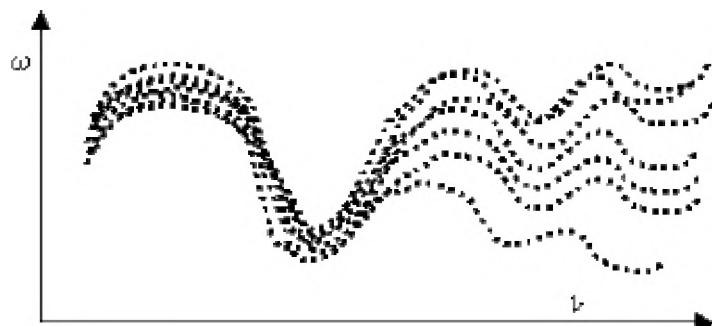
- deux modes longitudinaux l'un optique (LO) et l'autre acoustique (LA)
- quatre modes transverses (2TO et 2TA) correspondant aux deux autres directions orthonormées à la direction de propagation de l'onde.

En général, la version simplifiée à un atome par maille est suffisante pour décrire la conduction thermique. Notons que la dérivée $\frac{d\omega}{dk}$ est la vitesse de groupe qui exprime la vitesse de transmission de l'énergie thermique à travers le cristal.

I.2.2 Vibrations dans un solide amorphe

Dans les solides amorphes, les atomes suivent un arrangement désordonné de sorte qu'il n'y ait pas de périodicité dans le matériau. Aux faibles fréquences, c'est-à-dire aux longueurs d'ondes Λ élevées ou aux très faibles vecteurs d'ondes ($k=2\pi/\Lambda$), l'arrangement des atomes peut-être considéré comme isotrope. On peut alors faire l'approximation d'un milieu élastique avec l'exception que les ondes (donc les vibrations thermiques) sont fortement atténées ou que la durée de vie des phonons est très courte [Elliott, 1983]. Ceci a pour conséquence que pour une branche donnée la dispersion ne suit pas une courbe unique comme dans le cas d'un cristal. Aux faibles longueurs d'ondes, cette approximation ne peut être faite et la courbe devient très mal définie (Figure 4)

Figure 4 : Relation de dispersion dans un matériau amorphe d'après [Elliott, 1983].



Ainsi, dans les solides amorphes, le concept des zones de Brillouin et les courbes de dispersion perdent leur signification physique. En effet, ce genre de solide peut être considéré comme ayant un paramètre de maille à infini, donc la taille de la première zone de Brillouin qui est de $2\pi/a$ dans un cristal est ici réduite à zéro, ce qui conduirait à une vitesse de groupe nulle et une très faible propagation de la chaleur.

La grandeur physique qui est utilisée pour dénombrer les modes de vibration des phonons aussi bien dans les cristaux que dans les matériaux amorphes est la densité des états vibrationnels .

I.3 Densité des états vibrationnels

Suivant l'exemple du cristal cubique ci-dessus, considérons un réseau tridimensionnel de N^3 mailles élémentaires de côté L . En imposant les conditions aux limites périodiques qui supposent que le milieu est infini, et que les solutions sont périodiques sur une distance L , la densité de mode pour chaque type de polarisation est :

$$D(\omega) = \left(\frac{V k^2}{2\pi^2} \right) \left(\frac{dk}{d\omega} \right) \quad \text{Eq 6}$$

où $V=L^3$ est le volume du réseau.

Selon l'approximation de Debye, $\omega = v k$, où v est la vitesse constante du son. Dans ce cas, la densité d'état devient :

$$D(\omega) = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad \text{Eq 7}$$

I.4 Energie thermique totale du réseau

L'énergie thermique pour chaque type de polarisation est donnée par la relation:

$$U = \int_0^{\infty} d\omega D(\omega) n(\omega) \hbar \omega = \int_0^{\infty} d\omega \left(\frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) \quad \text{Eq 8}$$

$$\text{où } n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \quad \text{Eq 9}$$

$n(\omega)$ représente la population à l'équilibre thermique des phonons, avec ω_D la fréquence de coupure tel que $D(\omega) = 0$ si $\omega > \omega_D$.

En multipliant par 3 (nombre de polarisations: 1 longitudinal et 2 transverses), l'énergie thermique totale est:

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^\infty d\omega \left(\frac{\omega^5}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right) = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \text{Eq 10}$$

avec $x \equiv \hbar\omega/k_B T$ et $x_D \equiv \hbar\omega_D/k_B T \equiv \theta/T$

où θ est la température de Debye, qui peut encore s'exprimer sous la forme:

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{e \pi^2 n}{V} \right)^{1/3} \quad \text{Eq 11}$$

L'énergie totale du réseau devient:

$$U = 9nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^{3x_D} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \text{Eq 12}$$

I.5 Chaleur spécifique

La capacité calorifique à volume constant, définie comme étant la dérivée par rapport à la température de l'énergie thermique totale donne:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 9rk_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^{3x_D} \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{Eq 13}$$

La connaissance de cette grandeur revêt une importance particulière dans cette étude parce qu'elle rentre dans le calcul de la conductivité thermique à partir de la diffusivité obtenue par la technique du flash laser.

I.6 Conductivité thermique

Lorsque les extrémités d'un matériau sont soumis à deux températures différentes T_1 et T_2 , avec $T_2 > T_1$, le processus de conduction de la chaleur s'effectue spontanément du plus chaud vers le plus froid. Le flux de chaleur \dot{q} traversant le matériau est donné par la loi de Fourier

$$\dot{q} = -\lambda \nabla T \quad \text{Eq 14}$$

où λ est la conductivité thermique. Elle caractérise l'aptitude à transmettre la chaleur.

Le flux de chaleur transporté par les phonons dans un solide non métallique de dimension infinie, parfaitement périodique est la résultante du flux transporté par chaque mode normal de vibration.

$$\dot{q} = \sum n(k) \hbar \omega V_g(k) \quad \text{Eq 15}$$

$n(k)$ = distribution des phonons dans l'état k , V_g étant la vitesse de groupe ($d\omega/dk$). En résolvant l'équation de transfert de Boltzmann, il est possible de calculer \dot{q} et d'extraire λ . On montre que :

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_i \int_0^{\infty} C_i(\omega) \vartheta_i(\omega) l_i(\omega) d\omega \quad \text{Eq 16}$$

Le libre parcours moyen $l(\omega) = \vartheta(\omega) \tau(\omega)$; ϑ = vitesse de groupe, C = chaleur spécifique, i est un mode vibrationnel donné, τ est le temps de relaxation. Dans cette expression, la vitesse de groupe et le libre parcours moyen sont des paramètres importants parce qu'ils expriment respectivement la vitesse de transmission des phonons dans le solide et la distance minimale séparant deux collisions successives, ces dernières entraînant une atténuation de la conduction thermique. Le libre parcours moyen va ainsi conditionner la résistivité thermique dans un solide.

I.7 Résistivité thermique d'un réseau; phénomène de diffusion

Le fait que le flux thermique exprimé par l'équation 14 dépende du gradient de température (dT/dx) et non de la différence de température ΔT suppose que l'énergie diffuse à travers le matériau en subissant de fréquentes collisions.

Pour une vibration harmonique du réseau, il n'y a aucune résistance à la propagation des phonons et le libre parcours moyen est infini. Mais dans tous les solides réels, les vibrations sont anharmoniques. Par conséquent, lors d'une collision, il existe un mécanisme de couplage entre les différents phonons, ce qui limite l et λ . Les collisions peuvent être de deux sortes:

- Avec les limites ou défauts du cristal (diffusion géométrique) et
- entre plusieurs phonons (interactions phonon-phonon) [Klemens , 1993].

I.8 Facteurs pouvant influencer la conductivité thermique

I.8.1 La température

Dans un cristal parfait, le nombre de phonons n est proportionnel à la température T quand elle est élevée. Si la capacité calorifique est considérée constante, le libre parcours moyen et par conséquent λ deviennent inversement proportionnel à T .

$$T \text{ élevé}, T \gg \theta_D \Rightarrow \lambda \propto 1/T \quad \text{Eq 17}$$

Aux basses températures, quand $T \ll \theta_D$,

$$\lambda \propto T^m e^{-\theta_D/bT} \quad \text{Eq 18}$$

où b et m sont des constantes de l'ordre de l'unité [Berman, 1973 ; Berman, 1952]

La température influence également le transfert thermique par rayonnement, suivant la loi de Stefan Boltzmann (Eq 2). Son effet devient important aux températures élevées et quand le matériau est constitué de pores de grandes tailles.

I.8.2 La nature cristalline du matériau

La conduction thermique dans un solide cristallin dépendra de plusieurs facteurs : le système dans lequel il cristallise, la longueur et la force des liaisons entre atomes, le nombre d'atomes par maille et son taux d'occupation, la présence ou pas d'ordre à grande distance. Par exemple, les liaisons fortes de type covalent ont une constante de rappel C supérieure à celle des liaisons de type ionique et hydrogène, ce qui permet une plus forte propagation de la chaleur. D'autre part, plus un atome est lourd, plus faible sera la vitesse de groupe et donc la conductivité thermique. C'est alors que certains matériaux cristallins sont connus pour avoir aux températures usuelles, des conductivités thermiques plus faibles que d'autres.

I.8.3 Les imperfections et les limites du cristal.

Outre la température, tout phénomène capable d'apporter une anharmonicité dans la propagation des ondes, entraîne une dispersion des phonons et une diminution du libre parcours moyen. Plus il y a des centres de dispersion dans un matériau (inhomogénéité, défauts ponctuels [Klemens, 1996], joints de grains, interfaces, [Ho-Soon, 2002]), plus les phonons diffusent, soit à cause des gradients de concentration des atomes, soit à cause des distorsions issues des différences d'orientation des structures cristallines.

Dans le cas des matériaux céramiques conducteurs, Smith et ses collaborateurs [Smith et al. 2003] évaluent la résistance thermique d'un joint de grain R_{int}^* défini dans l'équation 19, comme étant de l'ordre de $10^{-8} \text{ m}^2 \text{KW}^{-1}$.

$$\lambda_{\text{poly}}^{-1} = \frac{1}{\lambda_{\text{cristal}}} + n R_{\text{int}}^* \quad \text{Eq 19}$$

où λ_{poly} est la conductivité thermique d'un polycristal, λ_{cristal} celle du monocristal et n le nombre moyen de joints de grains par unité de longueur traversés par le flux thermique.

I.9 Conclusion

Il ressort de ce qui précède que l'obtention d'une bonne isolation thermique commence par le choix de la matière première, qui doit être fait en tenant compte des paramètres suivants:

- Température d'utilisation du substrat: La skutterudite étant le semi-conducteur choisi pour servir d'élément actif, la température est limitée à 600°C car au delà, ce matériau présente des problèmes de stabilité chimique, ce qui produit une dégradation de ses propriétés thermoélectriques .
- Le substrat doit être un corps gris ($\epsilon < 1$), pour minimiser le transfert thermique par rayonnement aux températures élevées.
- La minéralogie doit être de préférence amorphe pour entraîner une forte diffusion des phonons et un faible libre parcours moyen. Elle peut aussi être cristalline mais très faiblement conductrice, pour qu'il y ait un maximum d'anharmonicité dans le cristal. C'est au vu de cette dernière condition que les matières premières sélectionnées sont la diatomite (silice à prédominance amorphe) et l'argile TSM (matériau cristallin mais faiblement conducteur).

La nature de la matière est une condition nécessaire mais pas suffisante pour l'obtention d'un bon isolant thermique. Il faut également prendre en compte la microstructure du substrat. En général, les isolants sont des matériaux hétérogènes formés d'une phase solide constituant la matrice, dans laquelle il y a des inclusions d'air (de conductivité thermique très faible, de l'ordre de $0,026 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante et à pression atmosphérique). Plusieurs modèles de

matériaux hétérogènes ont été développés dans le but d'y analyser le transfert du flux de chaleur et de prédire leurs conductivités thermiques. Quelques uns feront l'objet du paragraphe II.

II evaluation analytique de la conductivité thermique d'un materiau heterogene

II.1 Notion de conductivité thermique effective

Chacune des phases constituant les matériaux hétérogènes a des caractéristiques thermiques intrinsèques particulières et leur mélange conduit à une valeur de conductivité thermique globale (macroscopique) appelée conductivité thermique effective. C'est cette grandeur qui est évaluée dans les différents modèles de prédiction.

II.2 Modèles de prédiction

Ils sont élaborés en tenant compte des critères relatifs à la structure du matériau tels que:

- l'agencement et la répartition des phases,
- la géométrie des inclusions,
- la distribution des inclusions au sein de la matrice (isolement ou interconnections des pores).

Le Tableau 1 décrit quelques modèles recensés dans la bibliographie et est loin d'être exhaustif. Les variables v_s et v_p représentent les fractions volumiques respectives des phases solide et gazeuse, λ_s et λ_p leurs conductivités thermiques. Dans l'équation de Loeb, γ représente le facteur de forme, v_c la fraction volumique des pores perpendiculaires au flux thermique et v_L la fraction volumique des pores parallèles au flux thermique. Dans le modèle d'Hasselman, $x = 2$ pour une sphère et 1 pour un cylindre. a est le rayon et $1/h$ la résistivité de l'interface.

II.2.1 Modèles tenant compte de l'agencement des phases, en série ou en parallèle .

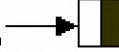
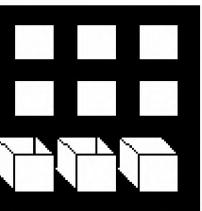
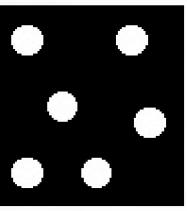
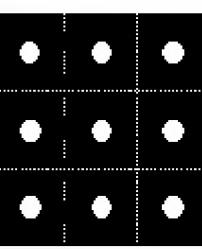
Ils ne sont pas physiquement réalisables pour les matériaux poreux, mais pour les systèmes multicouches constitués de deux phases solides, ils fixent les limites supérieures et inférieures de la conductivité thermique.

II.2.2 Modèles tenant compte de la géométrie des inclusions : cubiques sphériques ou cylindriques.

Ces modèles s'appliquent pour les inclusions isolées, dont la fraction volumique est inférieure ou égale à 0,2. Dans cette catégorie, le modèle d'Hasselman [Hasselman; 1987] prend en plus compte des résistances de contact. Ces résistances n'ont pas un effet important dans les matériaux isolants, mais constituent

un facteur non négligeable dans la conductivité thermique des matériaux conducteurs. Le modèle de Loeb [Loeb; 1954] tient compte du rayonnement thermique dans les pores.

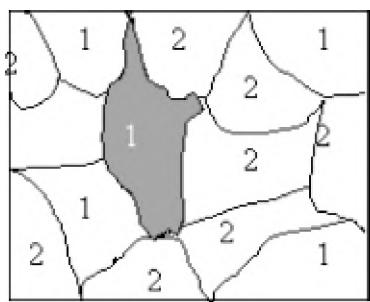
Tableau 1 : Récapitulatif de quelques modèles de prédiction de la conductivité thermique dans un matériau hétérogène.

Auteur	Modèle	Conductivité thermique effective	Approche
Modèles simples [Calvet; 1963]	1. Série  2. Parallèle 	$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{\nu_s}{\lambda_s} + \frac{\nu_p}{\lambda_p}$ $\lambda_{\text{eff}} = \nu_s \lambda_s + \nu_p \lambda_p$	1. Le flux de chaleur traverse les 2 phases perpendiculairement. 2. ϕ parallèle aux 2 phases
Russell [Russell; 1934]		$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_s} = \frac{\nu_p^{2/3} + \frac{\lambda_s}{\lambda_p}(1 - \nu_p^{2/3})}{\nu_p^{2/3} - \nu_p + \frac{\lambda_s}{\lambda_p}(1 - \nu_p^{2/3} + \nu_p)}$	Pores de forme cubique de mêmes dimensions et phase solide de même épaisseur
Maxwell [Maxwell ; 1904]		$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_s} = \frac{\lambda_p + 2\lambda_s + 2\nu_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + 2\lambda_s - \nu_p(\lambda_p - \lambda_s)}$	Pores sphériques de mêmes diamètres et pas d'interaction entre les inclusions. Faible ν_p .
Rayleigh [Rayleigh ; 1892]		$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_s} = \frac{\lambda_p + \lambda_s + \nu_p(\lambda_p - \lambda_s)}{\lambda_p + \lambda_s + \nu_p(\lambda_s - \lambda_p)}$	Dérivé du modèle de Maxwell en considérant les pores cylindriques orientés perp à ϕ . Pas d'interaction.
Loeb [Loeb, 1954; Frands, 1954]		$\lambda_{\text{eff}} = \left[(1 - \nu_c) + \frac{\nu_c}{1 - \nu_L + \frac{\nu_L \lambda_s}{1 - \nu_c^2}} \right] \lambda_s$	Pores cylindriques ou sphériques ; la direction du flux n'est pas

II.2.3 Prise en compte de l'interconnexion des pores : le modèle EMPT (Effective Medium Percolation Theory)

Il a été développé par Landauer [Landauer, 1952] en se basant sur la résistance électrique d'un mélange binaire de métaux. Les modèles développés ci-dessus ne prennent pas en compte les interactions entre le flux et les inclusions et supposent que les lignes de flux restent entièrement dans la matrice sans être interrompues par leur présence. En outre, la fraction volumique des pores est faible et aucune interaction possible entre eux. Le modèle EMPT peut traiter le cas où le pourcentage volumique des inclusions n'est pas négligeable et où il existe un chemin de percolation dans au moins une des phases. La théorie est basée sur un binaire du type de la Figure 5.

Figure 5 : illustration du matériau biphasique utilisé dans l'approche du modèle de Landauer



Le cristal hachuré 1 est entouré des cristaux des deux types de matériaux constituant le binaire et son environnement est supposé être homogène, de conductivité λ_{eff} ; c'est dire qu'il n'y a pas de position ou d'orientation préférentiel d'un des cristaux. La conductivité du cristal hachuré est λ_1 et Landauer résout le problème comme s'il y avait une inclusion unique (1) dans une matrice uniforme (1 et 2) de conductivité λ_{eff} . Dans le cas où l'une des phases est solide et l'autre poreuse, ce modèle conduit à l'expression:

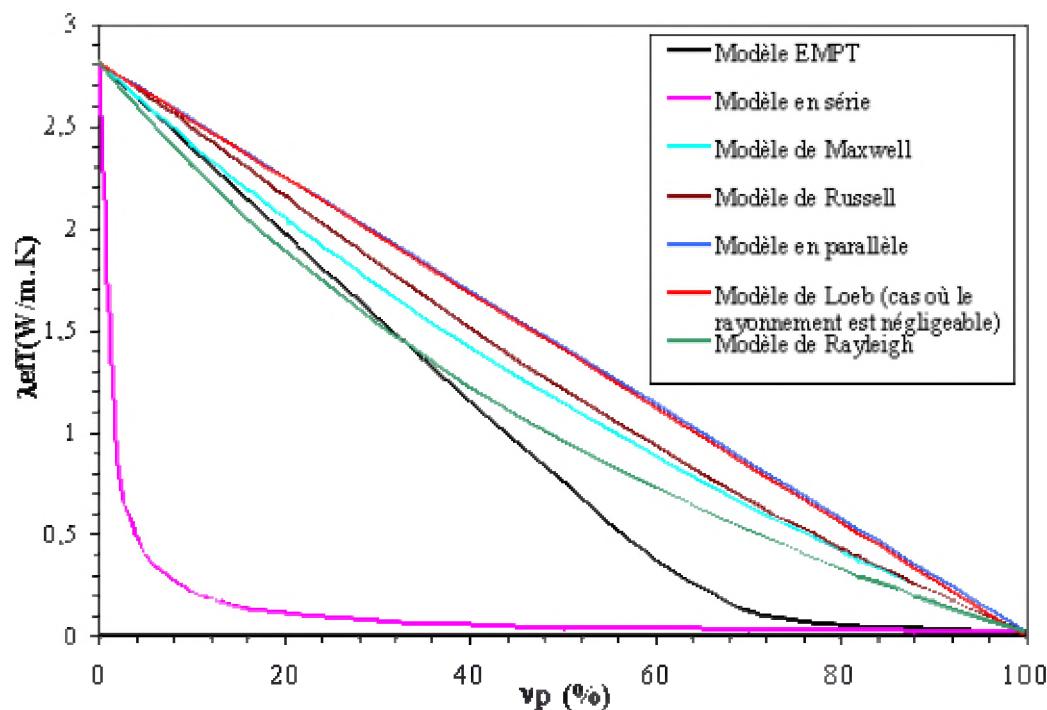
$$\lambda_{\text{eff}} = 1/4 \left[\lambda_s (3\nu_s - 1) + \lambda_p (3\nu_p - 1) + \left[(\lambda_s (3\nu_s - 1) + \lambda_p (3\nu_p - 1))^2 + 8\lambda_p \lambda_s \right]^{1/2} \right] \quad \text{Eq 20}$$

II.3 conclusion

En représentant graphiquement les différentes expressions des modèles en fonction de la porosité pour une phase dense présentant une conductivité thermique de 2,8W/m.K (Figure 6), l'isolation thermique est obtenue pour les valeurs élevées de ν_p , ce qui justifie la nature poreuse que doit avoir le substrat final.

Par ailleurs, à des fractions poreuses inférieures à 0,2, hormis le modèle en série, les courbes se regroupent et il n'y a pas d'écart significatifs entre les valeurs de conductivités thermiques. Au delà de 20% de porosité, par la prise en compte de l'interconnexion des pores, le modèle EMPT s'écarte des autres et prévoit des valeurs plus faibles. C'est celui qui est le mieux adapté à la microstructure des matériaux isolants existants qui contiennent des porosités comprises entre 45 et 90%. Sans pour autant constituer une description complète du matériau réel, il va être un outil qui sera utilisé pour la compréhension et l'interprétation de certains phénomènes observés au cours des mesures expérimentales.

Figure 6 : Représentation graphique de quelques modèles analytiques ($\lambda_s = 2,8 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) à T=300K.



III caractéristiques des isolants thermiques existants.

Les matériaux isolants thermiques pour des applications à haute température sont des réfractaires céramiques polycristallins très poreux et quelques fois constitués de fibres. Ils sont utilisés dans l'isolation des fours de cuisson ou de fusion de verre. La fraction volumique des pores est supérieure à 0,45 et peut même atteindre 0,7 ou 0,9. Ils sont classés en trois catégories:

- les matériaux légers, ayant entre 45 et 75% de porosité;
- les matériaux supers légers avec 75-85% de porosité,
- les matériaux ultra légers dont la porosité est supérieure à 85%.

Comme décrits par les précédents modèles, ces matériaux sont constitués soit d'un squelette solide continu et d'une phase gazeuse discontinue, soit d'une phase gazeuse continue dans laquelle il y a de la matière solide non interconnectée. Ce dernier cas est surtout rencontré dans les isolants à base de fibres céramiques. A travers deux types de classification, nous allons citer quelques produits isolants couramment utilisés.

III.1 Classification suivant la température d'utilisation

Par référence à leurs températures d'utilisation, les isolants thermiques peuvent être classer de la manière suivante [Schulle et al; 1991] :

- Isolants pour les températures d'utilisation limitées à 800°C; ceux-ci ne sont pas des réfractaires.
- Isolants pour les températures d'utilisation inférieures à 1100°C: le silicate de calcium, les produits à base de terre siliceuse, la perlite ou la vermiculite, les fibres aluminosilicates.
- Les matériaux réfractaires et isolants thermiques pour des températures d'application pouvant atteindre 1400°C: il s'agit des briques légères de kaolin et les fibres d'alumine.
- Les isolants thermiques très réfractaires pour des températures d'application pouvant atteindre 1700°C: les briques légères de mullite et d'alumine, les briques de corindon et les fibres spéciales, très réfractaires.
- Les isolants thermiques ultra réfractaires pour des températures d'application pouvant atteindre 2000°C: les briques légères et les fibres de zircone, le carbone.

III.2 Classification suivant la forme

En classifiant suivant leurs formes, on distingue les isolants fibreux, cellulaires et granulaires.

III.2.1 Isolants fibreux :

Ils sont regroupés en deux classes: les isolants fibreux minéraux et les isolants fibreux organiques. Ce sont des matériaux constitués d'un réseau serré de fibres de verre ou de roche disposées en matelas ou feutre, dont la cohésion est assurée par une très faible quantité de liant organique thermodurcissable. Les isolants fibreux minéraux se regroupent en deux grandes familles que sont les laines minérales (de roche volcanique, de laitier ou de verre) et les isolants en fibres céramiques. Ce sont des produits très légers, de très faibles compacités et leurs conductivités thermiques peuvent atteindre $0,03\text{W/m.K}$. Ils sont beaucoup utilisés en tant qu'isolants thermiques et éléments d'étanchéité dans le bâtiment.

Figure 7 : Exemple d'un isolant fibreux utilisé dans le bâtiment.



Les isolants fibreux organiques sont quant à eux fabriqués à partir de pétrole. Les isolants organiques tels que les mousses de polyuréthane et le polystyrène sont gazéifiés à l'aide de CFC ou de substituts, jusqu'à obtention d'une mousse rigide. Ces matériaux sont potentiellement dangereux pour la santé et en cas d'incendie, ils rejettent des produits particulièrement toxiques.

III.2.2 Les isolants cellulaires

Les isolants cellulaires sont des matériaux poreux ayant une matrice consolidée contenant des cellules ouvertes, partiellement ouvertes ou fermées contenant de l'air ou le gaz qui a servi à l'expansion du matériau originel. Dans ce groupe, il y a le béton cellulaire, le verre cellulaire, les matériaux plastiques alvéolaires et les mousses à base de produits carbonés (mousses de polyuréthane ou polyisocyanate, polystyrène, mousses de PVC réticulé).

III.2.3 Les isolants granulaires

Ils se présentent généralement sous une forme pulvérulente ou en nodules, emballé dans les sacs. La perlite et la vermiculite respectivement sous forme de grains et de paillettes, obtenus par l'exfoliation des variétés de mica forment la classe de matériaux d'origine minérale. Parmi les isolants d'origine organique, il y a les grains de polystyrène, de liège et de PVC.

III.3 Les matériaux super isolants

Ce sont des matériaux connus pour leurs propriétés d'isolation thermique exceptionnelles. Ils ont en général une texture micro poreuse, la porosité pouvant atteindre 95%. Les particules qui les constituent sont généralement de trois types [Anton et al., 2001] :

Des nano et micro particules principalement constitués de silice finement dispersée appelée fumée de silice ou silice pyrogénique conduisant à la formation des pores de très petites tailles.

Des composants spéciaux ayant des propriétés d'absorption et de dispersion de chaleur. Il s'agit des opacifiants qui peuvent être $ZrSiO_4$, SiC ou MgO , dont le rôle est d'inhiber la transmission de la chaleur par rayonnement.

Des fibres organiques ou minérales selon leurs températures d'utilisation, qui servent de renfort.

Ces matériaux ont des densités et des tenues mécaniques très faibles. En revanche, leurs conductivités thermiques peuvent atteindre des valeurs inférieures à celle de l'air (exemple: produits Wackers).

III.4 Conclusion

Certains isolants ne peuvent pas servir en tant que matière première pour l'élaboration du substrat pour plusieurs raisons (Tableau 2):

- leur nature organique fait qu'ils ne subsistent pas aux températures élevées,
- leurs textures ne se prêtent pas à la réalisation d'une barbotine de coulage
- ils manquent de cohésion et de tenue mécanique suffisante.
- Les matériaux de type granulaire présentent l'avantage qu'en mélange avec des organiques, ils forment une barbotine de coulage, permettant l'élaboration des échantillons cohérents et subsistent au delà de 600°C. Deux matériaux vont constituer les matières premières support de cette étude. Il s'agit d'une argile qui est un silico-alumineux et de la diatomite qui est principalement constituée de silice.

Tableau 2 : Propriétés de quelques isolants thermiques connus

Classe d'isolant	Quelques exemples	Température d'utilisation (°C)	Conductivité thermique W/m.K)	Inconvénients
Isolants fibreux	Laine de roche	20-700	0,03 à 20 °C et 0,2 à 600 °C	Nature fibreuse, pas adéquat pour

				le coulage en bande
	Laine de verre	20-450	0,03 à 20°C et 0,14 à 400°C	idem
	Fibre céramique	20-1500	----	idem
Isolants granulaires	Poudre de silice	20-950	0,02 à 20°C et 0,03 à 600°C	-----
	Perlite et vermiculite	20-900	0,04 à 20°C et 0,08 à 400°C	Pas de cohésion suffisante;
	Silicate de calcium	20-1100	0,04 à 20°C et 0,11 à 500°C	-----
	Mousses de polyuréthane	-200 à +200	0,02 à 20°C	Nature organique T° d'utilisation basse
Isolants cellulaires	Liège	-80 à +80	0,05 à l'ambiente	Nature organique T° d'utilisation basse
	Mousse de PVC réticulé	-196 à +70	0,03 à 0°C	Nature organique T° d'utilisation basse
	Verre cellulaire	-260 à +430	0,018 à -150°C et 0,04 à 0°C et 0,09 à 250°C	T° d'utilisation basse

Références bibliographiques

[Anton et al., 2001] Octavian Anton, Volker Krasselt. "Avantages spécifiques des nouveaux matériaux microporeux" L'industrie céramique et verrière N°965 pp773-778 (2001).

[Berman, 1952] R. Berman. “*The thermal conductivity of some polycrystalline solids at low temperatures*”; proc. Phys. Soc. 115, 12-A pp1029-1040 (1952).

[Berman, 1973] R. Berman. “*Heat conductivity of non-metallic crystal.*” Contemp. Phys., Vol 14, (2), pp101-117 (1973).

[Calvet; 1963] P. Calvet. “*Transmission de la chaleur dans les matériaux poreux à cellules ouvertes (granulaires ou fibreux)*”. Revue générale de thermique N° 24, pp 1383-1403 (1963).

[Elliott, 1983]. S. R. Elliot “*Physics of Amorphous Materials*” edition Longman pp135-141 (1983).

[Francl, 1954] J. Francl, W.D Kingery. “*Thermal conductivity:IX, experimental investigation of effect of porosity on thermal conductivity*”, J. of the Am. Cer. Soc. 37, (2) pp99-106 (1954).

[Hasselman; 1987] D.P.H. Hasselman, Lloyd F. Johnson. “*Effective thermal Conductivity of composites with the interfacial thermal barrier resistance*”. J. of Composite Materials, 21, pp508-514 (1987).

[Ho-Soon, 2002] Ho-Soon Yang, G-R. Bai, L.J. Thompson, J.A. Eastman “*Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia*”. Pergamon, acta materialia 50 pp2309-2317 (2002).

[Kittel, 1998] C. Kittel “*Physique de l'état solide*”, 7^{eme} édition, DUNOD, pp100-129 (1998).

[Klemens , 1993] P.G. Klemens. “*Heat conduction in solids by phonons* ”. Thermochimica Acta, , Elsevier science Publishers B.V. 218 pp247-255 (1993).

[Klemens, 1996] P.G. Klemens: “*Thermal conductivity of zirconia*”, from Thermal conductivity 23, technomics lanaster pp 209-220 (1996).

[Landauer, 1952]. R. Landauer , “*The electrical resistance of binary metallic mixtures*” J. Apl. Phys., 21, 7, pp779-784 (1952).

[Lee et al., 1960] D.W. Lee, W.D. Kingery. “*Radiation energy transfer and thermal conductivity of ceramic oxides*”. J. of the Am. Cer. Soc., 43, (11).pp594-607 (1960).

[Loeb; 1954] L. Loeb “*Thermal conductivity: VIII, A theory of thermal conductivity of porous materials*” J. of the Am. Cer. Soc., 37, (2).pp96-99 (1954).

[Maxwell; 1904] J. C. Maxwell, “Treatise on Electricity and magnetism, Vol 1, 3rd edition Oxford University Press pp 361-373, 1904.

[Rayleigh; 1892] L. Rayleigh “*On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium*”, Phil. Mag., 34, pp481-507 (1892).

[Russell, 1934] H.W. Russel (1934). “*Pinciples of heat flow in porous insulators*”, Am. Cer. Soc., 18, pp1-5 (1934).

[Schlegel, 1999] E. Schelgel, K. Haussler, H. Seifert, Freiberg. “*Microporosity and its use in Highly Efficient Thermal Insulating Materials*”, in Forum of technology, 76 (8), pp7-10 (1999).

[Schulle et al; 1991] W. Shulle, E. Schlegel: “*Fundamentals and properties of refractory thermal insulating materials (high-temperature insulating materials)*”, supplement to Interceram vol 40, (7), N° 2.6.3 pp1-12 (1991).

[Smith, 2003] David Stanley Smith, Sylvie Grandjean, Joseph Absi, Stéphanie Kadiebu, Sylvain Fayette. “*Grain-boundary thermal resistance in polycrystalline oxides: alumina, tin oxide, and magnesia*” High temperatures-high pressures, 35/36, pp93-99. (2003/2004)

[Vandersande et al. 1986]. J.W. Vandersande, C. Wood (1986). “*The thermal conductivity of insulators and semiconductors*”. Contemp. Phys., 27, (2), pp117-144 (1986).

Chapitre 3 : Les matières premières utilisées

Introduction

La connaissance des caractéristiques physiques (taille et distribution des grains, surface spécifique, morphologie...) des matières premières revêt une importance capitale pour tout procédé céramique de mise en forme parce qu'elles contrôlent l'élaboration, la microstructure et les propriétés du produit final. A titre d'exemple, il a été montré par Sen et al. [Sen et al; 2004] dans une expérience où le verre est mélangée à une poudre de cordierite, que la taille des grains et la distribution granulométrique avait une influence sur le comportement rhéologique de la barbotine de coulage. Le travail de Dong et al [Dong et al; 2004] confirme cette idée en montrant l'influence du temps de broyage sur la viscosité d'une suspension de PZT. Par ailleurs, une petite taille de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit. En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible [Bloor et al; 1994].

Il est également nécessaire de connaître qualitativement et quantitativement la composition chimique de la matière première et les phases en présence, dans le but de comprendre les transformations ou réactions physico-chimiques susceptibles de se produire au sein du matériau sous l'effet de la température ou d'un agent extérieur.

Pour mener à bien ce projet, deux matières principales sélectionnées constitueront la matrice du substrat. Il s'agit d'une argile nommée TSM et de la diatomite. D'autres éléments, le zircon et la silice pyrogénique ont été mélangés à la TSM pour analyser leurs incidences sur la conductivité thermique. Des porogènes tels que l'amidon de maïs et des fibres courtes de cellulose ont également été utilisés dans le but d'atteindre des porosités assez élevées.

La première partie de ce chapitre présentera les généralités sur ces matériaux et les raisons de leurs choix, tout en expliquant leur genèse et leur structure sur le plan microscopique. Dans la deuxième section, seront détaillées leurs caractéristiques physiques, chimiques, minéralogiques, ainsi que leurs transformations thermophysiques.

I Généralités sur les matières premières

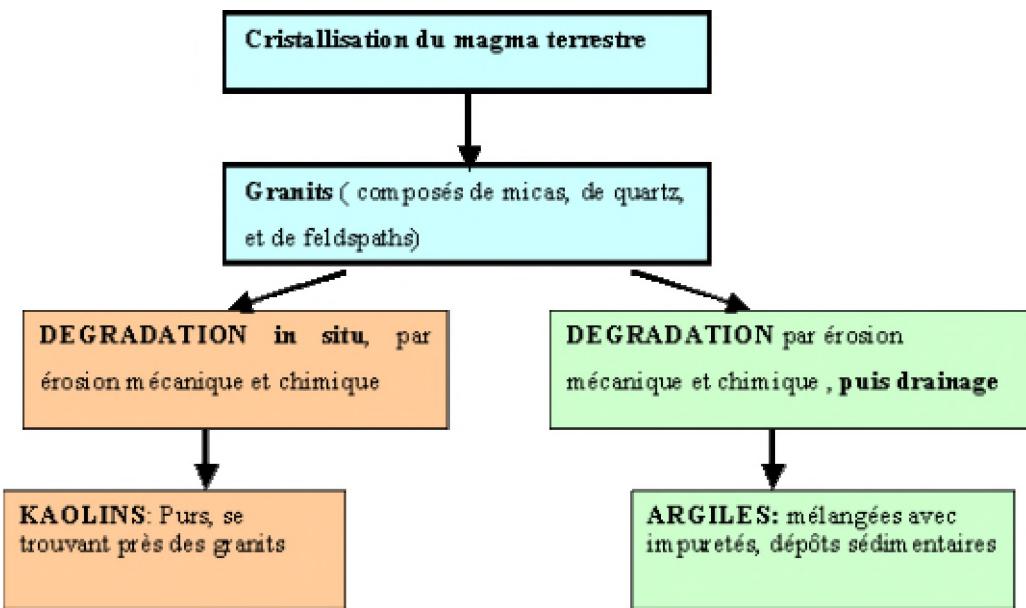
I.1 L'argile

L'argile est une matière première qui trouve son importance et son application dans plusieurs secteurs. En effet, elle est fortement utilisée dans l'industrie céramique, car elle intervient dans la fabrication des tuiles, des briques, des carreaux de grès et des sanitaires utilisés dans le bâtiment. Les argiles du groupe des smectites (montmorillonite) ou encore la sépiolite sont exploitées pour leur propriété d'absorption et désorption. Elles trouvent également un usage dans l'industrie pharmaceutique puisqu'elles constituent les excipients neutres et rentrent dans la composition des pansements gastro-intestinaux. L'exploitation de cette matière est dû à certaines de ses propriétés physiques qui sont issues de sa genèse.

I.1.1 Origine géologique et formation

Les argiles ont une origine géologique secondaire; elles sont le résultat final de la décomposition ou la dégradation des roches volcaniques provoquée par les phénomènes d'érosion et d'altération chimique, sous l'action des agents atmosphériques. La nature des produits argileux formés dépend de la nature de la roche mère, des conditions climatiques et du drainage (Figure 1).

Figure 1 : Schéma simplifié de la formation des matières premières argileuses



I.1.2 Nature physique

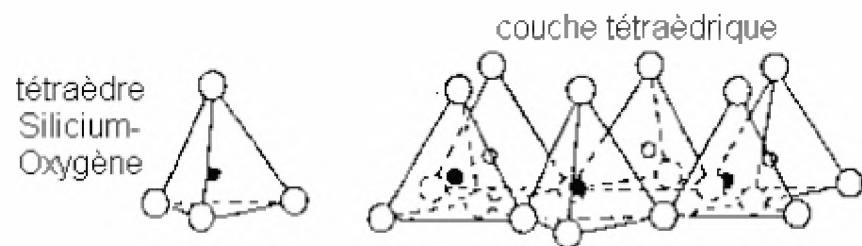
- Finesse des particules: longtemps, on a pensé que l'argile était une substance de nature plus ou moins colloïdale, mais en réalité c'est la très petite taille de ses particules qui lui confère cette propriété. En effet, beaucoup d'argile contiennent un pourcentage élevé de particule d'au moins un micron de diamètre, cette taille réduite étant due au processus de désagrégation atmosphérique, à la désintégration et au changement chimique, au broyage effectué pendant leur transport par l'eau et à la décantation qui se fait pendant la sédimentation en eau calme [Rhodes; 1984]. La finesse des particules d'argile est un des éléments qui a guidé notre choix parce qu'elle devrait conduire à élaborer un matériau de faibles tailles de pores.
- La plasticité : le caractère plastique qui consiste pour les argiles à se déformer et à garder la forme qui leur est donnée lorsqu'elles sont humidifiées avec une quantité d'eau adéquate de sorte à faciliter le modelage est une deuxième propriété qui devrait intervenir favorablement dans l'étape de l'élaboration du substrat.
- Abondance naturelle et faible coût : l'argile est l'une des matières premières naturelles les plus répandues sur la croûte terrestre. Elle est également peu chère (< 200€ / Tonne).

I.1.3 Structure cristalline

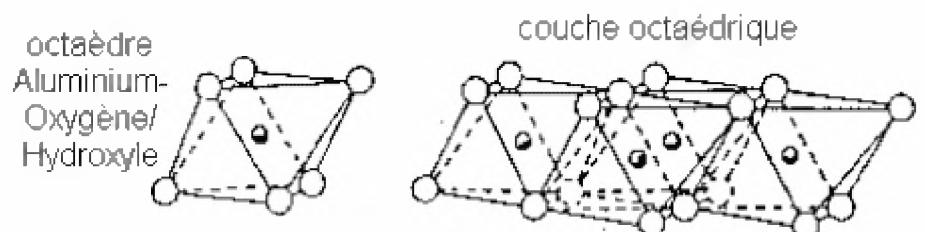
Les argiles ne constituent pas une matière unique, mais sont composées par des associations complexes de minéraux. Ce sont des silicates d'alumine hydratés dont les feuillets sont constitués par un agencement de couches d'octaèdres aluminiques $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres siliciques SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun (Figure 19). La distance inter-réticulaire d sépare deux feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. Exemple: le magnésium ou le fer peuvent remplacer partiellement ou totalement l'aluminium en site octaédrique. Cette substitution de cations par des espèces moins chargées conduit à un déséquilibre au niveau des charges. Ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations alcalins ou alcalino-terreux dans l'espace interfoliaire.

D'après la structure du feuillet, on distingue trois groupes de minéraux argileux mais deux seulement regroupent les principaux constituants des argiles utilisées dans l'industrie céramique. Ce sont les minéraux du type 1/1 (1 couche tétraédrique collée à 1 couche octaédrique; exemple: kaolinite) et ceux du groupe 2/1 (2 couches tétraédriques encadrant 1 couche octaédrique; exemple: illites) (Figure 2).

Figure 2 : Structure des minéraux argileux



○ Oxygène ● Silicium



○ Hydroxyle ● Aluminium, Magnésium..

KAOLINITE $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



couche octaédrique
couche tétraédrique



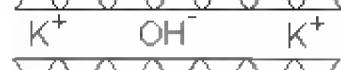
distance inter-réticulaire: 7 Å



ILLITE $\text{K Al}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{Al Si}_3(\text{O}, \text{OH})_{10})$



substitution de Si par Al



K^+ OH^- K^+

Les liaisons inter atomiques au sein de chaque couche sont des liaisons fortes de type covalent. Mais dans l'espace interfoliaire, ce sont les liaisons hydrogènes qui stabilisent l'empilement, de sorte que la propagation des phonons d'un feuillet à l'autre au sein de ce type de matériau soit inhibée, ce qui lui octroie une faible valeur de conductivité thermique.

I.1.4 les impuretés des argiles

Les matériaux argileux sont associés à des quantités considérables d'impuretés sous forme d'autres minéraux, qui peuvent jouer des rôles non négligeables au cours de la cuisson. En effet, les argiles sont d'autant plus réfractaires qu'elles sont pures. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique. On peut citer:

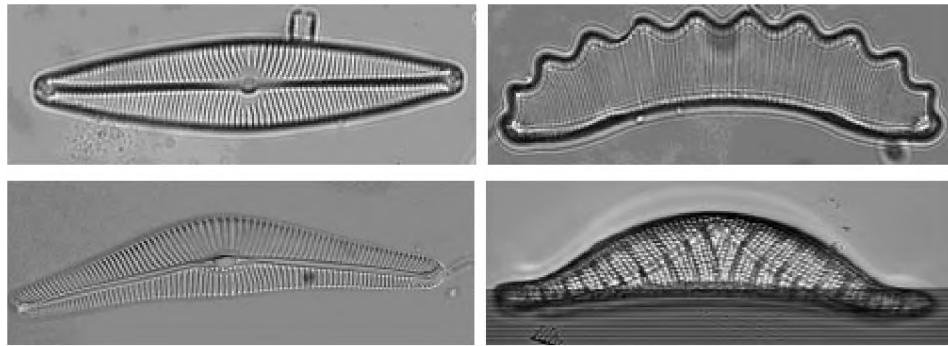
- **La silice** : Elle se trouve dans les argiles soit à l'état libre, sous forme de quartz (graviers, sables, etc...), soit combinée avec l'alumine dans la formulation du silicate. Dans ce cas elle n'est pas une impureté. Elle est également trouvée à l'état de gel de silice ou de silice hydratée, mais toujours en faible quantité.
- **Le fer** : Sous forme de sel ferrique ou ferreux; il constitue en grande partie l'élément de coloration des argiles après cuisson. Les oxyhydroxydes de fer (goethite $\alpha\text{-FeOOH}$), les oxydes de fer (hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les sulphides (pyrites FeS_2), et les carbonates (sidérite FeCO_3)... en constituent les minéraux principaux.
- **Les alcalins** (Na_2O et K_2O): Ils proviennent quelquefois des feldspaths non décomposés.
- **Les alcalino-terreux**: Le plus souvent rencontrés sous forme de carbonate (calcite CaCO_3 , magnésite MgCO_3 dolomite $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$).
- **Le titane** : présent dans les argiles sous forme de Rutile (TiO_2) ou d'Ilménite (FeO TiO_2). Il accentue la coloration due aux sels de fer.
- Il peut être également trouver en faible proportion les minéraux de métaux lourds (plomb, zirconium...), les sels solubles tels que des sulfates alcalins ou alcalino-terreux (gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [Brindley et al, 1980].
- **Les matières organiques** : elles proviennent de la décomposition des végétaux et sont présentes à l'état colloïdal (humus). Elles améliorent la plasticité. Le pourcentage de perte au feu qui représente la perte en masse après calcination mentionné dans les analyses chimiques renseigne sur la présence des organiques dans l'argile.

I.2 La diatomite

I.2.1 formation

La diatomite encore appelée kieselguhr est une roche formée par l'accumulation dans d'anciens lacs, de carapaces de diatomées qui sont des algues fossiles à squelette siliceux amorphes et légèrement hydratés[Jouenne; 2001]. Les diatomées sont très abondantes et il existe plusieurs espèces correspondant à des espèces différentes de diatomite.

Figure 3 : Quelques espèces de diatomées [<http://www.mii.org/Minerals/photodiatom.html>]

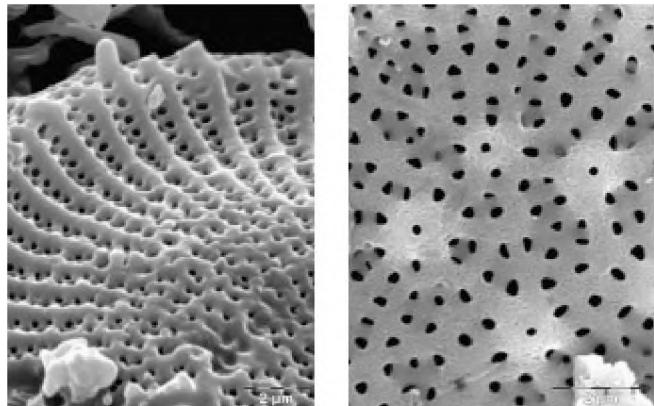


I.2.2 Structure et utilisations de la diatomite

Les propriétés importantes des diatomites sont liées à leur structure physique qui forme un agrégat de fines particules perforées suivant un motif régulier de petits pores (Figure 4). En raison de cette porosité qui lui octroie une forte perméabilité [Vasconcelos et al; 2000], la diatomite est intensivement utilisée dans les industries alimentaires comme agent de filtration d'eau, des jus d'extraction des sucreries, du vin et de l'huile, dans le but d'enlever les bactéries et les protozoaires. Elle constitue également des supports chromatographiques. D'autre part, par la présence de la silice opaline ultra fine et amorphe, elle est utilisée comme source de silice réactive.

Suivant les conclusions précédentes, la nature amorphe de la diatomite et sa structure fortement poreuse vont induire une forte diffusion des phonons et une faible conductivité thermique. C'est ces caractéristiques qui définissent son application dans l'isolation thermique.

Figure 4 : Structure de la diatomite



I.2.3. Les impuretés des diatomites

Les diatomites ne sont pas toujours pures; elles sont généralement mélangées à de la calcite, de l'argile et quelque fois du sable.

I.2.4 Situation française (1985)

En 1985, 200 000 tonnes de diatomite ont été extraites à ciel ouvert par CECA (Elf-Aquitaine), à Riom-ès-montagnes (15) et Saint Bauzile (07) et par la société Célite à Murat (15). Les échantillons de diatomite utilisés dans ce travail proviennent du Maroc.

I.3 Le zircon et la silice pyrogénique ou fumée de silice

Selon Anton [Anton, 2001] expliquant la composition des matériaux supers isolants, la présence d'une quantité importante d'opacifiant de granulométrie spécifique assure une faible transmission de chaleur par rayonnement. En effet, l'opacification est due à la diffusion de la lumière (photons) par suite de la présence des particules d'opacifiants dont les propriétés optiques (indice de réfraction) sont différentes de celles de la matrice. [Sansu, 1993]. Parmi les opacifiants résistant à la température [TiO_2 (rutile) et $FeTiO_2$ (ilménite) utilisés dans la composition des isolants Wacker [Gilles et al; 2000] , SiC , MgO ...], le zircon est l'un des plus efficaces en raison de ses bonnes propriétés de dispersion du rayonnement.

La silice pyrogénique quant à elle, par la finesse de ses particules nanométriques , peut entraîner la formation des pores de faibles diamètres.

Abe et al. [Abe et al ; 2005] confirme l'importance de ces deux matériaux dans une expérience où il élabore un matériau isolant contenant la fumée de silice, les fibres de verre et du carbure de silicium dans un rapport massique de 60 :25 :15. Il obtient une conductivité de 0,028W/m.K à 400°C, pour une porosité de 80%.

I.4 Les porogènes

Les agents porogènes sont des matières organiques qui sont incorporées à la barbotine au moment de l'élaboration et qui pendant la cuisson, par un traitement thermique adéquat en dessous de la température de frittage, seront pyrolyés en laissant des pores dans le matériau final. Dans l'industrie céramique, plusieurs types de porogènes sont utilisés :

- des éponges : elles peuvent être en polyuréthane, PVC, polystyrène, latex... Quand elles sont imprégnées de barbotine, elles donnent après cuisson un matériau réticulé à porosité ouverte [Saggio-Woyansky et al; 1992].
- De la poudre : l'amidon (de maïs, pomme de terre, manioc, blé...) qui joue en même temps le rôle de liant [Vasconcelos; 2000], [Lyckfeldt; 1998], le latex et d'autres polymères organiques.
- Des fibres organiques comme les fibres de cellulose...
- Dans ce travail, nous utiliseront une poudre d'amidon de maïs d'environ 5µm de diamètre et des fibres courtes de cellulose ayant 5 à 6 µm de diamètre et environ 500µm de long.

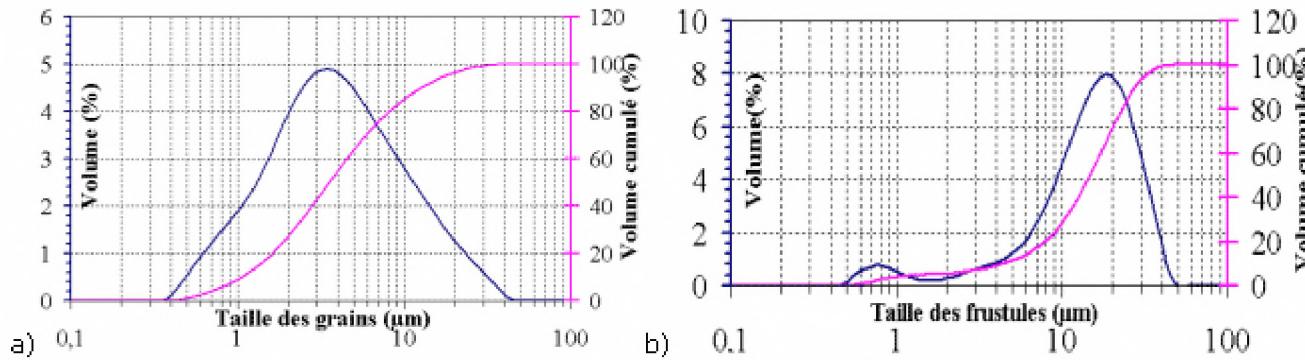
II Caractérisation des matières premières

II.1. Caractéristiques physiques

II.1.1 Granulométrie

La taille des grains est mesurée par granulométrie laser en voie liquide. La suspension est composée d'une petite fraction de poudre, de l'eau et d'un dispersant. L'ensemble est mélangé et passé aux ultrasons pour éliminer des éventuels agglomérats. Le principe du granulomètre laser repose sur l'analyse de la figure de diffraction d'un faisceau laser modifiée par les particules présentes dans l'eau. Il mesure la quantité de particules et leur distribution en taille.

Figure 5 : Répartition granulométrique de : a) l'argile TSM ; b) la diatomite

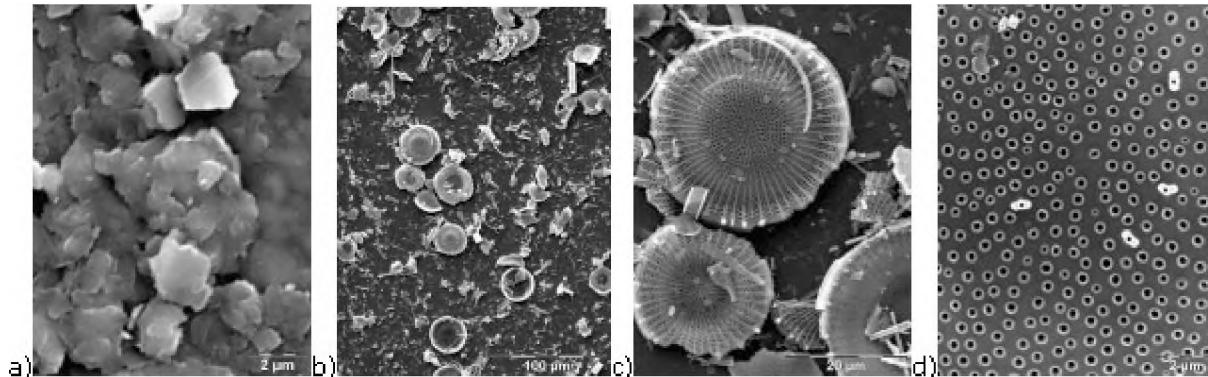


La Figure 5 montre que la répartition granulométrique de l'argile TSM est une distribution mono modale de grains centrée sur $3.5\mu\text{m}$. Dans le cas de la diatomite, deux familles de taille de grains sont révélées. Une première constituée de grains inférieurs à $1.5\mu\text{m}$ représentant environ 5% de la population totale et une deuxième famille plus large, centrée sur $18\mu\text{m}$.

II.1.2. Morphologie

La morphologie des grains constituant les matières premières a été observée au microscope électronique à balayage (MEB). Une goutte d'une suspension de poudre dispersée est déposée sur un porte échantillon puis séchée et métallisée à Au/Pd (or / palladium). Les photographies prises renseignent sur les aspects des différentes poudres (Figure 6).

Figure 6: a) Aspect de la poudre d'argile TS ; b,c,d) aspect de la poudre de diatomite



Au cours de nos travaux, deux lots de diatomite provenant du même gisement ont été utilisés. Leurs morphologies sont identiques. Les grains ou frustules ont un pourcentage volumique de pores cylindriques (de diamètre moyen équivalent à 200nm et de longueur 400nm) calculé par analyse d'image environ égal à 7 - 11%. Les grains de l'argile TSM quant à eux sont sous forme de plaquettes hexagonales. Ceci est dû à la présence de la kaolinite, la montmorillonite et des micas.

II.1.3. Surface spécifique

Un appareil de type FlowSorb II 2300 a servi à mesurer les surfaces spécifiques. Le principe de fonctionnement est basé sur la méthode B.E.T(Brunnauer-Emmet-Teller) qui analyse l'isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide. Les poudres ont préalablement été dégazées à 200°C sous balayage d'azote pendant 4h. La surface spécifique est égale à 17,8 m²/g pour le premier lot de diatomite, à 15,6m²/g pour le deuxième et à 18,8m²/g pour l'argile TSM.

II.1.4 .Densité des poudres

La densité absolue est mesurée au pycnomètre à hélium basé sur le principe d'Archimède du déplacement des fluides et sur la Loi de Boyle pour déterminer le volume. Le fluide utilisé est l'hélium à cause de sa taille de l'ordre de l'angstrom qui fait de lui un gaz pouvant pénétrer dans les petits pores, assurant une justesse maximale. La densité à cru est de 2,47 et 2,18 pour le premier et le deuxième lot de diatomite respectivement, elle est de 2,7 pour l'argile TSM .

II.2 Caractérisation chimique

Les matières premières utilisées ont été analysées chimiquement afm de connaître les espèces en présence et les impuretés qui pourraient éventuellement influencer la cuisson du substrat en contribuant d'une certaine manière à accélérer le frittage. Un autre intérêt de connaître la chimie des substances utilisées

est que les pourcentages d'oxydes en présence interviennent dans le calcul de la capacité calorifique nécessaire pour connaître la conductivité thermique, comme nous le verrons plus loin.

II.2.1 Mise en solution

Une certaine masse de chaque échantillon préalablement séché à 110°C dans une étuve est pesé et introduit dans un réacteur en téflon. Il est ensuite dissout par 15ml de HF (28%) et 9ml de HNO₃ (68%) dans un micro-onde CEM MARS 5 chauffé à 180°C et à la pression de 30 bars. La solution recueillie est analysée par spectrométrie d'émission plasma (ICP = Induction Coupled Plasma).

II.2.2 Principe de la spectrométrie de l'émission plasma.

La spectrométrie de l'émission plasma est une méthode d'analyse où l'échantillon dissout passe dans un plasma HF constitué d'argon partiellement ionisé à une température élevée (4500 à 6000K). Les électrons des atomes constituant l'échantillon sont excités, puis retournent à leur état fondamental en émettant un rayonnement. La longueur d'onde émise est caractéristique de l'élément chimique en présence et l'intensité du rayonnement proportionnelle à la quantité d'atomes de cet élément.

II.2.3 Résultats

Les compositions chimiques pour chaque matière première sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Analyse chimique des différentes matières premières

Éléments	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	SrO	SO ₃	P ₂ O ₅	ZrO ₂	Perte au feu à 1000°C
Diatomite I	2,1	0,7	1,1	0,5	0,6	0,1	86,8	0,2	0,2	-	-	-	8,6
Diatomite II	2,1	0,5	0,7	0,2	0,5	0,2	82,3	0,2	-	1,4	-	-	9,9
TSM	30	0,5	1,3	0,9	0,7	0,1	55	0,4	-	-	-	-	11
Silice colloïdale	1,2	0,8	0,1	2	0,4	-	89,5	-	0,5	-	2	-	3,8
Zircon	0,12	-	0,06	-	-	-	32,5	0,12	-	-	66	0,1	-

II.3 Analyse thermique et minéralogique

L'analyse minéralogique a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins, avec une configuration dérivée de celle de Debye-Scherrer. La longueur d'onde du rayonnement monochromatique convergent utilisée est $\lambda=0,154$ nm (raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre).

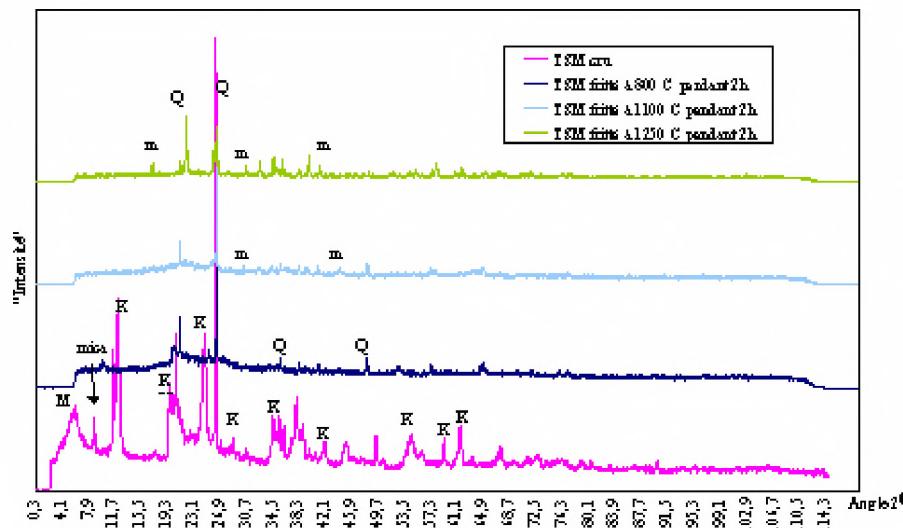
Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD et ATG) des poudres ont été réalisées dans le but d'identifier les réactions physico-chimiques relatives aux dégagement ou absorption de chaleur enregistrés, et à évaluer les différentes pertes en masse se produisant pendant le traitement thermique.

L'analyse dilatométrique quant à elle a été faite à l'aide d'un dilatomètre absolu sur des éprouvettes parallélépipédiques réalisées par coulage sur plâtre. Les courbes dilatation-retrait obtenues permettent à la fois d'identifier les espèces minérales, de déceler les transformations allotropiques et les réactions à l'état solide qui ont lieu au cours du chauffage et d'obtenir des renseignements précieux pour la conduite du frittage.

II.3.1. l'argile TSM

L'argile TSM contient comme minéraux principaux la kaolinite, le quartz, la montmorillonite et une variété de mica (Figure 7).

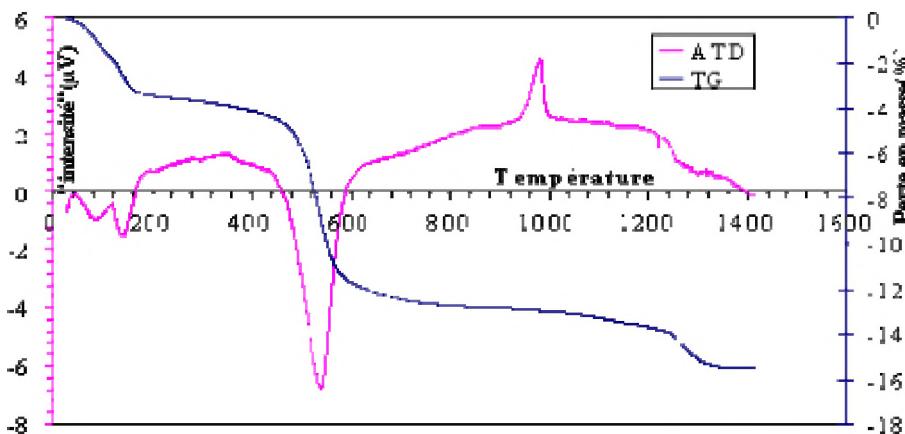
Figure 7 : caractéristiques minéralogiques de l'argile TSM



Légende : K= Kaolinite; M= Montmorillonite; m= Mullite; mica= Mica; Q= Quartz.

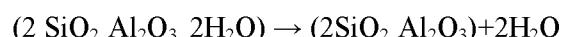
Le traitement thermique de la poudre de TSM conduit à plusieurs phénomènes observés sur la courbe d'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD – ATG) ci-dessous :

Figure 8 : Analyse thermique différentielle et gravimétrique de l'argile TSM

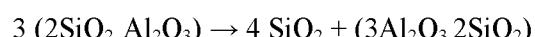


En dessous de 200°C, 2 pics endothermiques caractérisant le départ d'eau résiduelle et d'eau d'hydratation contenue dans la montmorillonite sont observés.

Vers 550°C, il y a déshydroxylation (départ de l'eau de constitution) de la kaolinite et de la montmorillonite traduit ici par un large pic endothermique. Il en résulte la formation du métakaolin qui est un matériau désordonné ne donnant pas de pics de diffraction aux RX (pas de raies de métakaolin sur le spectre RX de TSM fritté à 800°C) suivant la réaction :



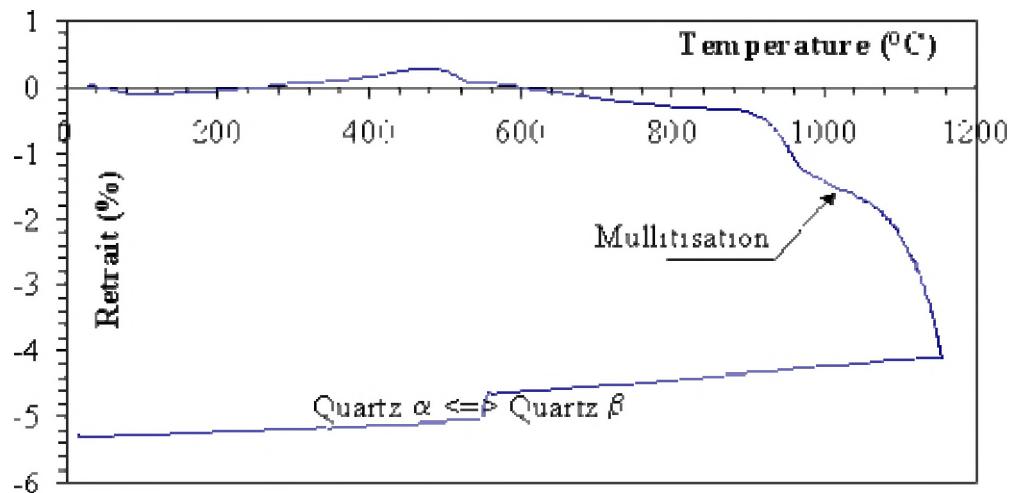
Entre 980 et 1000°C une réorganisation structurale du métakaolin (pic exothermique) se produit pour donner soit une spinelle silice-alumine, soit de la mullite primaire très inorganisée, avant de conduire à la formation de la mullite et la silice amorphe .



Métakaolin → silice amorphe + mullite

Dans le cas présent, le spectre des rayons X montre la présence des raies de mullite à 1100°C et à 1250°C.

Figure 9 : Courbe de retrait de l'argile TSM



La courbe de retrait (Figure 9) présente une forte densification après 1000°C, due à la formation de la mullite et nous indique que l'obtention d'un matériau poreux devrait se faire en dessous de cette température. L'isolation thermique dépendant aussi de la nature cristalline, il est préférable de fritter le substrat à une température où la structure est amorphe ou peu cristalline. Pour cette raison, les températures les plus étudiées pour la TSM seront en dessous de 1000°C.

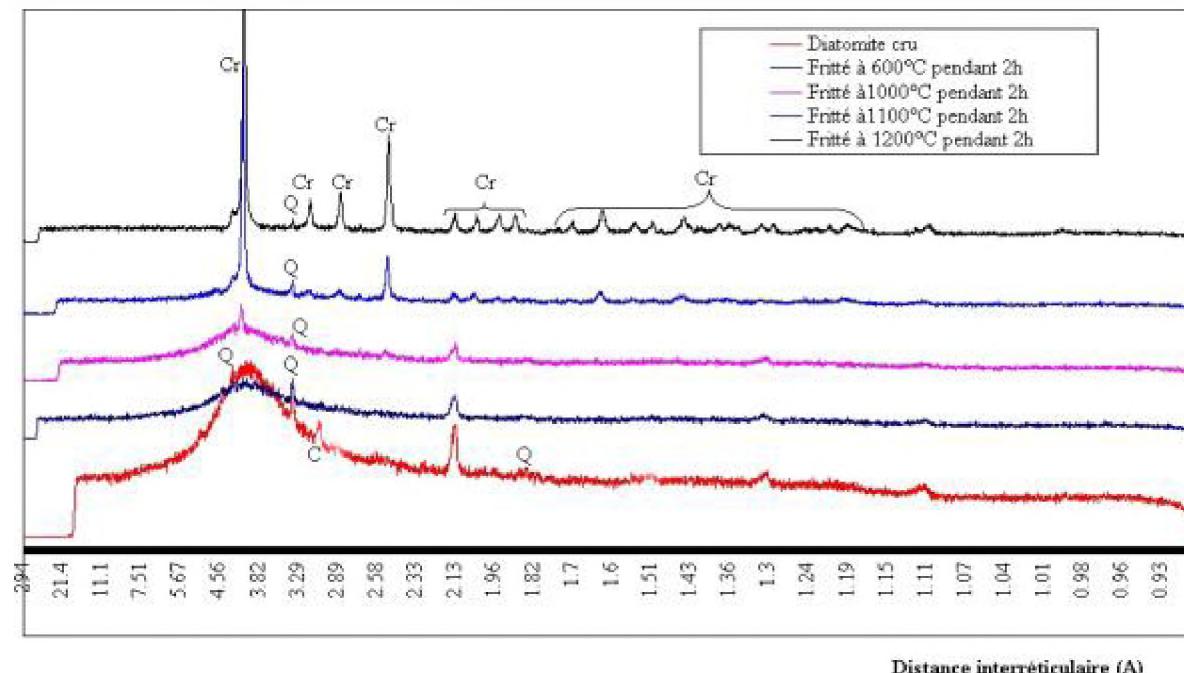
II.3.2 La diatomite

Les deux lots de diatomite ont la même minéralogie. La diffraction des rayons X réalisée sur la poudre crue montre un matériau assez amorphe à cause de la présence de l'opaline qui est une forme de silice hydratée. On y distingue néanmoins les raies principales de quartz ainsi que celles de la calcite.

Pendant le traitement thermique ; le quartz est consommé et la cristobalite générée à des températures inférieures à 1470°C (température du domaine de stabilité thermodynamique de la cristobalite) (Figure 10). Cette évolution serait due non seulement à la présence des oxydes minéralisateurs (CaO, Na₂O et K₂O) qui agissent en se combinant chimiquement avec la silice de sorte à provoquer un réarrangement cristallin du quartz pour former la cristobalite, mais

également à l'opale qui en présence d'impuretés se transforme en cristobalite à basse température [Pascal, 1965]. Ce résultat a également été constaté dans l'expérience de Xuebin (2005) où la cristobalite est générée à 1150°C [Xuebin et al., 2005].

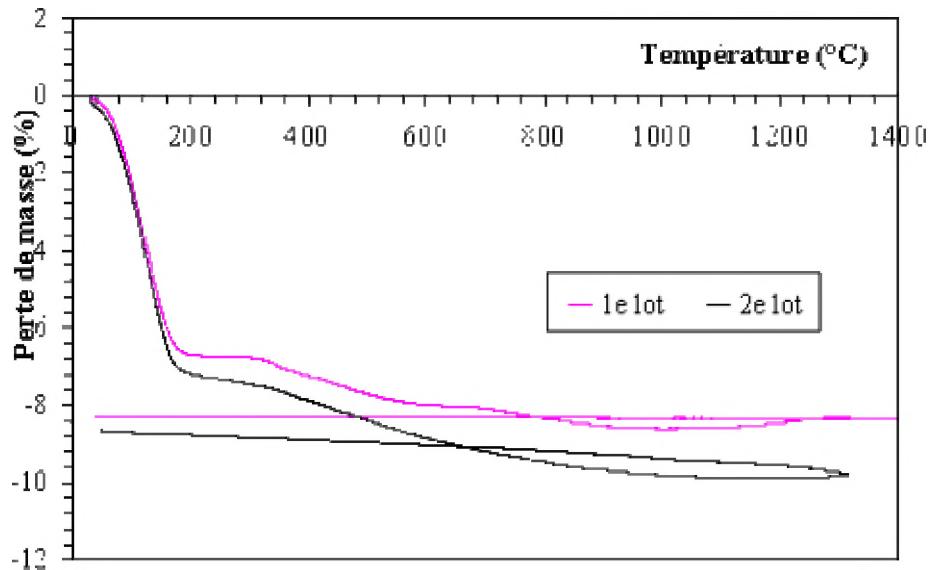
Figure 10 : Caractéristiques minéralogiques de la diatomite



Légende: Q= Quartz; C= Calcite Cr= Cristobalite

Les courbes d'analyse thermique gravimétrique (ATG) (Figure 11) révèlent d'une part entre 20 et 200°C, une perte en masse caractérisant conjointement le départ de l'eau absorbée par capillarité et de l'eau liée sous forme de OH contenue dans l'opale. Mais, le premier lot en contient moins que le deuxième.

Figure 11 : Analyse thermogravimétrique des deux lots de diatomite. Vitesse = 3°/min

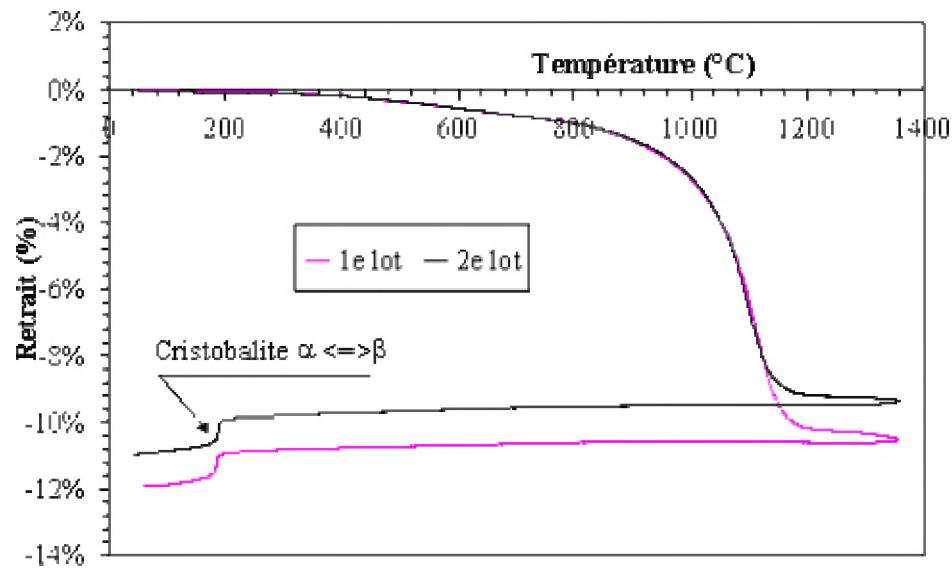


En ce qui concerne la courbe de retrait (Figure 12), traités suivant le même cycle thermique, les deux matériaux ont la même allure :

la transformation quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β aux alentours de 573°C n'est pas décelable sur les échantillons (faible proportion du quartz) et une inflexion est observée vers 180-190°C, caractérisant le passage de la cristobalite β en α après que la température finale ait atteint 1350°C.

La diatomite I présente un retrait plus important que la diatomite II ; ceci pourrait s'expliquer par le fait que les minéralisateurs plus importants dans ce premier matériau formeraient avec la silice des eutectiques qui conduiraient à l'émergence de phases fusibles plus abondantes, responsables du compactage et donc du retrait (Tableau 1).

Figure 12 : Courbes de retrait des deux lots de diatomite vitesse de chauffe = 5°/min



Trois températures de frittage seront explorées dans le cas de la diatomite mais, pour les mêmes raisons que la TSM, la température choisie pour le frittage du substrat est de 1000°C.

II.3.3 Estimation de la composition minéralogique de la TSM et de la diatomite.

Cette estimation est réalisée en prenant en compte les résultats de l'analyse chimique et la composition chimique idéale des phases détectées par la diffraction des RX. Le mica choisi pour la TSM est la muscovite.

Tableau 2 : Composition minéralogique de la TSM

Minéral	Formule	Masse Molaire (g)	Pourc. (%)
Kaolinite	$2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	258,14	56,3
Montmorillonite	$[\text{Al}_{1,66}\text{Mg}_{0,33}][\text{Si}_{3,85}\text{Al}_{0,15}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0,48}+\text{Aq}$ 3,85SiO ₂ , 0,9Al ₂ O ₃ , 0,33MgO, 0,24Na ₂ O, H ₂ O	370	19,5
Muscovite	$6\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$	796,62	7,6
Quartz	SiO ₂	60,08	13,2
indéterminés		-	3,4

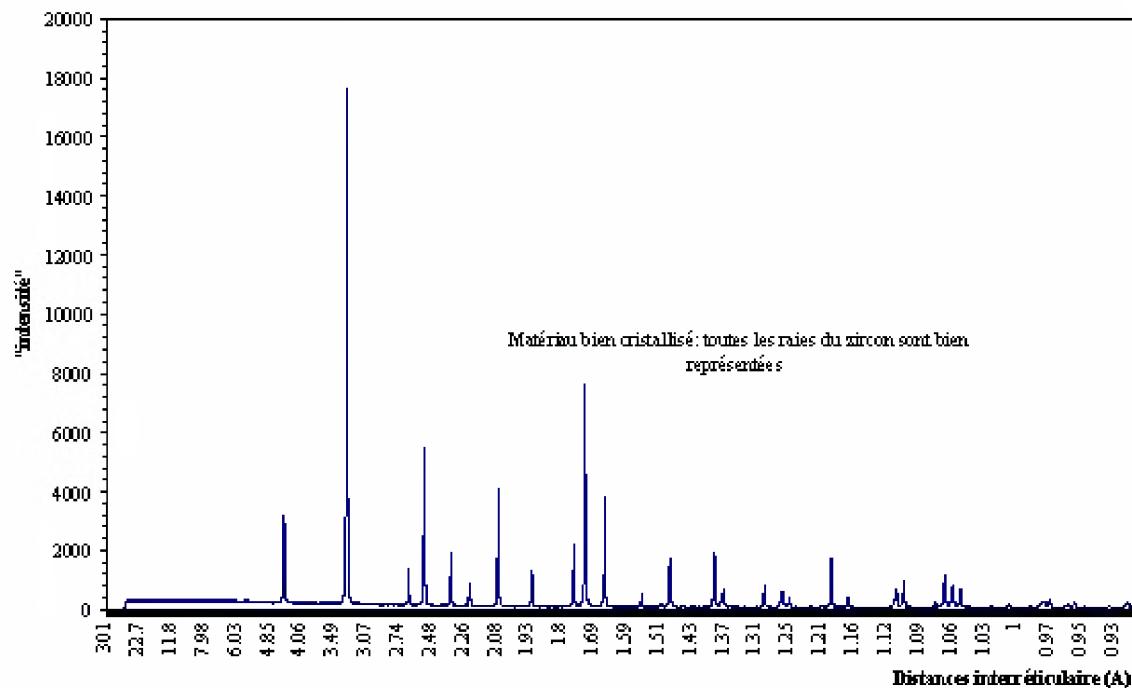
Tableau 3: Composition minéralogique des lots de diatomite

Minéral	Formule	Masse molaire(g)	Matériau	Pourc. (%)
Calcite	CaCO ₃	100,09	Diatomite I	1,2
	CaO, CO ₂		Diatomite II	0,9
Illite(0,5)	$[\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5}][\text{AlFe}]\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,5}$ 3,5SiO ₂ , 0,75Al ₂ O ₃ , 0,25K ₂ O, 0,5Fe ₂ O ₃ , H ₂ O	408,15	Diatomite I	5,6
			Diatomite II	3,6
Kaolinite	$2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	258,14	Diatomite I	2,6
			Diatomite II	3,7
indéterminés	Opale, quartz et	-	Diatomite I	90,6
			Diatomite II	91,8

La raie principale de l'illite est bien décelable sur le diagramme de diffraction des RX du premier lot de diatomite. Pour le deuxième lot, il a fallu analyser la fraction fine séparée du lot brut pour le détecter ainsi que la kaolinite, comme nous le verrons plus loin dans le paragraphe relatif à la caractérisation de la microstructure du substrat.

II.3.4. Le zircon et la silice pyrogénique

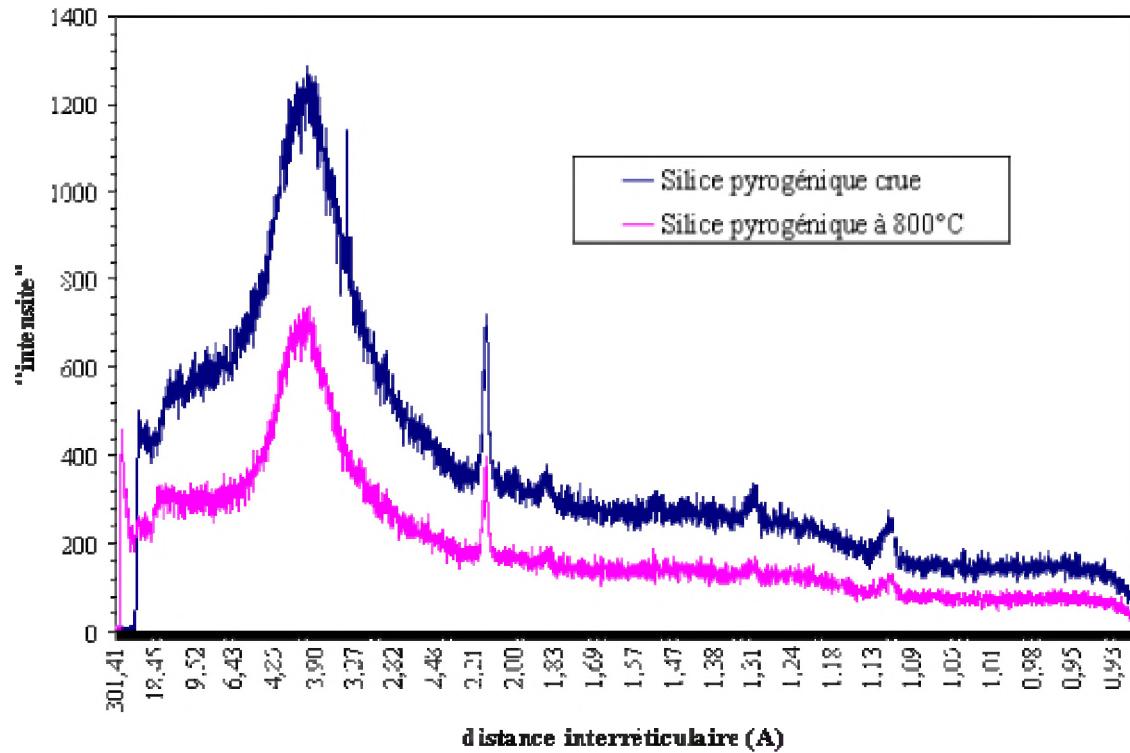
Figure 13 : Analyse minéralogique du zircon



Le zircon utilisé est le PRIMAZIR de BRIOREF, distribué par le Comptoir des Minéraux et Matière Première (CMMP). Les analyses chimiques montrent qu'il contient très peu d'impuretés et sur le spectre des rayons X de ce matériau (Figure 13), toutes les raies présentes sur sa fiche JCPDS sont représentées, preuve qu'il est parfaitement cristallisé. Il possède un index de réfraction de 1,95, différent de celui des verres (1,5) qui induisent un fort rayonnement.

La silice pyrogénique utilisée dans cette étude est l'AEROSIL. Elle présente le comportement d'un matériau amorphe, caractérisé par une épaisse ligne de base, des dômes et des raies difficiles à attribuer à un minéral donné (Figure 14).

Figure 14: Analyse minéralogique de la silice pyrogénique



Conclusion

Les deux matières premières support de l'étude possèdent des caractéristiques intéressantes vis à vis de l'isolation thermique: la structure en feuillet des argiles et peu cristallisées entre 600 et 980°C, le caractère amorphe de la diatomite de la température ambiante à 1000°C et la forte porosité de ses grains y sont favorables. D'autre part, par son indice de réfraction et sa forte capacité d'absorption et de dispersion du rayonnement, le zircon devrait impliquer une diminution du transfert thermique par rayonnement. La fumée de silice, quant à elle, par la finesse de ses grains contribuera certainement à avoir une micro porosité ; mais ceci suffira t-il à minimiser la conductivité thermique ?

References bibliographiques

- [Abe et al ; 2005] Hiroya Abe, Isami Abe, Kazuyoshi Sato, and Makio Naito : “*Dry powder processing of fibrous Fumed Silica Compacts for Thermal Insulation*” J. of Am. Cer. Soc., 88 (5) pp1359-1361 (2005).
- [Anton, 2001] Octavian Anton, Volker Krasselt. “*Avantages spécifiques des nouveaux matériaux microporeux*” L’industrie céramique et verrière N°965 pp773-778 (2001).
- [Bloor et al,1994]David Bloor, Richard J. Brook, Merton C. Flemings, Subhash Mahajan. “The encyclopedia of Advanced materials” Pergamon, pp2764-2767 (1994).
- [Brindley et al, 1980] G. W. Brindley, G. Brown “Crystal structures of clay minerals and thier X-ray identification” edit by G. W. Brindley and G. Brown, 1980 495p.
- [Dong et al; 2004] Dong Heon Lee, Brian Derby “*Preparation of PZT suspensions for direct ink jet printing*” J. of the European Cer. Soc. 24 pp1069-1072 (2004).
- [Gilles et al; 2000]Jerôme Gilles, Jean-Marc Goyheneche, Franck Enguehard. “*Modélisation du transfert thermique dans un isolant microporeux*”. Congrès français de thermique, SFT, Lyon, (2000)
- [Jouenne; 2001] C. A.Jouenne "Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux"; édition septima 2001.
- [Lyckfeldt; 1998]Lyckfeldt O. , Ferreira J.M.F. “*Processing of porous ceramics by starch consolidation*”. Journal of European ceramic society 18 pp131-140 (1998).
- [Pascal, 1965] Paul Pascal : "Nouveau Traité de Chimie Minérale Tome VIII Silicium" édition Masson et compagnie pp18-31 ; 71-82 (1965).
- [Rhodes; 1984] Daniel Rhodes "La poterie ; Terres et glaçures" édition Dessain et Tolra 1984, 236p.
- [Saggio-Woyansky et al; 1992]. Jeannine Saggio-Woyanksky and Curtis E. Scott “*Processing of Porous Ceramics*” Am. Cer. Soc. Bul., 71 (11) pp1674-1681, (1992).
- [Sansu, 1993] Guy Sansu “Les émaux” Cours réédité par J.Rigaud en 1993, ENSCI, pp26-37.

[Sen et al; 2004] Sen Mei, Juan Yang, José M. F. Ferreira “*The fabrication of low-k cordierite-based glass-ceramics by aqueous tape casting*” J. of the Eur. Ceram. Soc. 24 , pp295-300 (2004).

[Vasconcelos et al; 2000] Vasconcelos P. V., Labrincha J. A., Ferreira J. M. F. “*Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques*” J. of the Eur. Ceram. Soc. 20 pp201-207, (2000).

[Xuebin et al., 2005] Xuebin Zhang, Xingqin Liu and Guangyao Meng ; “*Sintering Kinetics of Porous Ceramics from Natural Diatomite*” J. of Am. Ceram. Soc., 88 (7) pp1826-1830 (2005).

Chapitre 4 : Elaboration du substrat

Introduction

Les composants céramiques sont élaborés en appliquant à la matière première le procédé et la technique de mise en forme appropriés à la structure de la pièce finale. C'est ainsi que certains matériaux sont obtenus par pressage, extrusion, coulage en moule poreux ou encore coulage en bande. Dans les procédés industriels, l'étape de l'élaboration est une étape très critique parce que non seulement elle induit les caractéristiques physiques de la pièce finale (tenue mécanique, compacité, propriétés électriques, magnétiques optiques ou thermiques...), mais également, elle peut affecter l'aspect et la morphologie du matériau recherché (contrôle de l'épaisseur, fissuration , précision de forme, couleur, homogénéité...). En général, cette étape nécessite l'ajonction des additifs organiques qui donneront à la matière première minérale la texture adéquate pour sa mise en forme. Ces additifs sont ensuite éliminés par un traitement thermique approprié.

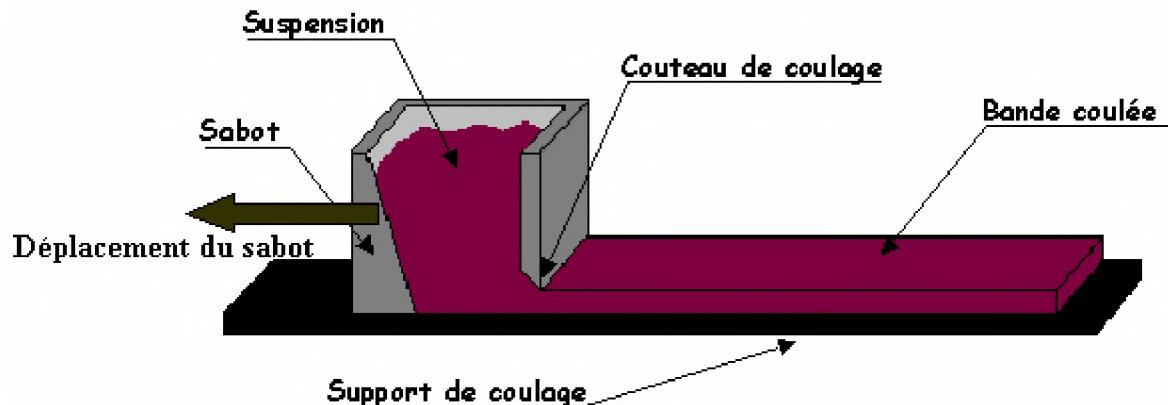
Le coulage en bande est le procédé le plus adapté pour la réalisation des films céramiques minces et larges, d'épaisseurs contrôlées, ayant une homogénéité et un état de surface satisfaisants pour leurs emplois. Cette technique est largement utilisée dans la fabrication des substrats électroniques, des condensateurs multicouches, des membranes de filtration. C'est elle qui a servi pour la réalisation de nos substrats isolants. Cependant, au cours des travaux, dans le but d'obtenir des échantillons d'épaisseurs moyennes, le coulage en moule poreux (plâtre) a également fait partie des techniques de mise en forme utilisées. Ces procédés seront décrites dans les paragraphes suivants, ainsi que la procédure d'élaboration des substrats et les résultats obtenus pour les deux matières premières utilisées.

I Le coulage en bande

Le coulage en bande consiste à étendre une suspension constituée de poudre et d'adjutants organiques sur une surface, par le mouvement relatif d'un réservoir ou sabot et d'un support. Deux cas sont possibles :

1. Le banc de coulage continu où le sabot contenant la suspension est fixe et le support mobile ;
2. le banc de coulage non continu où le support est fixe et le sabot entraîné par un moteur à vitesse variable (cas de notre laboratoire, Figure 1). Le support est une plaque de verre revêtue d'un film plastique de polyéthylène ; le sabot quant à lui, dispose d'un couteau dont la hauteur réglable détermine l'épaisseur de la bande. En changeant la vitesse de déplacement du sabot, la tension de cisaillement de la suspension est modifiée.

Figure 1: Coupe d'un banc de coulage non continu



I.1 Suspensions pour le coulage en bande

Les suspensions pour le coulage en bande sont assez complexes ; elles contiennent en plus des poudres céramiques (matières premières), les solvants, les dispersants, les liants, les plastifiants et éventuellement d'autres additifs tels que les agents anti-mousse et les homogénéisateurs. L'optimisation du système et son contrôle nécessite une bonne compréhension de l'action ou du rôle joué par chaque composant, de leurs interactions respectives et de l'influence de cette interaction sur le procédé.

I.1.1 Le solvant

Le rôle du solvant est d'assurer la dissolution des différents composants organiques (dispersants, liants, plastifiants...) pour donner une barbotine homogène. Les interactions qui peuvent survenir entre la matière inorganique et le solvant influencent l'adsorption des organiques à la surface des grains solides et par conséquent la stabilité et le comportement rhéologique de la suspension. Les solvants organiques sont les plus utilisés industriellement parce que non seulement la solubilité des additifs y est importante grâce à leur faible tension de surface, mais en plus ils présentent une vitesse d'évaporation élevée. Ce

sont les cétones, les alcools, les dérivés chlorés des hydrocarbures tel le trichloroéthylène. L'eau est lente à s'évaporer mais c'est un solvant qui induit beaucoup d'avantages tels que son faible coût et surtout sa nature non polluante et sa non toxicité. C'est le solvant utilisé pour les deux systèmes étudiés.

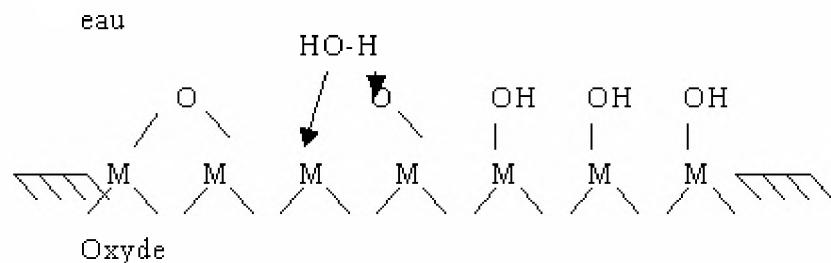
I.1.2 Le dispersant ou défloculant

Les dispersants jouent un double rôle : ils permettent la désagglomération et la dispersion des particules céramiques dans le solvant et stabilisent la suspension vis-à-vis de la sédimentation. Une suspension stable, dispersée ou défloculée, conduit non seulement à une microstructure homogène, mais également à un arrangement compact des particules donc à une meilleure densification, ce qui est recherché dans l'élaboration des substrats denses. Shinn et al. [Shinn et al., 2004] ont montré dans des essais réalisés sur le carbure de silicium que la densité à cru du matériau est maximale pour un taux de défloculant correspondant au minimum de viscosité. Dans la mesure où cette étude a pour objectif l'obtention de matériaux isolants ayant des porosités supérieures à 50%, les conditions de défloction optimale ne seront pas appliquées. La quantité de dispersant à incorporer dans le mélange peut être déterminée soit par une mesure du potentiel zéta qui exprime le degré de répulsion mutuel des particules en suspension, soit par analyse du comportement rhéologique, notamment la caractérisation de la viscosité [Pagnoux et al, 1998; Qiangqiang et al, 2003 ; Zhang et al., 2004]

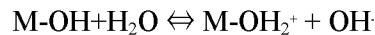
Deux mécanismes peuvent intervenir pour produire des forces de répulsion entre particules dans un solvant: il s'agit d'une répulsion électrostatique et/ou d'une répulsion stérique.

La répulsion électrostatique est due à la formation d'une couche électrique autour du grain dans un solvant polaire. En effet, au contact d'une solution, les oxydes et même les colloïdes acquièrent une charge superficielle qui modifie la répartition des ions dans le milieu. Par l'effet des forces coulombiennes, les ions de charges opposées s'attirent alors que les ions de même charge se repoussent. Il y a alors adsorption du dispersant à la surface des particules et répartition des autres ions dans le milieu, ce qui conduit à la formation d'une double couche électrique [Chartier, 2000].

Oxyde au contact de l'eau :



Les équilibres suivants sont présents:



Ces équilibres sont dépendants du pH du milieu et montrent que la charge peut être positive ou négative ; c'est ainsi qu'est défini le PCN (point de charge nulle) qui est le pH pour lequel la charge s'annule. Chaque oxyde a un PCN particulier, celui-ci dépendant de la nature du cation. Plus il est petit et chargé, plus le transfert électronique $\text{M} \leftarrow \text{O}$ est important et l'acidité de surface forte. A titre d'exemple, le PCN de l'alumine est compris entre 6 et 9 et celui de la silice est autour de 2-4. C'est pourquoi le premier est mieux dispersé en milieu faiblement basique et le second en milieu acide.

En plus de la répulsion électrostatique, la répulsion stérique peut concourir à une bonne dispersion des particules inorganiques. Les longues chaînes organiques des dispersants polymériques s'adsorbent autour des grains, créant un encombrement qui empêche les particules de s'agglomérer. Ces deux mécanismes sont actifs dans nos barbotines.

I.1.3 Le liant

Le rôle principal d'un liant est d'assurer la cohésion de la bande après évaporation du solvant. Les liants sont pour la plupart des molécules polymériques qui agissent en s'adsorbant à la surface des particules inorganiques, formant ainsi des ponts organiques entre elles. Le choix d'un bon liant repose sur les critères suivants :

- il doit conférer un comportement rhéologique rhéofluidifiant ou pseudo plastique aux suspensions ,
- avoir une température de transition vitreuse (Tg) basse de sorte à assurer une bonne mobilité entre les particules inorganiques ,
- s'éliminer facilement lors de l'étape de pyrolyse sans laisser de résidus carbonés,
- avoir un poids moléculaire élevé, ce qui permet de maximiser la tenue mécanique et la cohésion à cru à faible concentration,
- être compatible avec le système,
- ne pas emprisonner les bulles de gaz,
- avoir une faible adhérence avec le support, pour éviter les fissures lors du décollement de la bande après séchage.

I.1.4 Le plastifiant

Beaucoup de liants nécessitent l'adjonction d'un plastifiant pour augmenter la flexibilité et la souplesse de la bande crue. Les plastifiants sont des polymères organiques à faible poids moléculaire qui peuvent réduire la température de transition vitreuse d'un liant à la température ambiante ou en dessous,

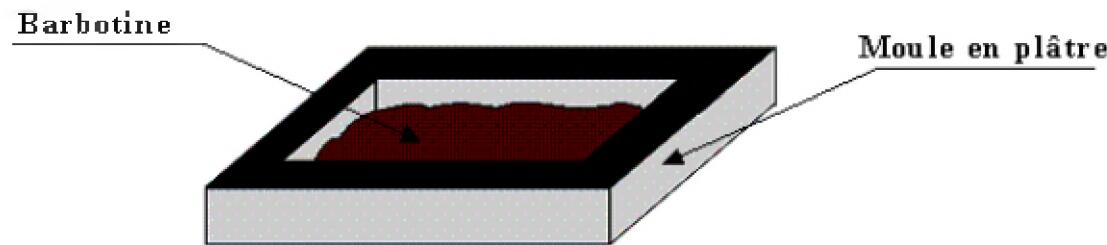
en leur octroyant une meilleure plasticité pour leur manipulation. Les liaisons polymères-polymères sont remplacées par les liaisons polymères-plastifiant; les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique sont partiellement éliminées. De ce fait, la bande présente une plus grande souplesse.

II Le coulage en moule poreux (plâtre)

Le coulage en moule poreux a été beaucoup plus utilisé avec les poudres contenant de l'argile. C'est une technique permettant la réalisation des bandes ou des échantillons de plus grandes épaisseurs. Le moule est un bac en plâtre à ciel ouvert, dans lequel est versé la quantité de barbotine correspondant à l'épaisseur désirée. Le séchage se fait par absorption d'eau dans la porosité du plâtre aussi bien suivant la surface inférieure que suivant les cotés. Quoique la face supérieure de la bande soit exposée à l'air libre, il y a moins de tensions et le matériau ne subit aucune détérioration. Après frittage, la bande est usinée ou polie de sorte à éliminer les éventuelles aspérités de surface.

La barbotine contient de la poudre, de l'eau et un défloculant. L'ajout des autres organiques n'a pas été nécessaire à cause de la nature colloïdale de l'argile qui donne à la pièce finale une tenue mécanique non négligeable.

Figure 2: Illustration du coulage en moule poreux



III Procédure d'élaboration des substrats

Pour chacune des matières premières, le protocole expérimental est résumé sur la Figure 3 ; les Tableaux 1 et 2 récapitulent en fractions massiques les différentes compositions de poudres étudiées.

Tableau 1: Différentes compositions de poudre avec la TSM

Argile TSM (%)	Silice (%)	Zircon (12µm) (%)	Zircon (2µm) (%)
100	0	0	0
80	20	0	0
70	30	0	0
60	40	0	0
50	0	50	0
50	0	0	50

L'argile TSM est initialement élaborée sans aucun ajout afin que l'étude de l'évolution de sa conductivité thermique intrinsèque constitue une base de comparaison, pour identifier le rôle jouer par chaque constituant sur l'isolation thermique (chapitre V). Trois taux de silice pyrogénique sont testés pour analyser l'influence de la quantité ajoutée. D'une manière similaire, l'impact de la taille des particules initiales de zircon sera étudié en comparant deux granulométries (2 et 12µm) pour une même composition (50% de zircon 50% de TSM).

Tableau 2: Différentes compositions de poudre avec la diatomite

Diatomite (%)	TSM (%)
100	0
80	20

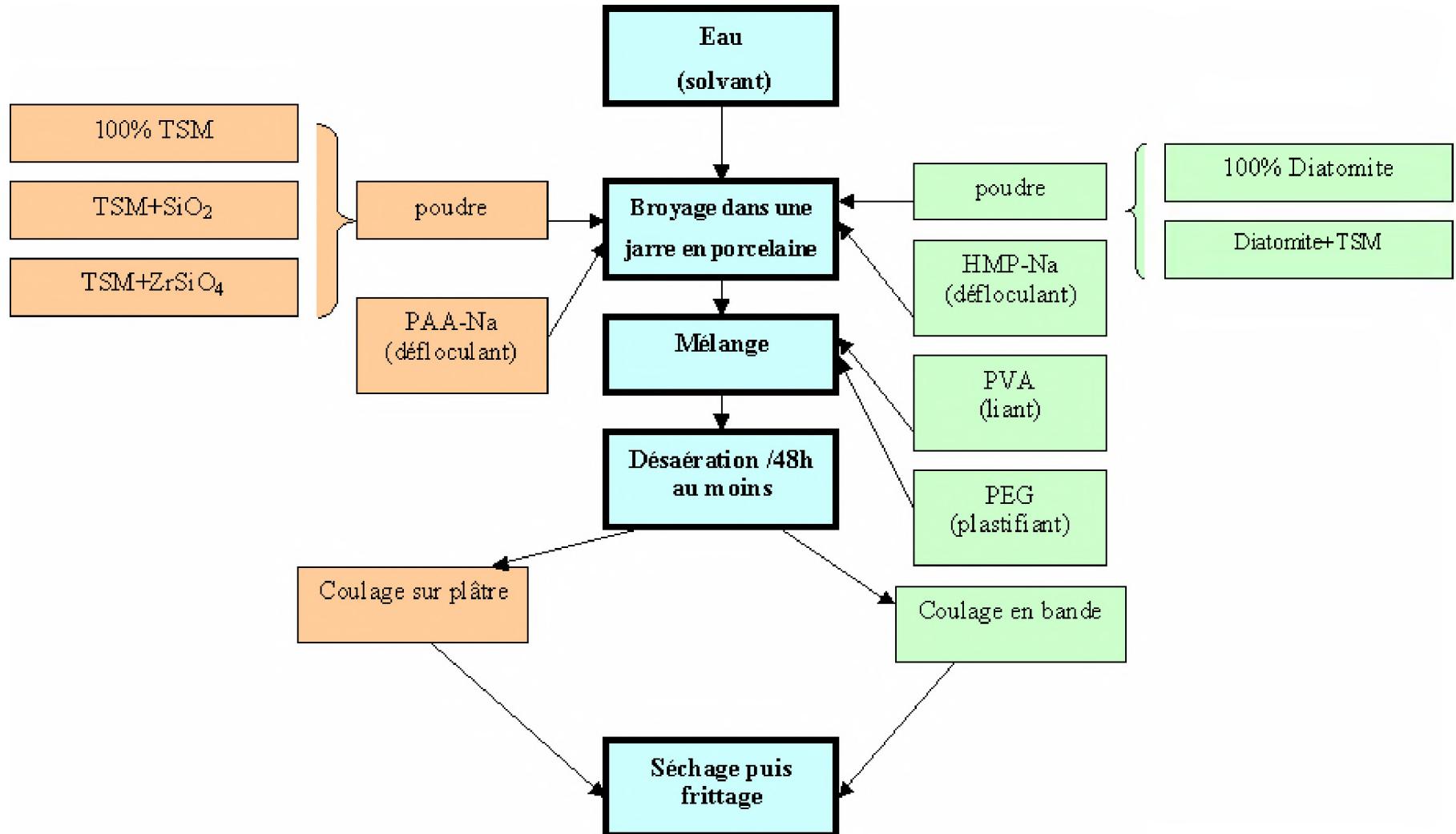
Un taux de 20% d'argile TSM est ajoutée à la diatomite dans le but d'améliorer la coulabilité de la barbotine, grâce à sa nature colloïdale.

Une fois les compositions de poudres déterminées, il est important de caractériser la rhéologie des suspensions qu'elles forment avec les organiques pour trois raisons :

- étudier leur défloction ,
- identifier leurs comportements rhéologiques pour voir s'ils sont adaptés au coulage en bande,

- connaître la variation contrainte de cisaillement (τ)-gradient de vitesse (γ) ($\tau = f(\gamma)$) utile pour choisir le gradient de vitesse à appliquer pendant le coulage en bande.

Figure 3: Procédure d'élaboration des substrats



PAA-Na= polyacrylate de sodium (dispersant)

HMP-Na= hexamétaphosphate de sodium (Exalamp= dispersant)

PVA= Alcool polyvinyle (liant)

PEG=Polyéthylène-glycol (plastifiant)

IV Caractérisation rhéologique des barbotines de coulage

La rhéologie concerne l'étude de l'écoulement des fluides et la déformation de la matière sous l'action d'une force. Cette déformation fait naître une contrainte qui tend à s'opposer à la force et lorsqu'il y a équilibre, la déformation cesse [Jouenne, 2001]. Les comportements rhéologiques sont généralement décrits par une relation entre la contrainte de cisaillement τ et le gradient de vitesse γ . Pour une suspension, ils dépendent du type et de la concentration de poudre, du liant, du solvant et des autres additifs organiques tels que le dispersant et les agents de décollement.

IV.1 Démarche adoptée

Les comportements rhéologiques des suspensions étudiées ont été caractérisés à température ambiante à l'aide d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux type rhéomat . En faisant varier le gradient de vitesse de 0 à 100 s⁻¹, puis de 100 à 0 s⁻¹ après avoir établi un palier de 30s à 100 s⁻¹, les contraintes de cisaillement correspondantes sont obtenues. Les courbes $\tau = f(\gamma)$ sont ensuite simulées suivant le modèle d'Herschel Bulkley (Eq 1). Cette simulation permet d'obtenir les paramètres rhéologiques que sont la consistance κ , l'indice n et la contrainte seuil τ_0 , et de déduire la variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse [Wei et al., 2002].

$$\tau = \tau_0 + \kappa \gamma^n \quad \text{Eq 1}$$

La viscosité η est déduite de cette expression par :

$$\eta = \frac{d\tau}{d\gamma} = \kappa \gamma^{(n-1)} \quad \text{Eq 2}$$

Cette variation indique que la viscosité n'a de signification physique qu'à un gradient de vitesse donné. Elle ne peut donc pas suffire à expliquer le comportement rhéologique global de la suspension. C'est en connaissant les valeurs des paramètres indépendants du gradient de vitesse (τ_0 , κ et n) et leurs rôles qu'on parvient à une meilleure compréhension de la physique du système.

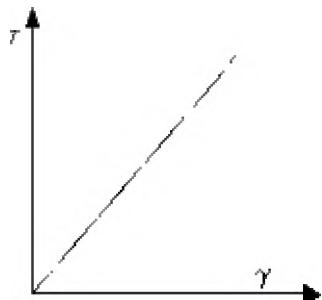
- L'existence d'une contrainte seuil τ_0 indique qu'il faut fournir une force minimale pour qu'il y ait écoulement. En dessous de cette force, le fluide se comporte comme un solide. Si $\tau_0=0$, il n'y a aucune résistance à l'écoulement ; si en plus la consistance est faible, il y a sédimentation de la suspension au repos.
- La consistance κ est une grandeur physique équivalent à la viscosité quand $n=1$.
- L'indice n indique le comportement rhéologique. Il ne peut être ni nul, ni négatif.

IV.2 Comportements rhéologiques des suspensions céramiques.

Les comportements rhéologiques des suspensions céramiques les plus fréquemment rencontrés sont :

Les fluides newtoniens: Ils s'écoulent sous l'action d'une force de cisaillement infiniment faible. C'est le comportement des suspensions très diluées qui présentent une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. Ici, $n=1$ et $\tau_0=0$.

Figure i : Comportement d'un fluide newtonien

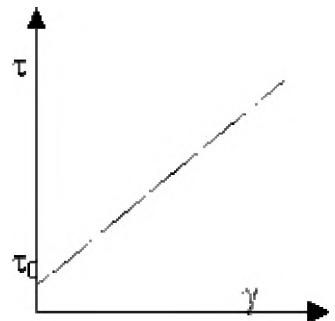


$$\tau = \eta \gamma \quad \text{Eq3}$$

où η est la viscosité

Les fluides Binghamiens : Ceux-ci nécessitent une force minimale pour s'écouler; $\tau_0 \neq 0$ et $n=1$

Figure ii : Comportement d'un fluide binghamien



$$\tau = \tau_0 + \eta \gamma \quad \text{Eq 4}$$

Les fluides rhéofluidifiant ou pseudo-plastiques: ce sont des fluides qui coulent sous une faible force de cisaillement comme les fluides newtoniens ($\tau_0=0$), ou sous l'action d'une force minimale comme les binghamiens ($\tau_0\neq0$), mais pour lesquels le gradient de vitesse n'est pas proportionnel à la contrainte de cisaillement. L'indice n est inférieur à 1. Ces fluides sont caractérisés par une forte viscosité à faible gradient de vitesse, mais celle-ci diminue lorsque le gradient de vitesse augmente. C'est le comportement recommandé pour les barbotines du coulage en bande. En effet, sous l'action de la vitesse du sabot, la suspension acquiert

une fluidité suffisante pour son écoulement et au repos, la viscosité augmente, ce qui permet de figer la structure en évitant la sédimentation des particules [Doreau et al., 1998 ; Bernd et al., 2002 ; Navarro et al., 2004]. Il est possible d'obtenir un matériau de composition homogène et mieux contrôler les épaisseurs des bandes.

Figure iii : Comportement d'un fluide rhéofluidifiant

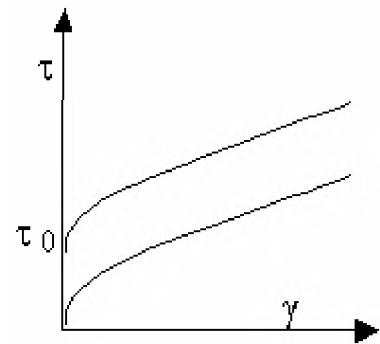
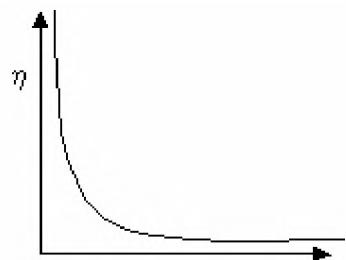
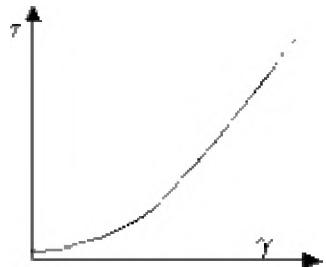


Figure iv : Comportement d'un fluide rhéofluidifiant



Les fluides rhéoépaisseurs ou dilatants: Ils réagissent à l'inverse des fluides rhéofluidifiant et tendent à se solidifier quand la contrainte de cisaillement augmente. Ils sont caractérisés par un indice $n > 1$ et ne peuvent être coulés.

Figure v : comportement d'un fluide dilatant



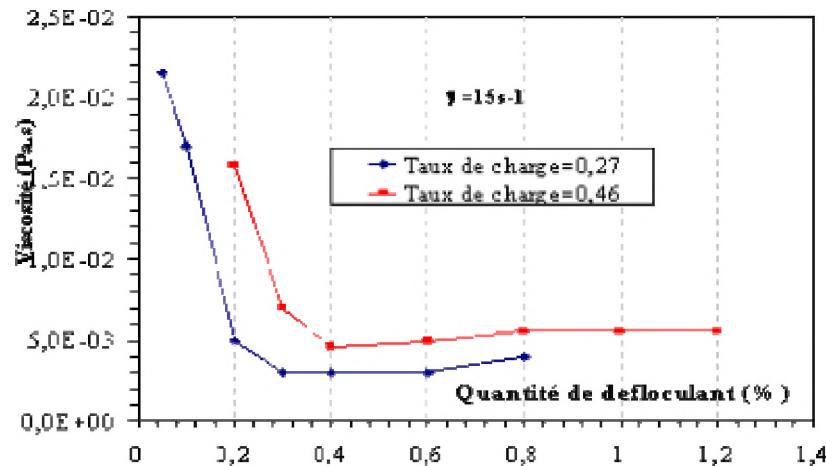
Les caractéristiques de chaque type de fluide étant connus, ces informations permettront d'identifier les comportements rhéologiques des différents mélanges effectués, en sorte de pouvoir les lier aux phénomènes observés.

V Cas de la diatomite

V.1 La Défloculation

L'étude de la défloculation a été faite par analyse rhéologique. Le défloculant choisi est l'hexamétaphosphate de sodium dont le pH est de 5 à 8 pour une solution dosée à 10g/l. Différentes fractions sont incorporées à la barbotine et les mesures rhéologiques correspondantes réalisées. On peut ainsi exprimer la variation de la viscosité en fonction de la quantité de défloculant pour un gradient de vitesse donné. Deux concentrations de poudre (taux de charge T_x = volume de diatomite / volume eau) sont testées et les résultats consignés sur la Figure 4.

Figure 4: Variation de la viscosité en fonction de la quantité de défloculant.



Conformément à nos attentes, le mélange ayant 46% de taux de charge apparaît plus visqueux que celui dosé à 27% de diatomite. La défloction est optimale (viscosité minimale) pour un taux de défloculant égal à 0,4% de la masse de poudre de diatomite, ce taux étant indépendant du taux de charge, ce qui est en accord avec les résultats de Lui et al. [Liu et al., 2000]. Dans la suite des essais, nous avons choisi d'incorporer 0,2% de défloculant de sorte à avoir un faible compactage des particules et plus de porosité.

V.2 Identification des comportements rhéologiques des barbotines élaborées

V.2.1 Variation du pourcentage de liant et plastifiant

Le liant choisi est l'alcool polyvinyle (PVA) dont la formule chimique est $-(CH_2-CH-OH)_n$; il a une température de transition vitreuse (T_g) assez élevée, ce qui conduit à une rigidité du matériau à température ambiante. Le polyéthylène glycol PEG [$H(OCH_2CH_2)_n OH$] a été utilisé comme plastifiant en adjonction au PVA pour diminuer la T_g et apporter une certaine souplesse à la bande crue.

Les mélanges de PVA et de PEG ont été fait en variant leurs pourcentages exprimés par rapport à la masse de poudre sèche de diatomite, tout en gardant constant le rapport volumique PVA/PEG=1 ou 0,8. Ceci est dans le but d'étudier l'influence de la quantité d'organiques sur le comportement rhéologique et les caractéristiques finales du substrat, tout en comparant l'effet du rapport PVA/PEG. Le Tableau 3 récapitule les premières compositions analysées.

Tableau 3: Différentes compositions étudiées

PVA/PEG (volumique)	0,8	1
---------------------	-----	---

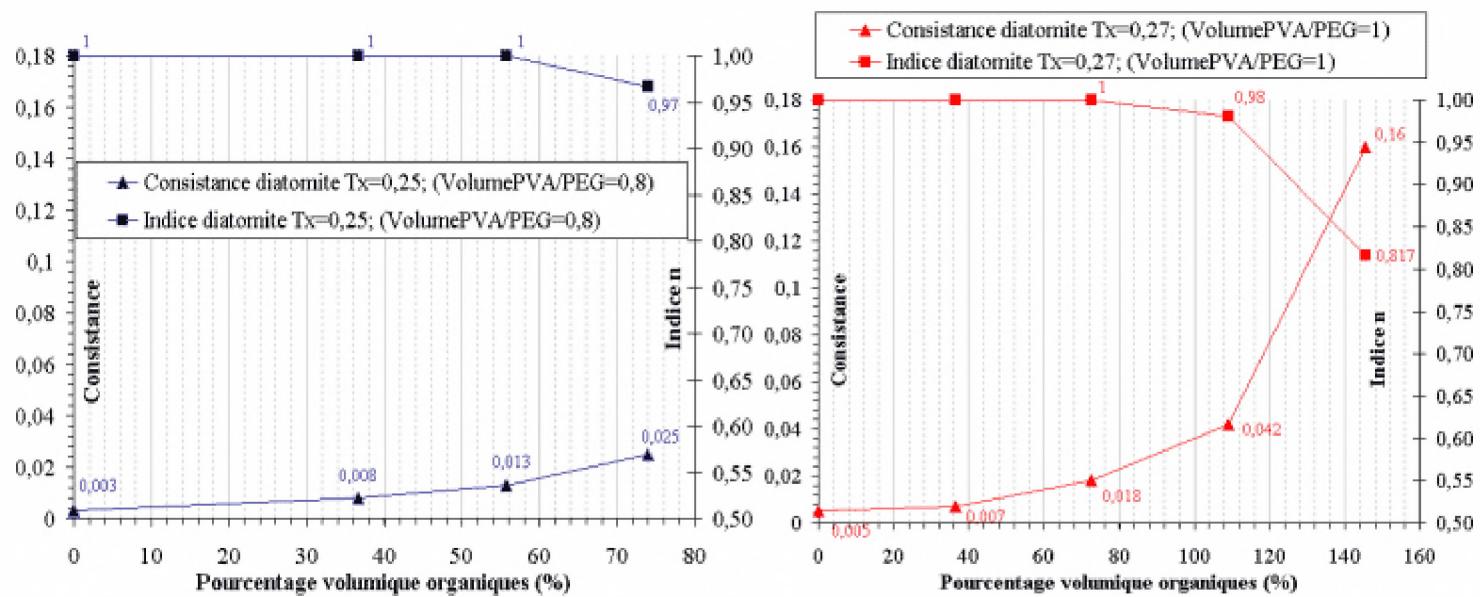
% massique PVA	4,3	7	9	5	10	15	20
%massique PEG	10,5	16,2	21,5	9,4	18,9	28,3	37,8
%vol.org=Vorg/Vinorg	36,6	55,7	74	36,4	73	109	145
Taux de charge	0,25			0,27			

Ces premiers essais sont réalisés avec un faible taux de charge de diatomite. De ce fait, les contraintes seuils de ces fluides sont nulles $\tau_0 = 0$, sauf celle correspondant au mélange à 145% d'organiques ($\tau_0 = 0,06$).

L'analyse rhéologique (Figure 5) montre qu'à faible taux d'organiques, le comportement de la barbotine est newtonien ($n=1$) quelque soit le rapport PVA/PEG. L'ajout d'organiques augmente la consistance de la suspension, et l'indice n tend à s'écartez de l'unité. Pour ces barbotines faiblement concentrées en poudre, il faut en incorporer beaucoup ($> 120\%$) afin d'obtenir un comportement pseudo plastique ($n<1$).

D'autre part, à taux d'organiques égaux (74%), comparément à PVA/PEG=1, le mélange avec PVA/PEG=0,8 induit une plus forte consistance à la suspension et manifeste plus vite un comportement pseudo-plastique. Ceci est favorable pour l'élaboration de la barbotine d'autant plus que la diatomite étant peu dense (densité réelle=2,18), il faut incorporer beaucoup d'eau pour obtenir un mélange homogène. C'est ce rapport qui sera choisi pour la suite des opérations.

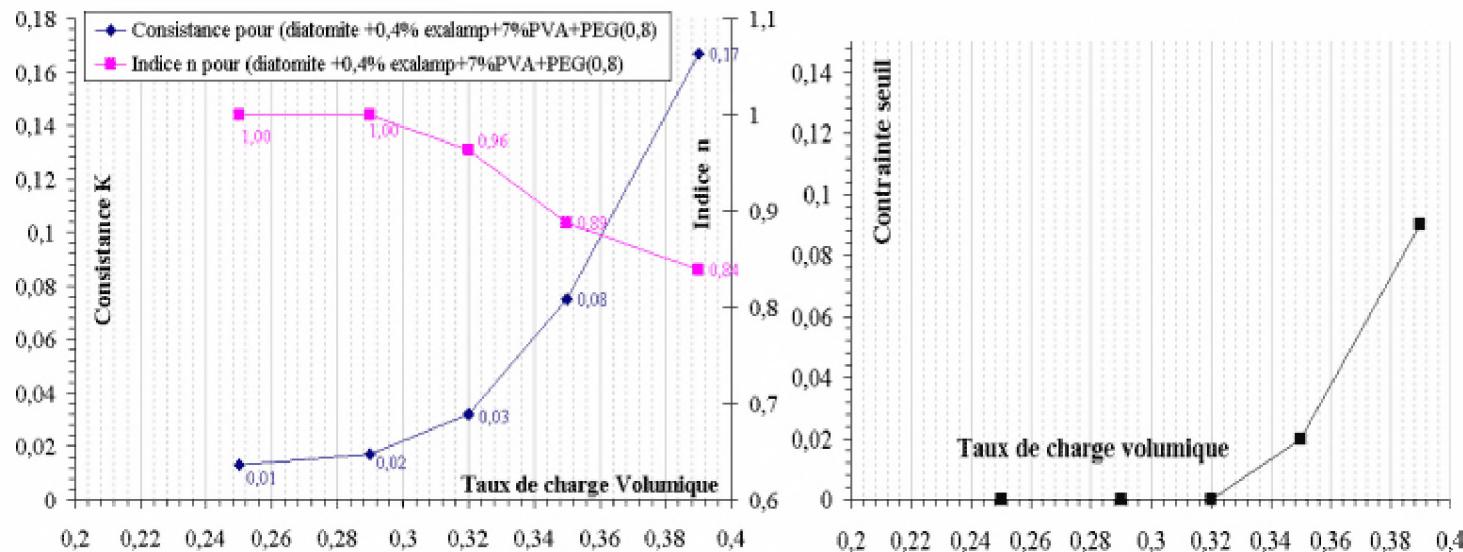
Figure 5 : variation des paramètres rhéologiques en fonction du pourcentage volumique d'organiques.



V.2.2 Variation du taux de charge

L'étude de l'influence du taux de charge sur le comportement rhéologique a été faite à partir de la composition "diatomite+ 7% PVA+PEG (0,8)", en faisant varier la concentration de poudre par l'ajout ou la diminution de la quantité d'eau (Figure 6).

Figure 6: variation des paramètres rhéologiques en fonction du taux de charge



Les variations observées sur cette figure montrent que le comportement rhéofluidifiant est obtenu pour les taux de charge supérieurs à 32%. A partir de ce pourcentage, les contraintes seuils τ_0 deviennent différentes de zéro.

V.3 Coulage des suspensions

Ayant la courbe rhéologique de la suspension $\tau = f(\gamma)$ et connaissant l'épaisseur désirée de la bande, les paramètres de coulage tels que la vitesse de déplacement du sabot et la hauteur du couteau sont ajustés de sorte à appliquer le gradient de vitesse désiré. Dans le cas présent, toutes les barbotines élaborées sont coulées. Le couteau est réglé à 1mm d'épaisseur et le sabot se déplace à une vitesse qui correspond à un gradient de vitesse de 15 ou 20s⁻¹ selon les suspensions.

V.4 Séchage, délianage et frittage

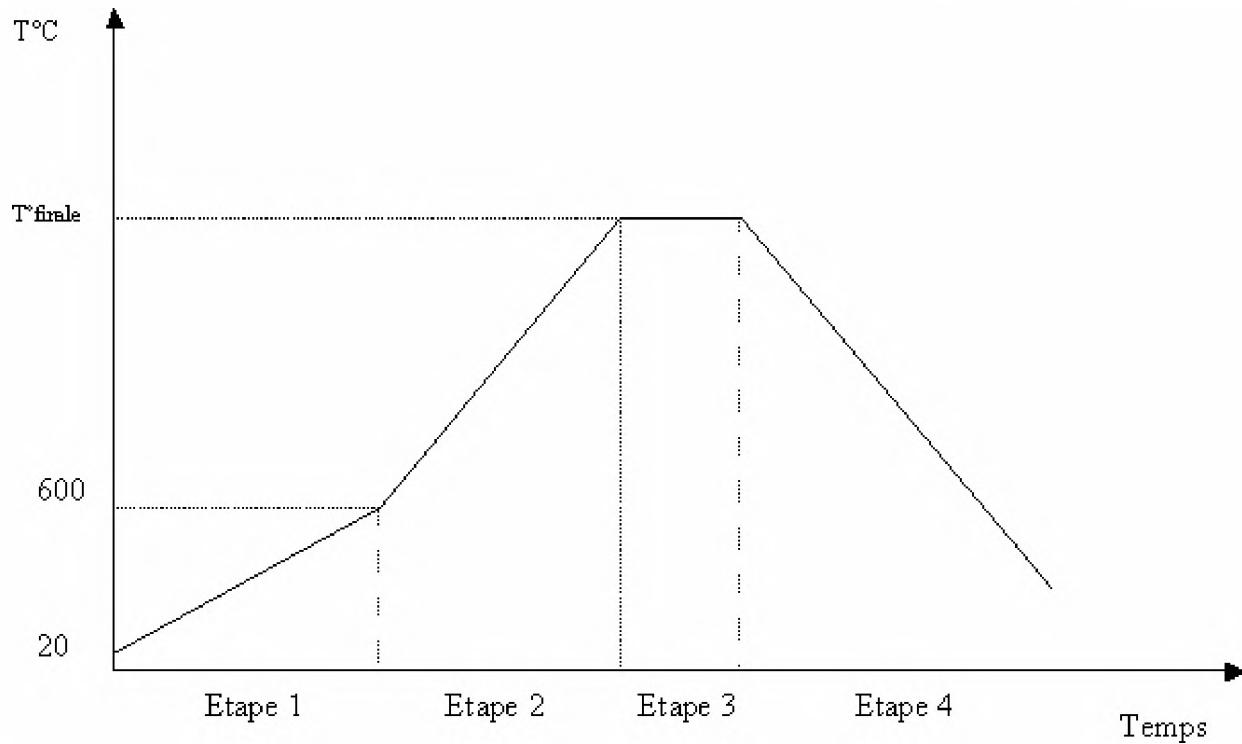
Après coulage, la surface des bandes est couverte par une plaque de verre afin de diminuer les tensions que subit la face supérieure lorsqu'elle est exposée à l'air, et d'orienter le séchage sur les cotés. Ces tensions provoquent un gondolement des bandes (Figure 7) et les rendent inutilisables. Le séchage est conduit à 18-20°C à pression atmosphérique et avec un taux d'humidité d'environ 70%.

Figure 7: Exemple d'une bande gondolée



Les différentes étapes du traitement thermique ou du frittage des substrats sont récapitulées sur la Figure 8. La vitesse de chauffe pendant l'étape du délianlage est faible pour permettre un dégazage total (combustion du liant et des organiques), afin d'éviter l'accumulation des résidus carbonés dans le matériau.

Figure 8: différentes étapes du frittage des substrats.



Etape 1 : Déliantage, élimination des organiques ; vitesse de montée = $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$

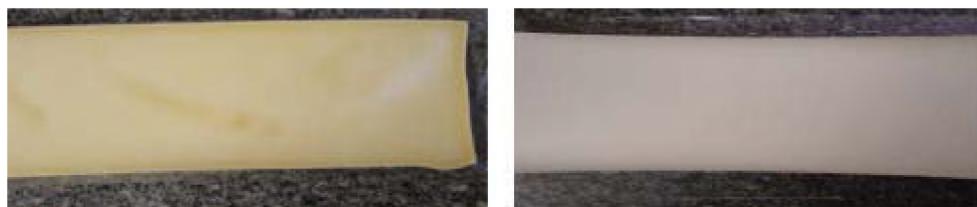
Etape 2 : Vitesse de montée = $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Etape 3 : Palier de 2h

Etape 4 : Refroidissement suivant l'inertie du four.

Après séchage, certaines bandes présentent une peau superficielle de coloration jaunâtre qui devient orange rouille après frittage, alors que d'autres, plus homogènes, gardent la couleur de la poudre d'origine (Figure 9).

Figure 9: Aspect de la surface des bandes crues.



En approfondissant l'étude, un lien direct entre la composition des barbotines, leurs comportements rhéologiques et ce phénomène a pu être établi. Il sera mis en évidence dans le paragraphe V.6.

V.5 Relation entre composition de la barbotine et présence de la peau à la surface du substrat.

La présence d'une peau dense à la surface du substrat est important parce qu'elle paraît présenter un avantage technologique pour le dépôt des couches actives. En effet, elle empêcherait la diffusion des éléments semi-conducteurs dans le substrat présentant une porosité très élevée et faciliterait ainsi le dépôt. Par conséquent, nous avons cherché à identifier les paramètres qui influencent sa formation.

L'ajout des organiques affecte non seulement la rhéologie des barbotines, mais également la tension superficielle (technique de mesure en annexe 3) de l'eau utilisée comme solvant. C'est pourquoi ces deux phénomènes seront mis en relation avec l'apparition de la peau.

V.5.1 La tension superficielle

Une illustration de l'influence des organiques sur la tension superficielle est représentée sur la Figure 10 ainsi que l'aspect de surface des bandes issues de chaque composition. L'erreur relative sur les mesures est d'environ 6%. Les épaisseurs de peau sont mesurées sur les photos obtenues par microscopie optique (Figure 11).

Figure 10 : Influence du taux d'organiques sur la présence de la peau

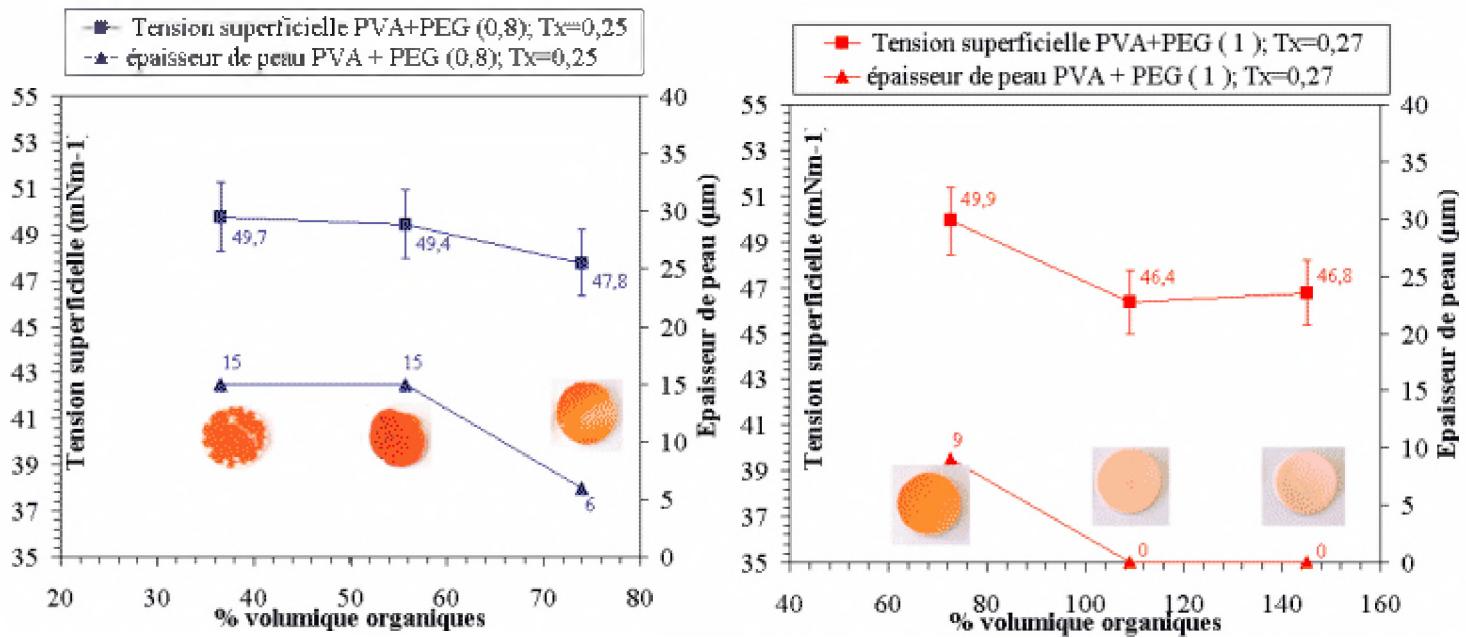
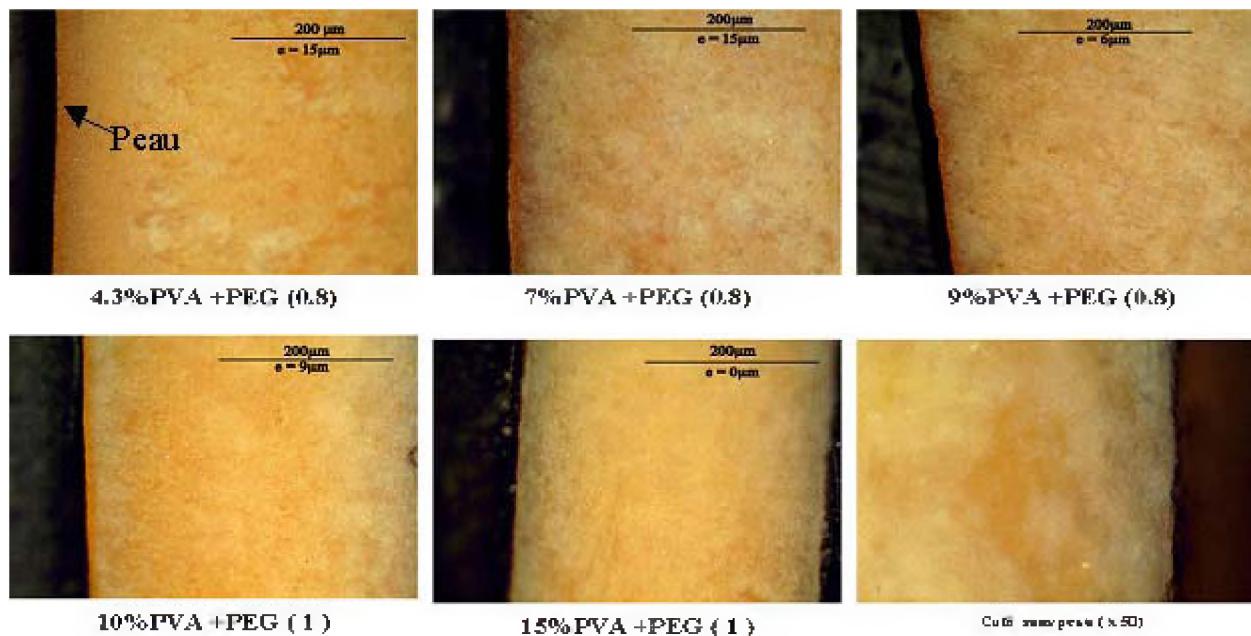


Figure 11: Variation de l'épaisseur de peau en fonction de la composition de la barbotine.

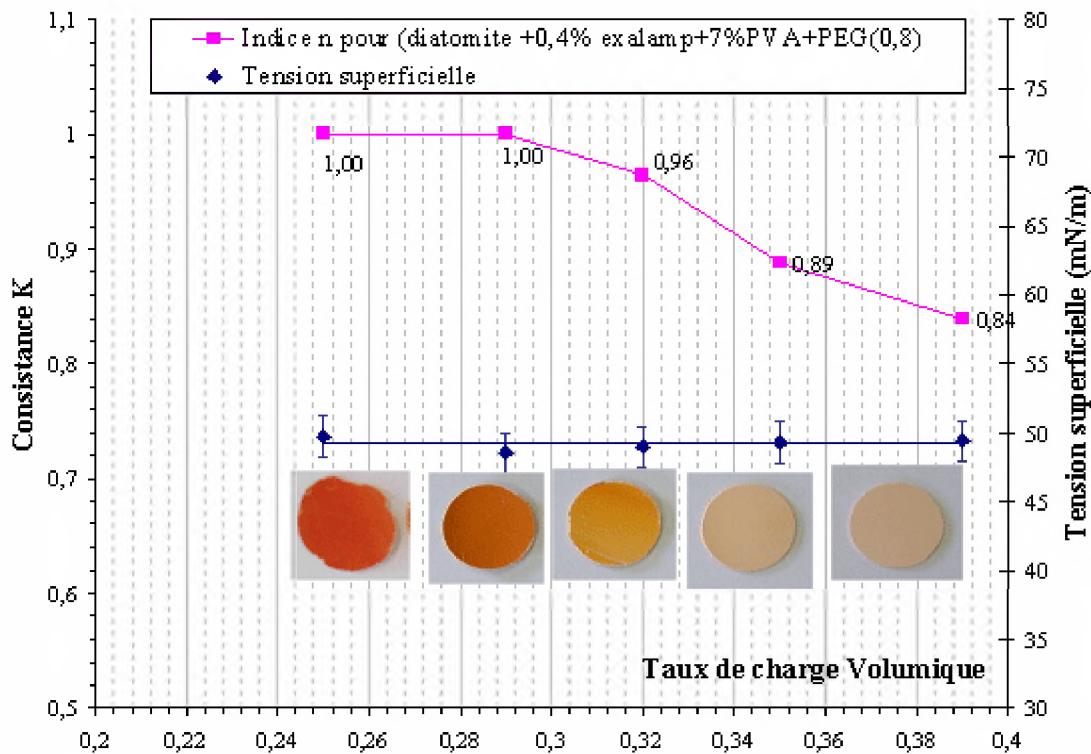


Au sein d'une même série, que ce soit pour le rapport PVA/PEG = 0,8 ou 1, l'augmentation du pourcentage d'organique entraîne une diminution de la tension superficielle et également une diminution de l'épaisseur de peau. Cette augmentation ayant également pour conséquence un changement du comportement rhéologique de la suspension (paragraphe V.2.1 ; Figure 5), il faudrait éliminer une variable pour évaluer l'influence de l'autre.

V.5.2 Le comportement rhéologique

L'implication du comportement rhéologique dans la formation de la peau a été révélée par l'analyse faite à partir de la composition "diatomite+ 7% PVA+PEG (0,8)". En faisant varier la concentration des barbotines, la tension superficielle d'environ 49 mN/m n'est pas modifiée et est identique pour tous les mélanges. La Figure 12 établie une correspondance entre l'aspect de surface des bandes et le comportement rhéologique représenté par la variation de l'indice n .

Figure 12: aspect de surface en fonction du comportement rhéologique à tension superficielle constante.

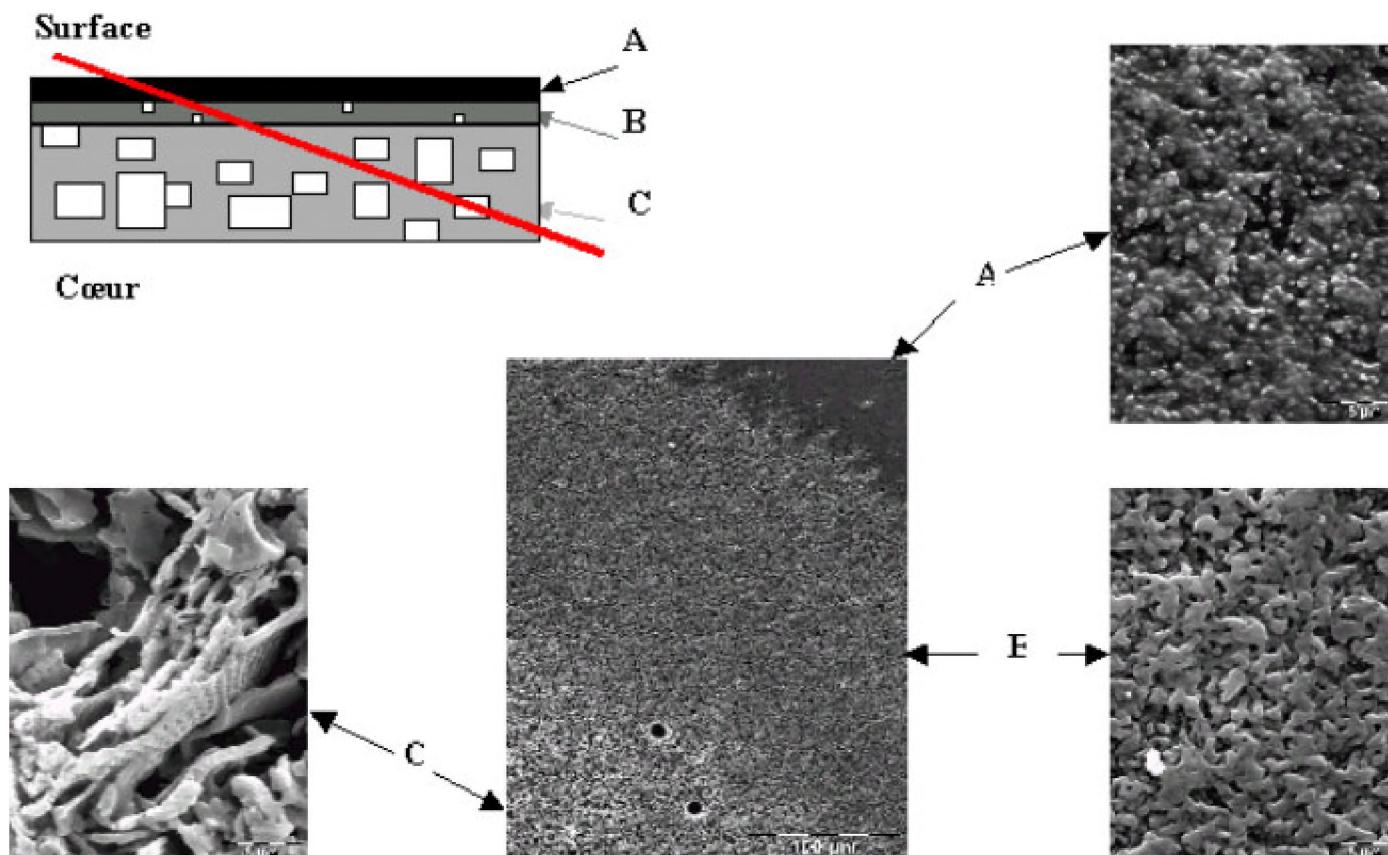


Nous constatons que les compositions qui entraînent la formation de la peau sont celles qui présentent un comportement rhéologique newtonien ($T_x < 0,35$); c'est à dire que leur tension seuil est nulle, leur consistance faible et l'indice de pseudo-viscosité très proche de l'unité. Ce sont des fluides qui n'exercent aucune résistance au phénomène de sédimentation, ce qui implique qu'après coulage, sous l'effet de la pesanteur et en absence de force de rappel, les grosses particules migrent vers la surface inférieure alors que les fines surnagent. Cette ségrégation devrait être observée au Microscope Electronique à Balayage sur les substrats après cuisson.

V.6 Microstructure du substrat à peau

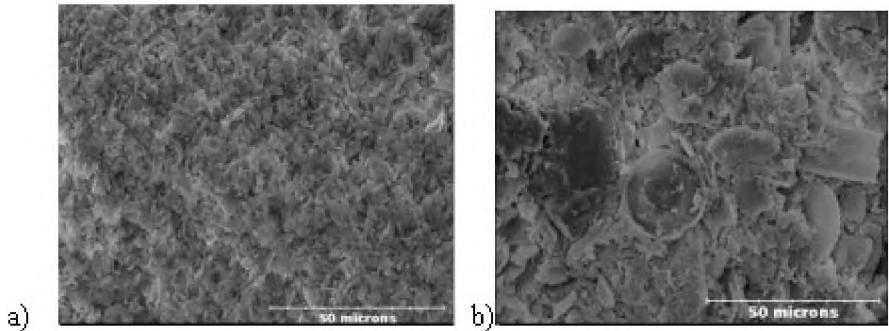
La présence de la peau à la surface du substrat est révélée par les photos de la Figure 13. En faisant un polissage en biais du substrat, nous constatons qu'il est constitué de trois couches: une première, dense et très fine notée A, une couche intermédiaire légèrement poreuse B, et une troisième couche C très poreuse et plus épaisse, qui est le cœur du substrat.

Figure 13: Mise en évidence de la présence d'une peau dense à la surface du substrat.



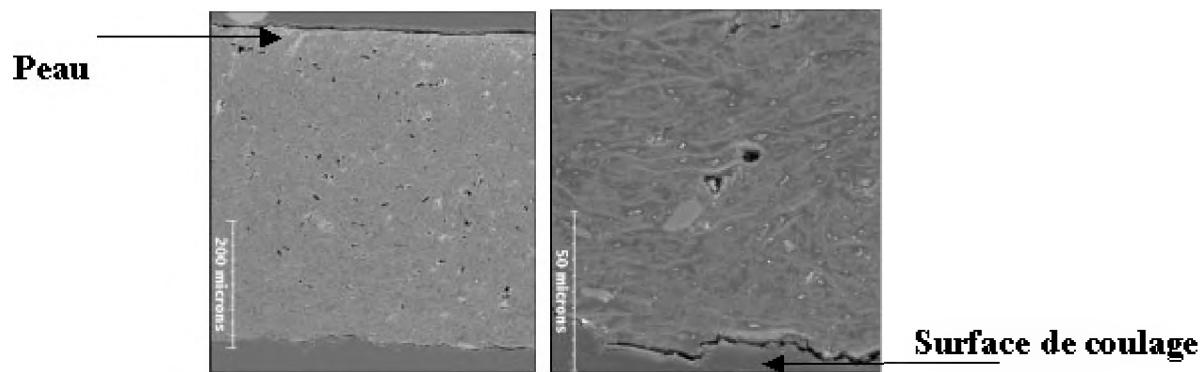
D'autre part, à grossissement égal, la microstructure de la face supérieure de la bande (région située juste en dessous de la peau) apparaît plus fine que celle de la face inférieure (Figure 14).

Figure 14: a) Face supérieure du substrat, en dessous de la peau ; b) Face inférieure du substrat (grossissement 1000).



Par ailleurs, une observation au MEB de l'épaisseur polie d'une bande présentant la peau (Figure 15) montre qu'au cours de l'élaboration, les frustules de diatomite se réarrangeraient suivant une direction privilégiée ; elles ont tendance à tomber et à se coucher horizontalement sur la surface de coulage, preuve qu'il n'y a aucune résistance au phénomène de sédimentation.

Figure 15: Epaisseur polie d'un substrat à peau fritté à 1000°C.



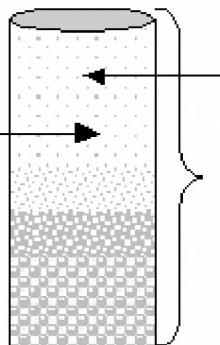
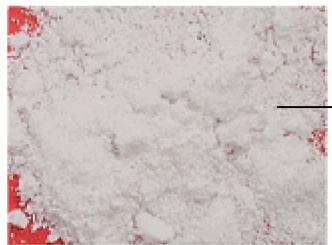
V.7 Mécanisme responsable de la formation de la peau

Pour déterminer le mécanisme responsable de la genèse de la peau, il a été important d'identifier les minéraux qui la constituent. Dans un premier temps, une étude par diffraction de rayons X à incidence rasante a été effectuée sur les surfaces de deux bandes massives, l'une crue et l'autre frittée à 1000°C. Par la suite, une séparation de la poudre brute a été réalisée suivant deux techniques décrites sur la Figure 16 :

1. La décantation et
2. une séquence de flottation- siphonage- décantation

Trois niveaux de poudres sont récupérés de cette séparation. Elles sont ensuite séchées et calcinées pendant deux heures à la température de frittage du substrat (1000°C). La Figure 16 présente également les aspects des poudres obtenues.

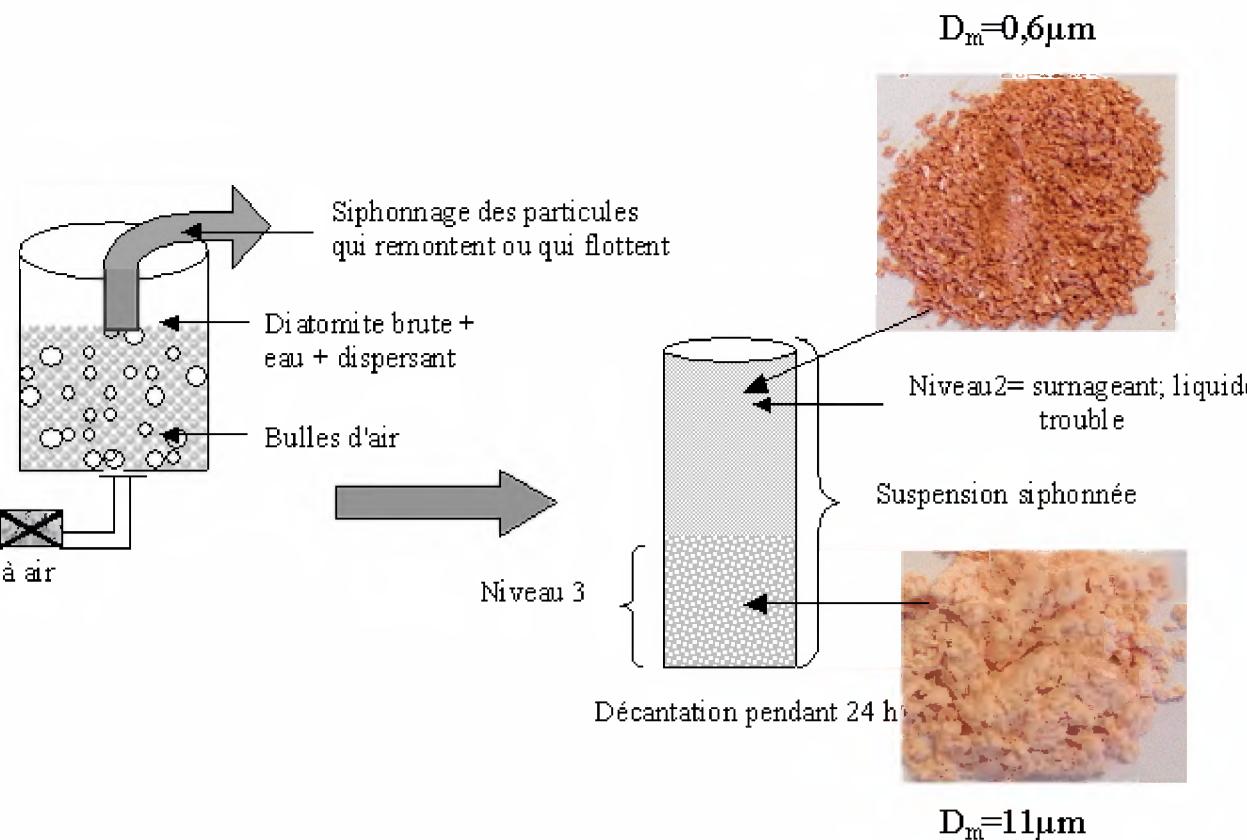
Figure 16 : Séparation de la poudre brute de diatomite et aspects des fractions de poudre obtenues.



Niveau 1 = surnageant; liquide clair

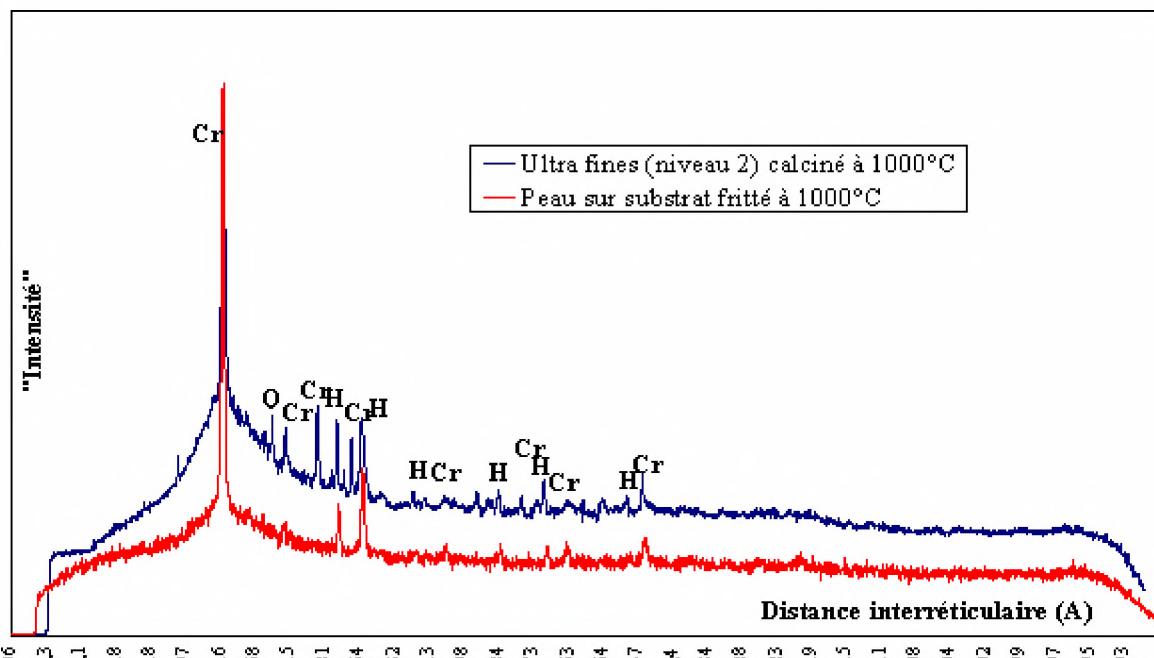
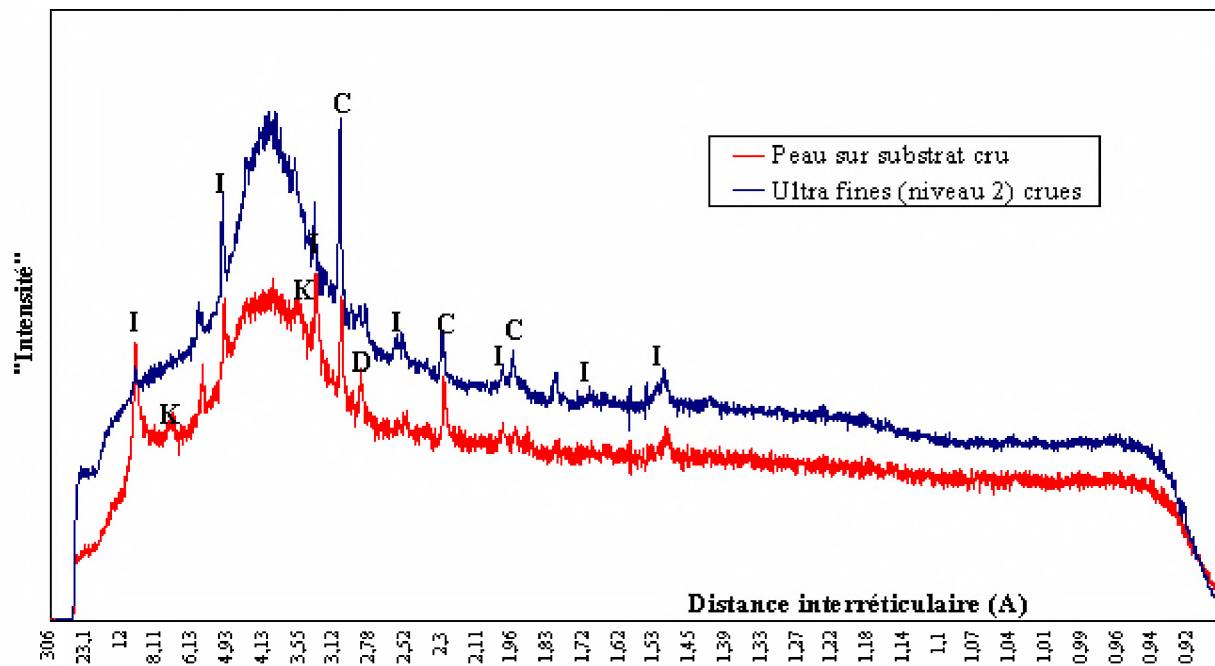
Poudre brute de
diatomite + eau

Décantation pendant 24h



La minéralogie de ces poudres crues et calcinées a ensuite été caractérisée et comparée à celle de la peau. Nous ne présentons que les résultats des RX du niveau 2, qui s'apparentent très fortement à ceux de la peau (Figure 17).

Figure 17: Comparaison des phases présentes dans la peau et à celles des ultra fines (niveau 2)



A cru, en plus de la calcite (C), on distingue les raies de l'illite (I), de la kaolinite (K) et de la dolomite (D), absentes du spectre de la poudre brute. Il s'agit là des particules argileuses et des carbonates de granulométries très fines. Après frittage, on trouve de l'hématite (H) responsable de la coloration rouille, venant probablement de la décomposition de l'illite ferrugineuse, et de la cristobalite (Cr) issue de la cristallisation de la silice opaline.

Il ressort de cette analyse que de par sa couleur après calcination et des phases en présence identiques à celle de la peau, c'est la poudre du niveau 2 constituée des ultra fines qui migre à la surface du substrat, par le mécanisme de flottation. Cette migration est favorisée par deux facteurs :

- l'état dispersée de la suspension de diatomite dû à l'hexamétaphosphate de sodium et
- la tension superficielle du liquide qui fait qu'en présence d'une grande quantité d'eau les fines particules ont une masse très faible de sorte que les forces dues aux actions de surface l'emportent sur la pesanteur .
- Ces fines particules sont très réactives et se densifient pendant le traitement thermique

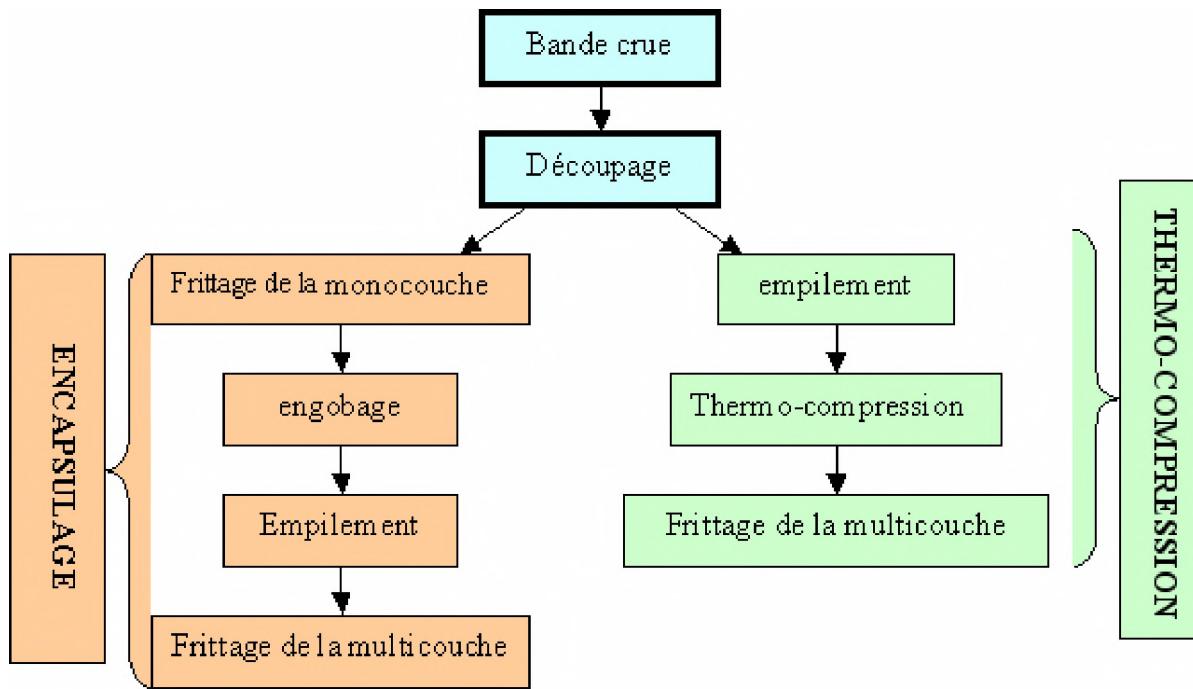
V.8 Elaboration de la multicouche

Après l'élaboration des monocouches (substrats) de diatomite ayant des caractéristiques satisfaisants pour le dépôt des composants actifs semi-conducteurs, considérons maintenant la réalisation des systèmes multicouches.

Les bandes sont découpées suivant une forme rectangulaire ou circulaire selon leur usage, puis empilées suivant deux techniques (Figure 18):

- La thermo-compression et
- l'encapsulage.

Figure 18: Différentes étapes d'élaboration de la multicouche



V.8.1 La thermo-compression

L'élaboration des multicoques par thermo-compression trouve des applications dans la réalisation des condensateurs et la fabrication des membranes de filtration où sont alternées les couches d'un même matériaux présentant des taux de porosité et des tailles de pores différents, leur consolidation étant obtenue par co-frittage [Reynaud et al, 2004; Vasconcelos et al, 1998 ; Heli et al., 2004]. Dans ces cas, la porosité est obtenue en rajoutant des agents porogènes, mais la minéralogie des couches reste la même.

La thermo-compression est une technique qui consiste à mettre le nombre de couches de substrats crus qu'on désire empiler dans un moule, puis à les placer entre deux plaques métalliques chauffantes installées sur une presse hydraulique. Deux facteurs sont exploités : la thermo-plasticité des liants qui, sous l'effet de la chaleur se ramollissent et permettent aux couches voisines de s'adhérer, et la pression appliquée qui limite les éventuelles zones de décollement. La température est portée à 125°C et suivant le nombre de couches empilées, la pression varie de 0,8 à 1,2 MPa. Après empilage, la multicoque obtenue est frittée suivant le cycle thermique décrit précédemment.

V.8.2 L'encapsulage

Contrairement à la thermo-compression, l'encapsulage nécessite l'apport d'une phase secondaire. Il est question d'élaborer une engobe (suspension céramique) fusible à la température de frittage du substrat ou légèrement en dessous qui, une fois appliquée servira de ciment entre les couches. Cette technique nécessite deux cuissons : celle du substrat seul et ensuite celle de l'empilement substrats frittés + engobe.

La porosité recherchée pour le substrat étant très élevée, la surface présentera des aspérités qui rendront difficile voire impossible l'accrochage d'un composant actif (semi-conducteur). Ce problème peut alors être résolu en rajoutant cette phase fusible qui bouchera les pores de surface. Hugh et al. proposent dans leur expérience, un double coulage en bande pour obtenir une fine couche dense de LSFC (LaSrFeCoO_3) sur un substrat poreux de MgO [Hugh et al., 2004]. Mais notre investigation concernant une superposition de plusieurs couches, cette technique ne pourrait être facilement réalisable. L'engobe peut être appliquée de plusieurs manières : par pistoletage, par trempe, ou par pinceau. Le but est d'avoir une couche la plus uniforme et la plus fine possible parce qu'une forte épaisseur pourrait entraîner une dégradation des propriétés d'isolation thermique recherchées. D'autre part, l'engobe et le substrat doivent présenter une compatibilité dilatométrique pour éviter les éventuels problèmes d'écaillage ou de tressaillage.

Elaboration de l'engobe .

Tableau 4: Composition de la poudre d'engobe

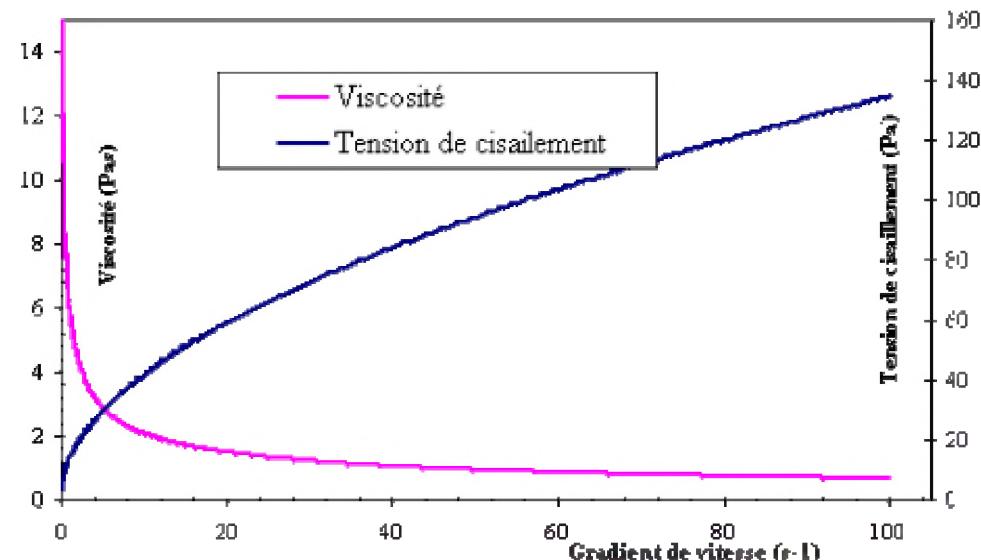
Composant	%	Rôle
Feldspath potassique	35	Apporte des éléments fondants responsables de la fusibilité de l'engobe.
Feldspath sodique	35	Apporte des éléments fondants responsables de la fusibilité de l'engobe.
zircon	10	Opacifie l'ensemble dans le but d'atténuer le rayonnement.
Silice	5	De même nature que la diatomite, assure la cohésion chimique.
Kaolin	5	Par sa réfractarité, permet d'éviter une fusion à température trop basse.
Fritte	10	Apporte la fusibilité et aide à l'accrochage de l'engobe sur le substrat.
eau	70% M.S	Homogénéise toute la suspension avant son application.

Protocole expérimental: Mélange de poudre +eau, puis broyage et homogénéisation. Deux façons d'appliquer l'engobe sont testés: par pinceau et par pistoletage. Les meilleurs résultats en termes de finesse et d'homogénéité de l'épaisseur sont obtenus avec le pistolet; mais avec ce mode d'application, il faut une engobe plus fusible pour pouvoir boucher les pores de surface, et éventuellement assembler les substrats en multicouche. Avec l'application par pinceau, les épaisseurs sont plus grossières mais plus réactives; l'engobe fond et les couches de substrats sont agencées.

VI Cas de l'argile TSM

La TSM ayant suivi un procédé d'élaboration plus simple (coulage en moule poreux), elle n'a pas fait l'objet d'études particulières. Il est tout de même à noter que le pourcentage de défloculant (le poly acrylate de sodium, pH=7-9) par rapport à la masse sèche d'argile incorporée dans la barbotine est de 2%. Les suspensions ont pour la plupart un comportement pseudo-plastique comme nous pouvons le constater sur la Figure 19. Seule la composition ayant 40% de silice colloïdale présente une thixotropie (la courbe de cisaillement obtenue pour le gradient de vitesse croissant n'est pas réversible, c'est-à-dire qu'en faisant décroître γ , on obtient un comportement différent).

Figure 19: Comportement rhéologique type des barbotines à base de TSM



Conclusions

A l'issue de l'élaboration, quelques remarques sont à prendre en compte:

- Le taux de défloculant choisi ne correspond pas à celui qui donne à la suspension une viscosité minimale, mais plutôt à celui qui pourrait induire une faible densification du substrat.

- En ce qui concerne l'argile TSM, trois types de compositions sont étudiées : 100% TSM, TSM+ silice colloidale et TSM+ zircon.
- Dans le cas de la diatomite, l'ajout d'organiques entraîne une augmentation de la consistance des suspensions et un comportement rhéofluidifiant, encore plus si le rapport liant/plastifiant est de 0,8 plutôt que de 1.
- A pourcentage d'organiques identique, les barbotines fortement concentrées en poudre présentent un comportement pseudo plastique et les substrats une microstructure homogène. Par contre, pour les faibles taux de charge, les suspensions sont newtoniennes et les bandes présentent une peau superficielle de coloration jaunâtre.
- Cette peau, pouvant agir comme élément d'étanchéité entre le semi-conducteur et le cœur du substrat, est formée par les matériaux argileux ultra fins présents dans la poudre de départ. Ils migrent à la surface des substrats par un phénomène de flottation.

Les différents substrats élaborés dans ce chapitre feront l'objet des caractérisations thermiques, objectif du chapitre V.

Références bibliographiques

- [Bernd et al., 2002] Bernd Bitterlich, Lutz Christiane, Roosen Andreas “*Rheological characterization of water-based slurries for the tape casting process*”. Ceramics international, 28, pp675 – 683 (2002).
- [Chartier, 2000] Thierry Chartier "Les suspensions céramiques" Figure de cours, ENSCI 2000, 17p.
- [Doreau et al, 1998] F. Doreau , G. Tari, C. Chartier J.M.F. Ferreira, “*Processing of aqueous tape-casting of alumina with acrylic emulsion binders*” J. of the Eur. Soc., 18 (1998) pp311-321.
- [Heli et al., 2004] Jantunen Heli, Hu Tao, Uusimäki Antti, Leppävuori Seppo, “*Tape casting of ferroelectric, dielectric, piezoelectric and ferromagnetic materials*” . J. of the Eur. Ceram. Soc., 24 pp1077-1081 (2004).
- [Hugh et al., 2004] Hugh Middleton, Stefan Diethelm, Raphaël Ihringer, Giego Larain, Joseph Sfeir, Jan Van Herle, “*Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO₃*” J. of the Eur. Ceram. Soc., 24 pp1083-1086 (2004).
- [Liu et al., 2000]. Liu Xuejian, Huang Liping, Xu Xin, Fu Xiren, Gu Hongchen “*optimizing the rheological behavior of silicon nitride aqueous suspensions*”. Ceramics International 26, pp337-340 (2000).
- [Navarro et al., 2004] Navarro A., Alcock J.R., Whatmore “*Aqueous colloidal processing and green sheet properties of lead zirconate titanate (PZT) ceramics made by tape casting*” J. of the Eur. Ceram. Soc., 24, pp1073-1076, (2004).

[Pagnoux et al, 1998] C. Pagnoux, T. Chartier, M. de F. Granja, F. Doreau, J.M. ferreira, J.F. Baumard (1997). “*Aqueous suspensions for tape-casting based on acrylic binders*” J. of the Eur. Ceram. Soc., 18, pp241-247 (1998).

[Qiangqiang et al, 2003] Qiangqiang Tan, Zhongtai Zhang, Zilong Tang, Shaohua Luo, Keming Fang, “*Rheological properties of nanometer tetragonal polycrystal zirconia slurries for aqueous gel tape casting process*”. Materials letters 57, pp2375-2381 (2003).

[Reynaud et al, 2004] Reynaud C., Thévenot F., Chartier T., Besson J.-L. “*Mechanical properties and mechanical behaviour of SiC dense-porous laminates*” article in press J. of the Eur. Ceram. Soc. 9p (2004).

[Shinn et al, 2004] Shinn Yih Lee, Chen Tsu Fu. “*The effect of rheological behavior of tape casting on the green sheet and sintered silicon carbide*”. Ceramics international, 30, pp151-156 (2004).

[Vasconcelos et al, 1998] Vasconcelos P.V., Labrincha J.A., Ferreira J.M.F. “*Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques*”. Ceramics International, 24, pp447-454 (1998).

[Wei et al. 2002] Wei-Wen Yang, Kai-Yun Yang, Min-Hsiung Hon “*Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks*”, Materials chemistry and physics 78 pp416-424 (2002).

[Zhang et al., 2004] Jingxian Zhang, Dongliang Jiang, Weisensel Lars, Greil Peter. “*Deflocculants for tape casting of TiO_2 slurries*” J. of the Eur. Ceram. Soc., 24, pp 2259-2265 (2004).

Chapitre 5 : caractérisation thermique des substrats frittés

Introduction

La conductivité thermique est une propriété de première importance dans ce travail parce qu'elle va déterminer le choix du substrat. Comme il a été mentionné au chapitre II, elle varie en fonction de plusieurs paramètres, tels que la porosité qui constitue un des principaux facteurs contribuant à la résistance thermique. Les échantillons élaborés sont de plusieurs natures et présentent différentes compacités. Pour chaque système étudié, les variations des conductivités en fonction de leurs caractéristiques microstructurales seront analysées. Dans le cas de l'argile TSM, les comportements des mélanges avec la silice et le zircon seront mis en évidence. Avec la diatomite, il sera question de voir l'incidence de la température de frittage et de la présence de la peau superficielle. Les multicouches élaborées seront également caractérisées. Mais avant de présenter les résultats, une description des techniques de caractérisation thermique fera l'objet du premier paragraphe.

I Bibliographie sur les techniques de mesure

Il existe plusieurs techniques de mesure de la conductivité thermique des solides, classées suivant les critères relatifs au mode de chauffage ou au régime d'échauffement.

En ce qui concerne le mode de chauffage, on distingue les méthodes électrothermiques où les résistances électriques permettent de créer un gradient thermique dans le matériau et les méthodes photothermiques où l'échantillon est chauffé par un rayonnement électromagnétique. L'échauffement quant à lui peut être soit dans un régime stationnaire soit dans un régime transitoire.

Le régime stationnaire implique que la température d'un échantillon, dont les deux extrémités sont soumises à un gradient thermique, tend à s'homogénéiser par l'apparition d'un flux. La détermination de la conductivité thermique repose sur la connaissance de cette différence de température et du flux traversant l'échantillon. Elle est déduite de la relation de Fourier (Eq1).

$$\lambda = \frac{\phi}{\Delta T} \quad \text{Eq 1}$$

Les différentes méthodes sont : la plaque chaude gardée, le fil chaud, le fluxmètre à gradient thermique les cylindres coaxiaux....[Hladik, 1990].

Dans le cas des matériaux isolants, le régime stationnaire est long à s'établir et les méthodes en régime transitoire sont le plus souvent utilisées. Elles consistent à mesurer en un point accessible d'un solide, l'évolution de la température au cours du temps et à utiliser les modèles théoriques pour analyser les résultats. Elles utilisent la deuxième équation de la chaleur :

$$\rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Eq 2}$$

où ρ =masse volumique, c =capacité calorifique et λ =conductivité thermique

Ces méthodes permettent d'accéder à la diffusivité thermique α .

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c} \quad \text{Eq 3}$$

Pour les méthodes électrothermiques, on peut citer le chauffage périodique ou le film chauffant et pour les méthodes photothermiques, le flash laser et l'effet mirage.

Les techniques "flash laser" et "fluxmètre" ont permis de déterminer la conductivité thermique des substrats .

II La technique du flash laser

La technique du flash laser est utilisée pour la détermination de la diffusivité thermique d'une large gamme de matériaux tels que les verres, les polymères, les métaux, les céramiques et les composites [Bucknam et al., 1983 ; Hasselmann et al., 1989]. Elle présente l'avantage d'être rapide et de ne pas nécessiter des échantillons de grandes dimensions. Elle est donc efficace pour l'étude de certains facteurs affectant les propriétés des matériaux comme l'anisotropie, le frittage, l'ajout des dopants, la porosité, la taille des grains et la présence des interfaces [Grandjean, 2002 ; Fayette, 2001 ; Hasselman et al., 1994 ; Hemanshu et al., 1990].

II.1 Principe

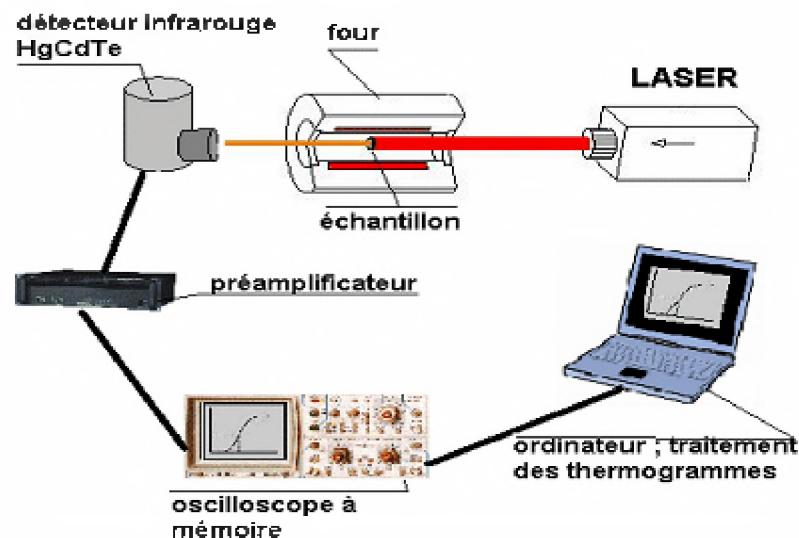
La technique du flash laser consiste à envoyer sur une face d'un échantillon élaboré sous forme de pastille, une brève impulsion thermique assimilée à un Dirac, et à enregistrer la variation de la température en fonction du temps sur l'autre face. Une analyse du thermogramme obtenu permet d'accéder à la diffusivité.

II.2 Descriptif de l'appareillage

Le montage expérimental utilisé a été développé au laboratoire au cours de la thèse de Sylvain Fayette [Fayette, 2001] (Figure 1). Il est constitué de:

- Un laser de type verre dopé au néodyme de marque Quantel ayant une durée d'impulsion d'environ $450\mu\text{s}$ et une longueur d'onde de $1,05\mu\text{m}$. Il permet l'échauffement de la face avant.
- Un détecteur photoconducteur infrarouge HgCdTe de marque Optilas, pour capter les flux émis par la face arrière de l'échantillon. Il est refroidi à l'azote liquide (77K) pour un fonctionnement optimal.
- Un préamplificateur qui permet d'amplifier le signal capté par le détecteur.
- Un oscilloscope à mémoire 'TECHTRONIC' utilisé pour visualiser en signal électrique les flux captés par le détecteur ; les signaux enregistrés ne sont pas des fonctions température -temps, mais plutôt tension = $f(\text{temps})$. Ces thermogrammes sont traités sans aucune autre conversion en considérant que ces deux grandeurs sont directement proportionnelles.
- Un ordinateur qui permet de traiter les thermogrammes enregistrés à l'aide d'un logiciel de calcul des diffusivités conçu à partir des modèles de résolution qui seront décrits dans le paragraphe II.3.

Figure 1 : Descriptif de l'expérience du flash laser



Au cours de ce travail, les mesures de diffusivités sont effectuées à température ambiante et à chaud, jusqu'à 580°C. Le dispositif expérimental reste le même et seul l'environnement de l'échantillon est différent.

II.2.1 Mesures à température ambiante

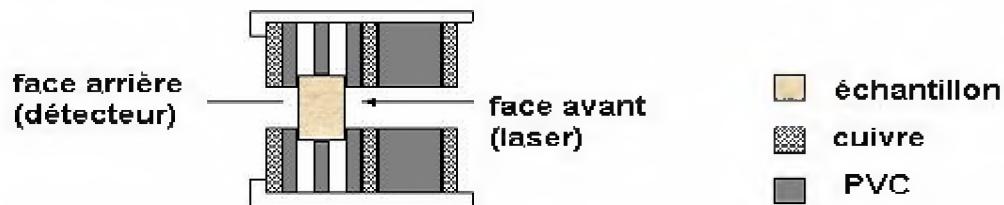
L'échantillon est recouvert d'une couche de graphite pour assurer l'opacité. Son épaisseur est supérieure à l'épaisseur critique E_c qui indique l'épaisseur minimale nécessaire pour éviter de sous-estimer la diffusivité thermique [Mokthari, 1995].

$$E_c = \sqrt{230 \tau \alpha} \quad \text{Eq 4}$$

où τ est le temps d'impulsion du laser et α la diffusivité thermique.

L'échantillon est inséré entre deux rondelles de PVC. Ce matériau ayant une faible conductivité thermique, il permet de minimiser les pertes thermiques. L'ensemble est entouré de deux rondelles en cuivre qui, de part leur faible coefficient d'absorption entraînent une répartition de l'énergie du laser sur toute la surface analysée de l'échantillon, puis est placé dans le porte échantillon face au détecteur avant l'exécution d'une mesure.

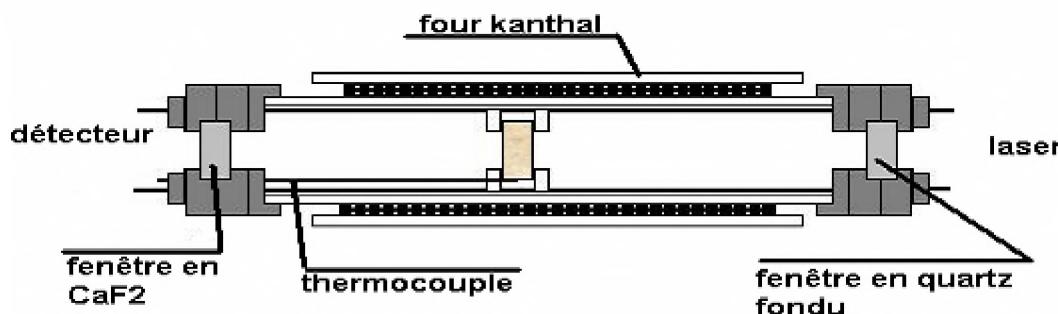
Figure 2 : Schéma du porte-échantillon pour les mesures à température ambiante



II.2.2 Mesures à chaud

L'environnement de l'échantillon est illustré par la Figure 3.

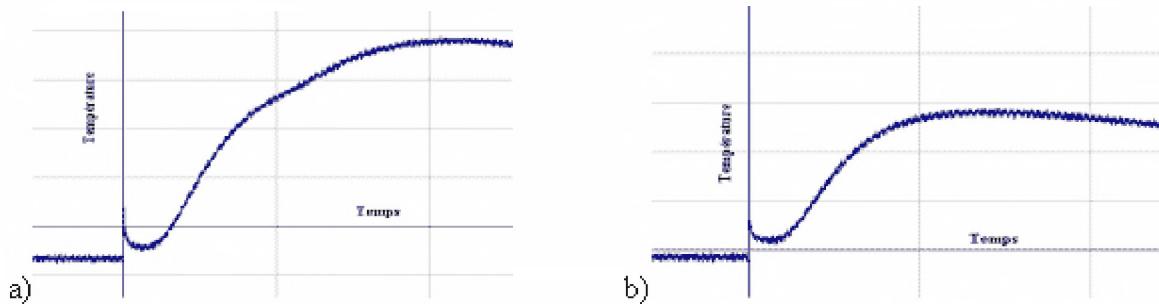
Figure 3 : Schéma du montage pour les mesures à chaud



Le montage expérimental est constitué d'un four tubulaire formé par deux tubes silico-alumineux entre lesquels est enroulé un fil de kanthal. Le porte-échantillon est constitué de deux disques en acier percés en leurs centres et de trois tiges du même matériau passant par des trous percés à la périphérie de chaque disque. Un thermocouple indique la température au niveau de l'échantillon. La fenêtre du four en quartz fondu (silice vitreuse) permet une bonne absorption de l'énergie laser et celle en CaF₂ une bonne transmission du signal émis par la face arrière de l'échantillon.

Il est arrivé pendant certaines mesures, d'avoir des thermogrammes perturbés par l'environnement thermique constitué par le porte-échantillon en acier (Figure 4). Ce problème a été résolu en plaçant un diaphragme entre le laser et l'échantillon. L'orifice du diaphragme est modulée en sorte que le faisceau du laser ne soit en contact qu'avec l'échantillon.

Figure 4 : a) signal perturbé ; b) signal corrigé avec le diaphragme



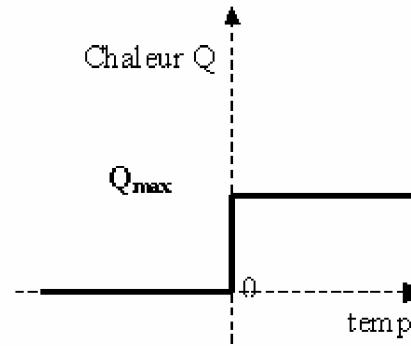
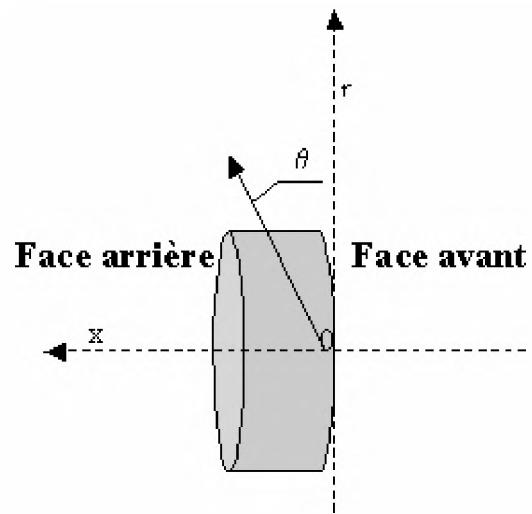
II.3 Modèles de résolution

Il existe plusieurs approches qui peuvent être utilisées pour estimer la diffusivité thermique, mais seuls deux modèles seront présentés.

II.3.1 Modèle de Parker [Parker, 1961]

Parker exprime la diffusivité thermique en se basant sur les considérations suivantes : l'impulsion du laser est très brève et assimilée à un Dirac ; au temps $t=0s$, l'énergie du laser est maximale et la chaleur est uniformément répartie sur toute la face avant de l'échantillon (Figure 5). Ce qui signifie qu'à $x=0$, la température $T = T(0,t)$, est la même en tout point de la face avant, quelque soit r et θ . Ceci est vrai si le matériau est considéré homogène et isotrope. D'autre part, il considère qu'il n'y a de pertes thermiques ni par convection ni par rayonnement. Dans ce cas, la résolution de l'équation de la chaleur devient unidirectionnelle.

Figure 5 : Représentation graphique de l'échantillon en coordonnées polaires et de l'impulsion laser



Impulsion laser

L'équation de la chaleur (Eq 2) s'écrit encore :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Eq 5}$$

où α représente la diffusivité thermique de l'échantillon.

La résolution de cette équation conduit à l'expression 6, représentant les variations de température en chaque point de l'échantillon.

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p e} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n \pi x}{e} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2}{e^2} \alpha t \right) \right] \quad \text{Eq 6}$$

En exprimant cette variation pour la face arrière de l'échantillon, soit en $x = e$, on obtient une expression simple pour la diffusivité thermique :

$$\alpha = \frac{0,139 e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Eq 7}$$

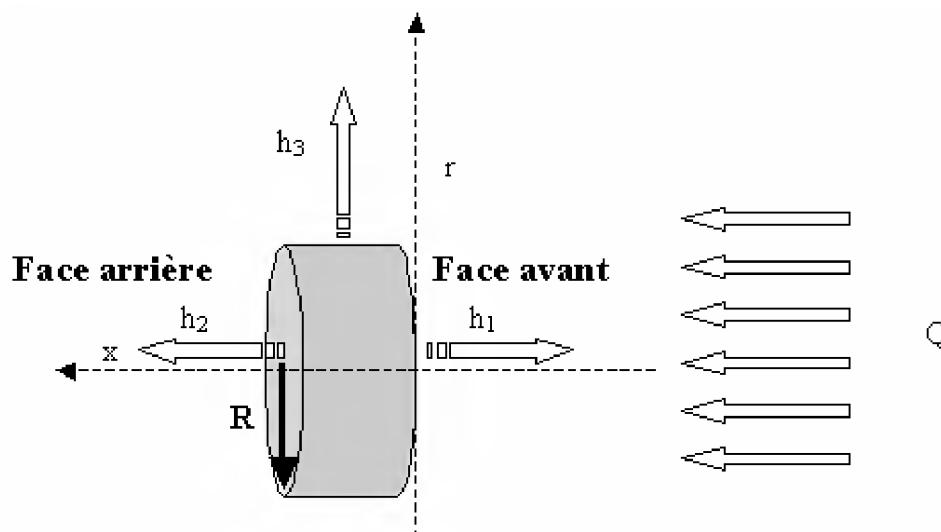
$t_{1/2}$ est le temps de demi-montée qui correspond au temps nécessaire pour que la température soit égale à la moitié de la température maximale ($T_{\max}/2$).

Plusieurs aspects sont négligés dans ce modèle simple: l'impulsion thermique n'est jamais un véritable Dirac et est rarement répartie de façon homogène ; les fuites thermiques sur les différentes faces de l'échantillon ne sont jamais nulles. Pour pallier les erreurs systématiques, un autre modèle développé par Degiovanni apporte une correction à celui de Parker.

II.3.2 Modèle de Degiovanni

Dans le modèle de Degiovanni [Degiovanni, 1986], il considère un échantillon cylindrique d'épaisseur e , formé par un matériau homogène et isotrope. L'impulsion thermique est considérée brève et uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon. La prise en compte des pertes thermiques fait intervenir les coefficients d'échange thermique h_i de chaque surface de l'échantillon avec l'extérieur (Figure 6).

Figure 6 : Représentation graphique de l'échantillon en coordonnées cylindriques et prise en compte des pertes thermiques.



La résolution de l'équation de la chaleur n'est plus unidirectionnelle. En coordonnées cylindriques, elle s'exprime :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}$$

Eq 8

Les conditions initiales aux limites sont :

à $t=0$ $T=T_0$ (température initiale de l'échantillon)

$$\text{en } x=0 \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = h_1(T - T_0) - Q$$

$Q = \text{impulsion absorbée.}$

$$\text{À } t>0 \text{ et en } x=e \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = h_2(T - T_0)$$

$$\text{en } r=R \quad -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = h_3(T - T_0)$$

La solution générale donnée par Degiovanni fait intervenir les variables réduites suivantes: $x^*=x/e$; $r^*=r/e$; $R^*=R/e$; $t^*=\alpha t/e^2$ (nombre de Fourier); $\theta^* = pe(T-T_0)/\phi$; $H_j = h_j e/\lambda$ (nombre de Biot). Le thermogramme est enregistré à la face arrière, soit au point $x=e$. De ce fait, $x^*=1$ et la température en ce point est de la forme :

$$\theta^*(1, r^*, t^*) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} f_{np}(H_1, H_2, H_3, r^*, R^*) \exp(-\nu_{np} t^*)$$

Eq 9

où f_{np} et ν_{np} sont déterminés lors du calcul de la solution générale. On obtient des thermogrammes différents pour les diverses valeurs de R , e , H_1 , H_2 , H_3 .

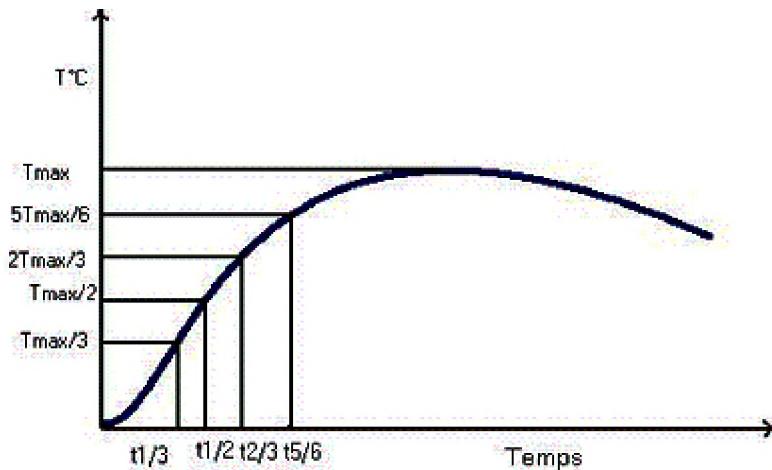
L'estimation de la diffusivité thermique est faite en considérant certains points particuliers du thermogramme obtenu expérimentalement (Figure 7). Il s'agit des temps $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$, $t_{5/6}$ correspondant respectivement au tiers, à la moitié, aux deux tiers et aux cinq sixièmes de la température maximale atteinte par l'échantillon ($T_{\max}/3$, $T_{\max}/2$, $2T_{\max}/3$, et $5T_{\max}/6$) [Degiovanni, 1977]. Ses expressions sont :

$$\alpha_{1/3} = \frac{e_2}{t_{5/6}} \left[0.8498 - 1.8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1.0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right]$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e_4}{t_{5/6}} \left[0.968 - 1.6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0.6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right]$$

$$\alpha_{2/3} = \frac{e_3}{t_{5/6}} \left[5.1365 - 11.9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 1.0315 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right]$$

Figure 7 : Exploitation du thermogramme pour le calcul de la diffusivité thermique par le modèle de Degiovanni



Les matériaux faisant l'objet de cette étude étant très isolants, ils vont présenter des pertes thermiques significatives. De ce fait, c'est le modèle de Degiovanni qui sera utilisé pour le calcul des diffusivités thermiques. La valeur de α est obtenue par la moyenne de $\alpha_{1/2}$ et $\alpha_{1/3}$.

II.4 Détermination de la conductivité thermique.

Connaissant la diffusivité thermique, la conductivité est déduite de l'équation 3 :

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad \text{Eq 10}$$

où ρ est la masse volumique apparente (technique de mesure en annexe 1) et C_p est la chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques sont calculées à différentes températures à partir des données bibliographiques sur les capacités calorifiques des différents oxydes et minéraux composant les échantillons, des analyses chimiques et minéralogiques indiquant leurs taux et de la loi des mélanges.

$$C_p = \sum m_i C_{p,i} \quad \text{Eq 11}$$

m_i = fraction massique de chaque constituant

III Le fluxmètre

Des essais au fluxmètre ont été réalisés dans le but de comparer les conductivités obtenues par les deux méthodes, et d'estimer la fiabilité du flash laser pour les mesures thermiques des matériaux isolants. Son principe est assez simple : Il s'agit d'une méthode de mesure électrothermique où la face avant d'un échantillon carré 3cm x 3 cm est chauffée par une résistance électrique de sorte à établir une différence de température ΔT d'environ 5°C entre les deux faces de l'échantillon. L'appareil dispose de deux fluxmètres permettant de capter le flux thermique traversant la face avant et le flux sortant de la face arrière. Connaissant le flux moyen traversant l'échantillon, la résistance thermique apparente R_a est obtenue.

$$R_a = \frac{\Delta T}{\phi_{moyen}} \quad \text{Eq 12}$$

Cette mesure faite sur deux échantillons d'épaisseurs différentes e_1 et e_2 permet d'exprimer la conductivité thermique en éliminant la résistance de contact (équation 13)

$$\lambda = \frac{e_1 - e_2}{R_{a1} - R_{a2}} \quad \text{Eq 13}$$

Les mesures ne sont effectuées qu'à température ambiante.

A titre d'exemple, pour un échantillon qui donne avec la méthode flash laser une conductivité de 0.25W/m.K, nous obtenons 0.27W/m.K avec le fluxmètre; soit une différence d'environ 8% entre les deux techniques. Au vu de ce résultat, nous considérons fiables les valeurs de conductivité thermique

obtenues avec le flash laser. Par conséquent, les résultats de conductivité thermique qui seront présentés à la suite de ce chapitre seront tous issus de cette technique de mesure.

IV Exploitation du modèle EMPT

Comme nous l'avons précisé au chapitre II, parmi toutes les théories décrivant la conductivité thermique d'un matériau poreux, le modèle EMPT (l'expression de Landauer pour un milieu effectif) est celui dont la simplification géométrique pour la microstructure du modèle se rapproche le plus de celle des vrais matériaux réalisés dans ce travail.

Pour appliquer ce modèle, il est nécessaire de connaître :

- la fraction volumique de la matrice dense et celle des pores v_s et v_p ($v_s + v_p = 1$) ;
- la conductivité thermique du gaz remplissant les pores. Dans le cas présent, il s'agit de l'air ayant par exemple une valeur de $\lambda_p = 0,026\text{W/m.K}$ à pression atmosphérique et à température ambiante ;
- la conductivité thermique de la matrice dense λ_s .
- λ_s peut être trouvée dans la bibliographie pour un matériau stable dont les phases n'évoluent pas en fonction de la température. En revanche, si la minéralogie est évolutive comme c'est le cas des argiles et de la diatomite (paragraphe II.3 du chapitre III), la conductivité du matériau densifié ne peut être considérée comme étant celle de la matrice d'un échantillon poreux fritté à plus basse température. Dans ce cas, à l'aide du modèle EMPT, nous procédons à une extrapolation de λ_{exp} obtenu pour un taux de porosité connu, pour avoir la valeur de λ_s correspondant à celle d'un matériau polycristallin minéralogiquement équivalent et parfaitement dense [Grandjean ; 2002]. Pour ce faire, il faut assimiler la valeur expérimentale (λ_{exp}) à λ_{eff} du modèle EMPT et exprimer λ_s par la résolution de l'équation 24 du chapitre II ; ce qui donne :

$$\lambda_s = \frac{2\lambda_{exp} - \lambda_{exp}\lambda_p(3v_p - 1)}{\lambda_p + \lambda_{exp}(3v_s - 1)}$$

Eq14

Cette formule sera utilisée pour estimer la conductivité de la matrice des échantillons réalisés avec les mélanges de phases. Pour les températures supérieures à l'ambiente, la variation de la conductivité thermique de l'air avec la température est prise en compte.

Tableau 1 : Variation de la conductivité thermique de l'air avec la température

Température($^{\circ}\text{C}$)	λ_p (W/m.K)
25	0,027
105	0,033
231	0,042
343	0,050
422	0,055
543	0,064

Le modèle EMPT va constituer un outil de simulation utile pour comprendre et évaluer les effets des différents mélanges afin d'expliquer les comportements thermiques du substrat.

V Résultats obtenus avec l'argile TSM

V.1 Pour la composition 100% d'argile TSM

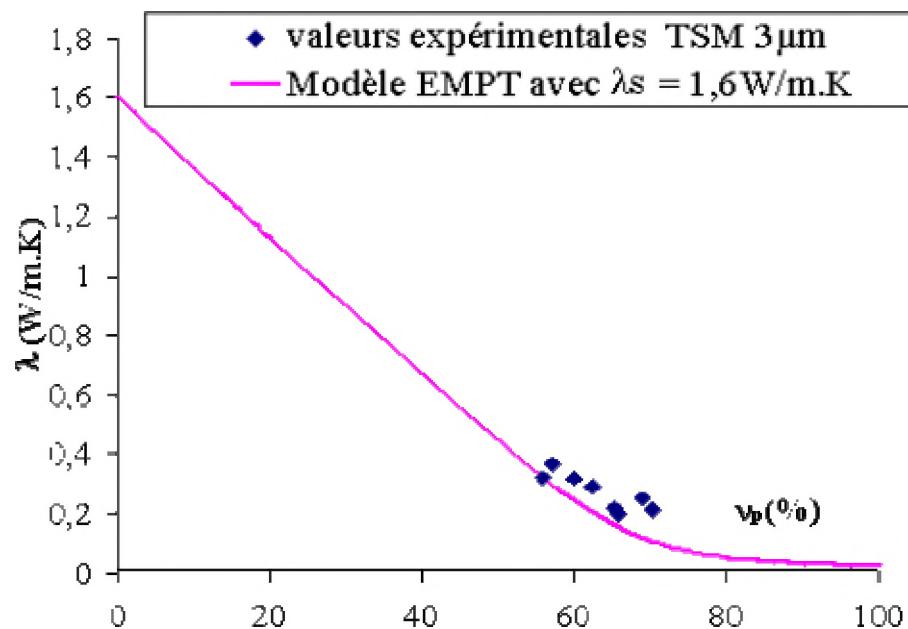
V.1.1 Mesures de la conductivité thermique à température ambiante

Les résultats obtenus pour les mesures à température ambiante réalisées sur les échantillons de l'argile TSM à différentes températures de frittage sont récapitulés dans le Tableau 2. A 1300°C , le matériau présente 37% de porosité (technique de mesure en annexe I) et une conductivité de 1,28W/m.K. Il est minéralogiquement constitué de plusieurs phases dont la mullite et le quartz (chapitre III). Le modèle EMPT prévoit par extrapolation une conductivité de 2,80 W/m.K pour un matériau dense ayant les mêmes phases. Le maximum de porosité (55,9%) est obtenu pour un traitement thermique à 800°C . Dans ce cas, l'argile est constituée essentiellement de la métakaolinite qui est un matériau amorphe. La conductivité de 0,32W/m.K est la plus faible de cette série d'échantillons. C'est pourquoi cette température de traitement thermique va être davantage étudiée. En rajoutant les substances porogènes (cellulose et amidon de maïs) à la barbotine, nous parvenons à obtenir une gamme de porosité plus ou moins large de sorte à comparer les valeurs expérimentales à celles que prévoit le modèle EMPT (Figure 8). λ_s est estimée à 1,6 W/m.K, confirmant la modification dans la nature des phases solides.

Tableau 2 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température de frittage

T°C de frit.	Porosité(%)	λ_{exp}	λ_s
1300	37,0	1,30	2,80
1250	40,7	1,10	
1200	44,9	0,75	2,15
1150	47,2	0,55	1,65
1100	49,1	0,40	
80)	55,9	0,30	1,6

Figure 8 : Variation de la conductivité thermique à température ambiante en fonction de la porosité: comparaison avec le modèle EMPT pour des échantillons frittés à 800°C.



La Figure 8 montre que dans la gamme de porosités explorées, il y a adéquation entre le modèle EMPT et les valeurs expérimentales, ces dernières restant néanmoins légèrement supérieures. De ce fait il est possible de faire une prévision : si nous désirons un substrat ayant une conductivité thermique de 0,05W/m.K, ce modèle nous informe qu'il faudrait qu'il ait une porosité d'environ 80%. Or à partir $v_p = 65\%$, la conductivité thermique des échantillons

semble atteindre un palier. Par conséquent, il n'est pas nécessaire pour l'argile TSM, de chercher à atteindre des porosités plus élevées, d'autant plus que la tenue mécanique serait diminuée.

V.1.2 Influence de la forme des pores sur la conductivité thermique des échantillons d'argile TSM

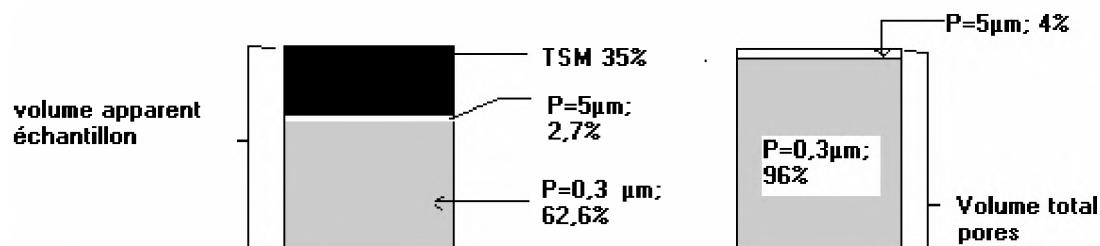
Nous avons étudié le comportement thermique en fonction de la température des deux échantillons de TSM décrits dans le Tableau 3 (les pourcentages de porogènes sont exprimés par rapport à la masse de poudre d'argile), avec pour objectif de voir l'influence de la forme des pores. Pour ce faire, les paramètres susceptibles de faire varier λ sont maintenus constants pour que la minéralogie après décomposition des porogènes et la microstructure soient identiques pour les deux échantillons. Il s'agit de la température de frittage qui est de 800°C, du taux de porosité ($\approx 65\%$) et de la taille moyenne des pores (technique de mesure en annexe II).

Tableau 3 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la porosité à température ambiante

Température de frittage = 800°C		
Porogènes (%)	Porosité (%)	λ_{exp}
12% (cellulose)	65,9	0,20
4% (amidon)	65,3	0,22

En effet, sans porogènes, la porosimétrie de l'échantillon d'argile est centrée sur 0,3 µm. En supposant qu'il n'y a pas de retrait volumique à la température de frittage, le volume d'amidon incorporé correspond au volume des pores à 5 µm obtenus après pyrolyse. Leur pourcentage par rapport à la porosité totale n'est néanmoins pas suffisant pour être clairement identifié par le porosimètre (Figure 11). Ils contribuent simplement à augmenter le diamètre moyen des pores D₅₀ de 0,3 à 0,5 µm. Connaissant le volume apparent de l'échantillon ainsi que sa masse sèche et la masse volumique de la TSM à 800°C (2,9 g.cm⁻³), il est possible d'établir une cartographie indiquant les pourcentages des différents types de pores (Figure 9).

Figure 9 : Cartographie de l'échantillon TSM+ 4% amidon



Les fibres de cellulose apportent des pores cylindriques de $5\mu\text{m}$ de diamètre et de $500\mu\text{m}$ de longueur. Avec la présence d'une grande population de pores de $0,3\mu\text{m}$ (Figure 10) l'échantillon manifeste une porosimétrie bimodale ($0,4$ et $5\mu\text{m}$). D_{50} reste néanmoins égal à $0,5\mu\text{m}$ (Figure 11).

Figure 10 : Cartographie de l'échantillon TSM+ 12% fibre cellulose

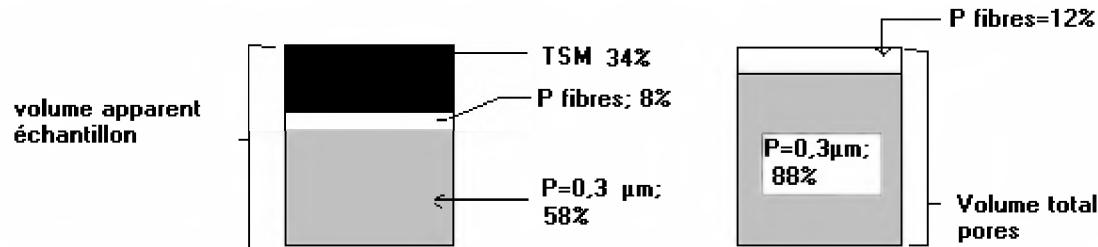
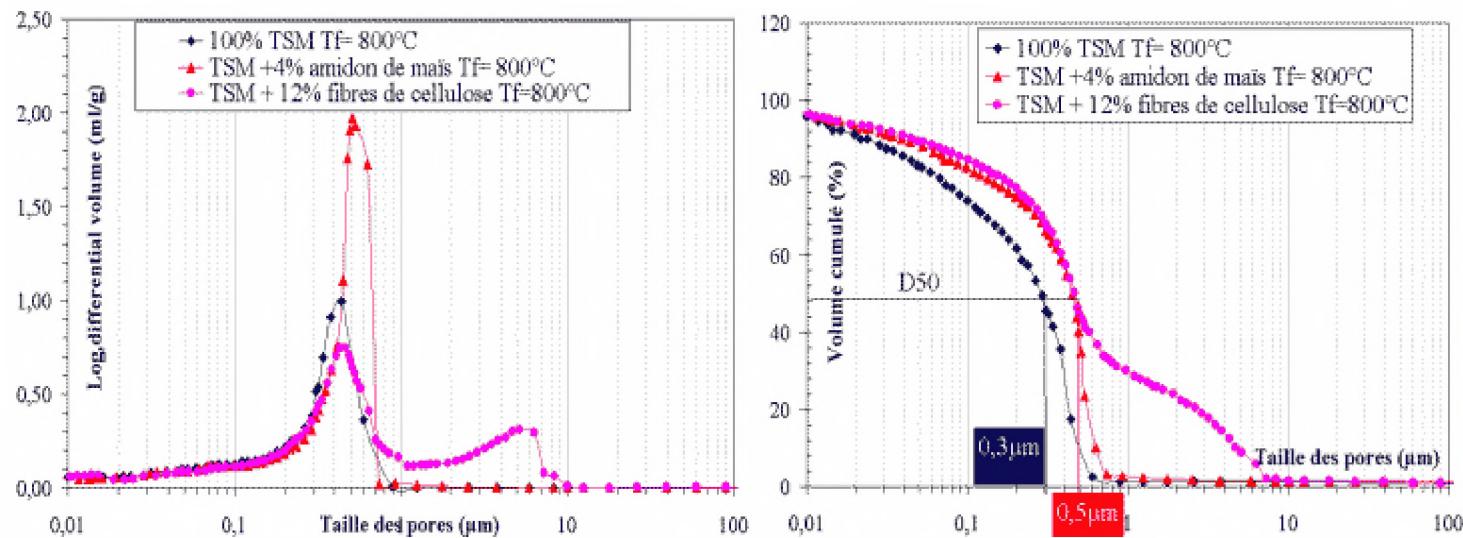
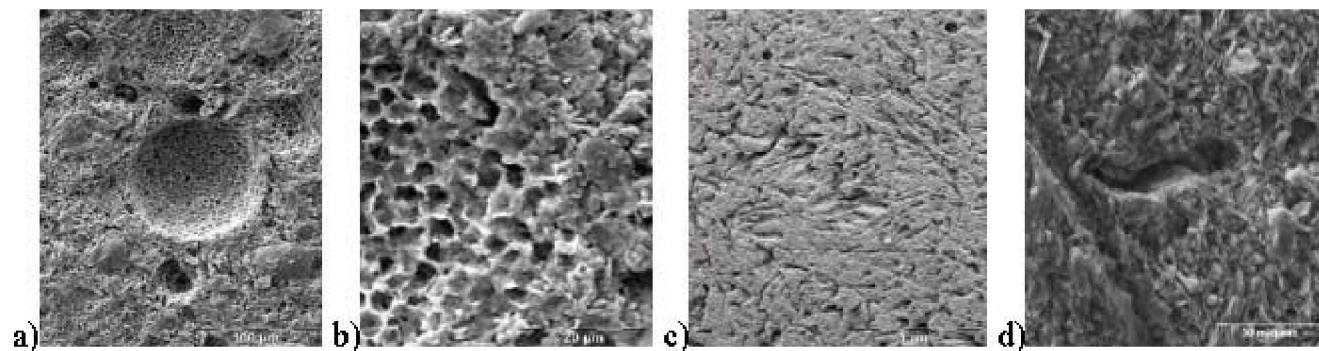


Figure 11 : Distribution des tailles de pores dans les échantillons d'argile TSM



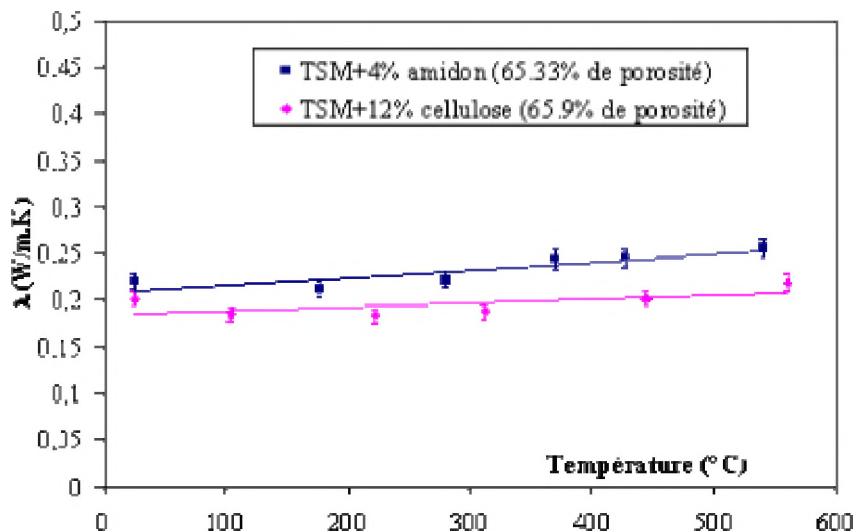
La Figure 12 montre la différence des formes des gros pores entre ces deux échantillons. Ils sont sphériques ou polyédriques avec l'amidon de maïs et cylindriques avec les fibres de cellulose.

Figure 12: a et b) TSM+ amidon de maïs, c et d) TSM+ fibre de cellulose



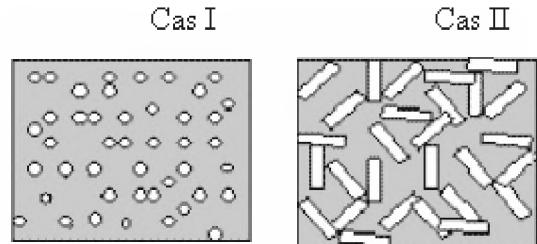
La Figure 13 présente les variations de conductivités thermiques en fonction de la température.

Figure 13 : Influence de la forme des pores sur la conductivité thermique de l'argile TSM



Nous constatons que l'échantillon élaboré avec les fibres de cellulose est plus isolant, à cause de la forme des pores qui fait que la conduction thermique est facilement interrompue par la phase isolante et éventuellement, les chemins de percolation facilement établis (Figure 14).

Figure 14: Illustration de la microstructure des échantillons d'argile contenant : cas I) de l'amidon de maïs ; cas II) des fibres de cellulose



Quoique les fibres induisent une meilleure isolation, l'amidon sera préférentiellement utilisée parce que ces premières présentent l'inconvénient de dégrader le comportement rhéologique de la barbotine, d'autant plus qu'à densités égales (environ 1,5), il faut incorporer trois fois plus de fibres que de poudre d'amidon pour générer les mêmes porosités.

V.2 Les composites à base d'argile TSM

Le zircon est connu dans la composition des matériaux isolants comme étant un opacifiant dont le rôle est de disperser le rayonnement thermique. La silice pyrogénique, par ses nanoparticules, construit des pores plus ou moins fermés, de très petits diamètres. Ces deux matériaux sont stables aux températures explorées. Les composites argile-zircon et argile-silice ont été réalisés, l'argile constituant une phase liante.

V.2.1 TSM+ Silice pyrogénique

Trois taux de silice, 20%, 30% et 40% ont été testés : plus la quantité est importante, plus la porosité est élevée (respectivement 54,1%; 55,4%; 63,1%) et plus la conductivité thermique à température ambiante est faible (respectivement 0,3; 0,27; 0,18W/m.K). Mais à partir de 40%, la barbotine a le comportement d'un gel, ce qui est néfaste pour le coulage. Nous nous sommes davantage intéressés à l'échantillon contenant 30% de silice, fritté à 600°C. La microstructure de ce matériau montre des nodules poreux constitués de silice, autour desquels viennent s'insérer les plaquettes de minéraux argileux (Figure 15), d'où les deux familles de pores observées (Figure 16). La substitution de 30% d'argile par la silice pyrogénique a pour conséquence de réduire très fortement la taille des pores ($D_{50} = 0,02\mu\text{m}$ contre $0,3\mu\text{m}$ pour 100% TSM). Cette fine porosimétrie pourrait réduire le rayonnement dans les pores aux températures élevées.

Figure 15 : Micrographe du mélange 70%TSM+ 30% SiO_2

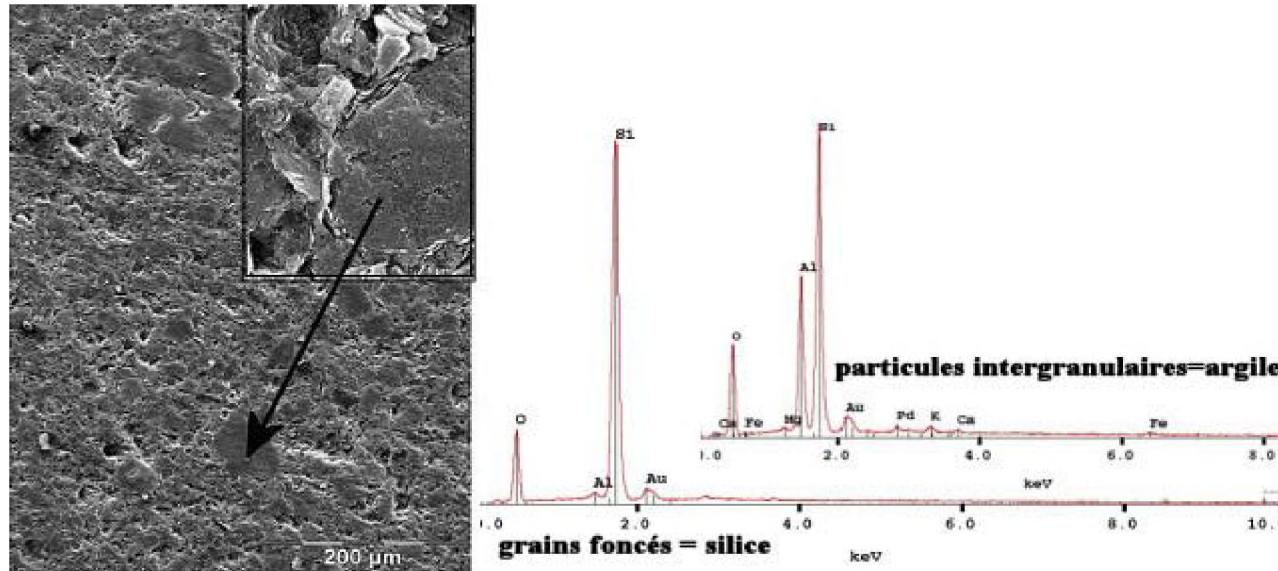
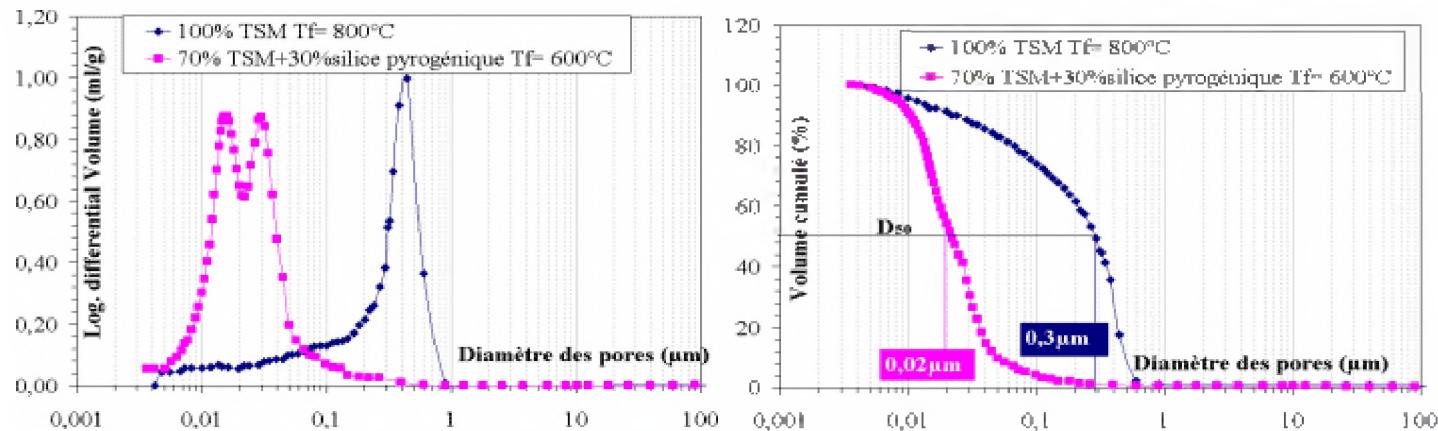


Figure 16 : distribution de la porosité dans l'échantillon TSM+ 30% SiO_2 : comparaison avec la composition 100% TSM.

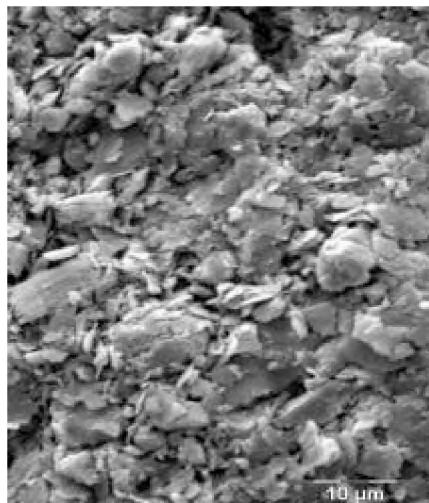


V.2.2 TSM+ zircon

L'effet de la taille des particules initiales de zircon a été évalué en comparant les valeurs de conductivité thermique pour deux tailles de grains (2 et 12 μm), avec la même composition (50% de zircon 50% de TSM). Il ressort de cette étude qu'à porosités identiques, le matériau est plus isolant quand les grains ont 2 μm . Une explication possible serait la présence des interfaces qui sont d'autant plus nombreux que les particules sont fines. Ces interfaces ont pour effet d'augmenter la résistance thermique [Grandjean, 2002].

Le micrographie de cet échantillon montre une dispersion aléatoire des grains de zircon dans la matrice d'argile (Figure 17).

Figure 17 : Micrographie du mélange 50% TSM+50%ZrSiO₄



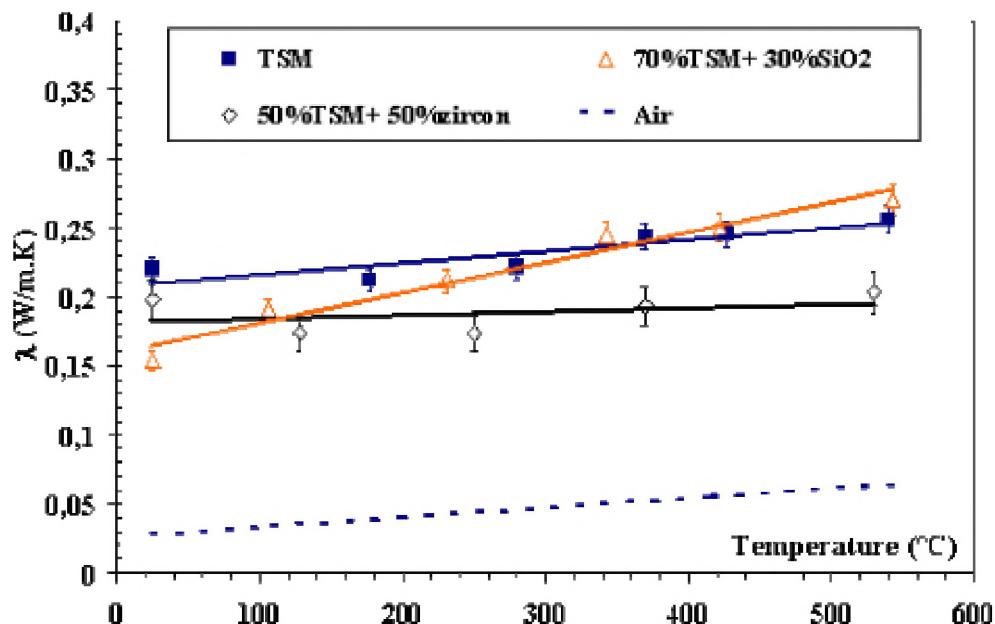
V.3 Comparaison des trois formulations

Notre objectif est de comparer les comportements thermiques des trois compositions intéressantes avec l'argile TSM, pour identifier le matériau induisant une meilleure isolation thermique. Ces compositions sont :

- 100% argile TSM + 4% (pyrolyisable) d'amidon de maïs ,
- 50% TSM+50%Zircon (2 μm),
- 70% TSM+30% silice.

Pour établir une comparaison objective les composites ont été ramenés par extrapolation à la porosité de l'argile (65,3%). La Figure 18 illustre les différents comportements obtenus.

Figure 18 : Comparaison de l'évolution de λ_{eff} en fonction de la température de mesure pour les trois formulations



Le composite argile-zircon présente une conductivité thermique variant très peu avec la température de mesure. Ses valeurs restent nettement inférieures à celles de l'argile TSM et à celles du composite argile-silice. La fumée de silice permet de diminuer considérablement la conductivité de l'argile à température ambiante, mais révèle une augmentation avec la température de mesure pour atteindre des valeurs plus élevées au dessus de 450°C. Le thermogénérateur devant fonctionner aux températures élevées, le zircon serait plus favorable à la résistance thermique. Examinons les effets de ces deux matériaux sur le transfert thermique dans l'argile.

V.4 Interprétation des résultats

Une hypothèse pouvant justifier les comportements thermiques observés est le caractère opacifiant du zircon qui permettrait une atténuation du rayonnement thermique, et la transparence de la silice dans l'infra rouge qui contribuerait à l'accentuer au delà de 450°C. Pour valider ce raisonnement, il est

important de mettre en évidence la présence du rayonnement dans l'argile, ce qui revient à poser la question des mécanismes de transmission thermique actifs dans les matériaux isolants composites (à plusieurs phases solides).

Dans les matériaux isolants, outre la convection, la chaleur peut se transmettre dans les pores et dans le squelette solide par conduction et par rayonnement. Pour ces substrats, la convection et le rayonnement à travers les pores peuvent être négligés à cause de leurs très faible tailles (inférieure au micron). Pour examiner la présence ou non du rayonnement dans la matrice solide de l'échantillon d'argile, λ_s a été calculée pour toutes les températures explorées. Hormis à température ambiante, les conductivités sont plus ou moins identiques (1,67W/m.K), la différence observée d'environ 8% pouvant être attribuée aux incertitudes de mesure. Le fait que λ_s soit constant suggère que le seul mécanisme responsable de la transmission thermique dans le squelette solide est la conduction par vibration de réseau.

Dans la Figure 18, l'évolution en température de la conductivité thermique de l'air est représentée et comparée à celle de l'échantillon d'argile poreux (65,3% de porosité). Les deux pentes sont identiques, impliquant que le mécanisme actif dans l'échantillon d'argile est la conduction en phase gazeuse et confirmant de ce fait l'absence de rayonnement dans le squelette solide.

En absence de rayonnement dans l'argile, le pouvoir opacifiant du zircon n'a pas d'effet. Par conséquent, comment expliquer la diminution des valeurs de λ ?

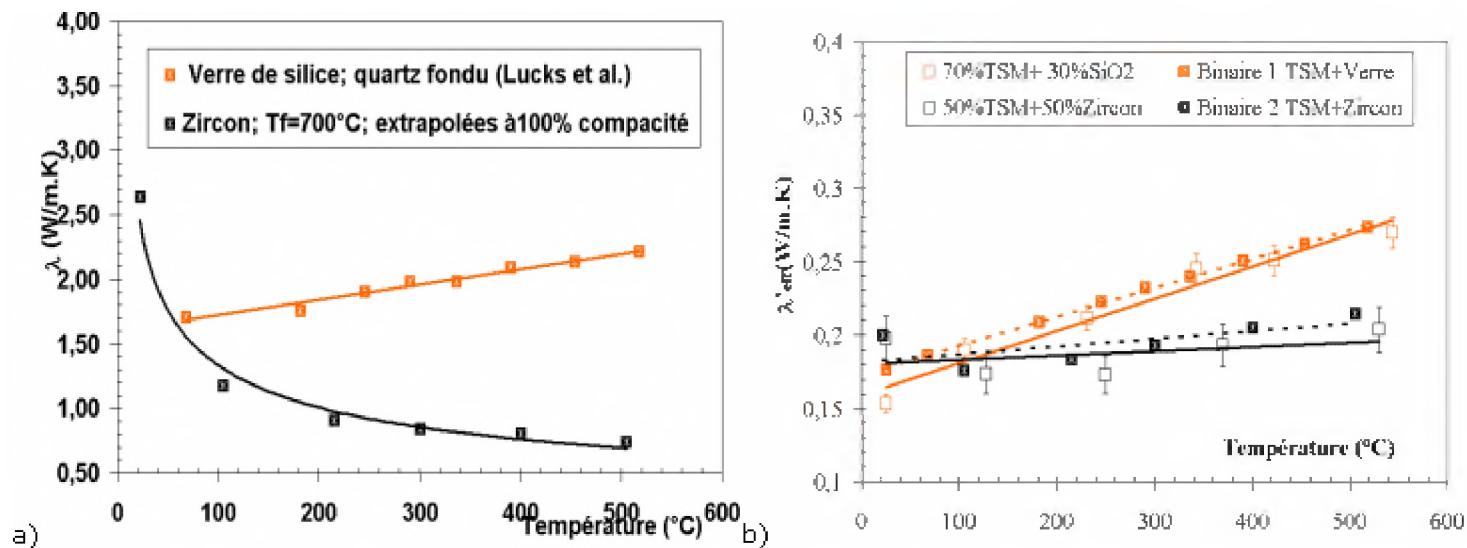
Pour répondre à cette question, reportons-nous aux variations individuelles de ces substances : le comportement intrinsèque λ_s du zircon utilisé, fritté à 700°C (35,5% de porosité) puis extrapolé à 100% de compacité est représenté sur la Figure 19 a) ainsi que celui d'un verre de silice relevé dans la bibliographie [Goldsmith, 1961], en remplacement de la silice pyrogénique. Calculons théoriquement à l'aide du modèle EMPT, de nouvelles valeurs de λ'_s , puis de λ'_{eff} ($P=65,3\%$) en considérant les deux mélanges binaires ci-dessous (Tableau 4), puis comparons-les aux valeurs expérimentales (Figure 19 b).

1. Binaire 1 : 70% TSM + 30% verre de silice de Lucks et al. [Goldsmith, 1961]
2. Binaire 2 : 50%TSM +50% Zircon fritté à 700°C et extrapolé à 100% de compacité.

Tableau 4: Calculs de nouvelles conductivités en se basant sur les conductivités intrinsèques de chaque composant pris individuellement.

Binaire 1					Binaire 2				
T°C	λ_{verre}	$\lambda_s(TSM)$	$\lambda_s(mélange)$	$\lambda_{eff}(P=65,33\%)$	T°C	$\lambda_s(zircon)$	$\lambda_s(TSM)$	$\lambda_s(mélange)$	$\lambda_{eff}(P=65,33\%)$
25	1,67	1,67	1,67	0,18	25	2,64	1,67	2,12	0,20
60	1,71	1,67	1,60	0,19	105	1,18	1,67	1,41	0,18
181	1,76	1,67	1,70	0,21					
245	1,90	1,67	1,74	0,22	215	0,91	1,67	1,25	0,18
290	1,98	1,67	1,76	0,23	300	0,85	1,67	1,21	0,19
336	1,98	1,67	1,76	0,24					
390	2,09	1,67	1,79	0,25	400	0,80	1,67	1,19	0,20
454	2,13	1,67	1,80	0,26					
518	2,22	1,67	1,82	0,27	505	0,74	1,67	1,14	0,21

Figure 19 : a) Variation en fonction de la température de la conductivité thermique intrinsèque (λ_s) du zircon et d'un verre de silice; b) Comparaison entre le comportement thermique des mélanges réalisés et celui des binaires théoriques .



Nous constatons une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par calcul, indiquant que les comportements présentés par l'argile en présence de ces deux substances seraient tout simplement une conséquence de la combinaison des différents comportements individuels et qu'il n'y aurait pas contribution de plusieurs mécanismes thermiques pour expliquer les différences observées. Le faible écart entre le binaire 1 et les valeurs

expérimentales peut être attribué au fait que la résistance des interfaces et des joints de grains présents dans l'échantillon expérimental n'est pas pris en compte dans le mélange fictif (manque de joint de grains dans le verre).

Conclusion

Quelques considérations sont à prendre en compte :

L'utilisation des fibres de cellulose comme porogènes, plutôt que de l'amidon de maïs permet d'avoir des matériaux plus isolants, mais elles ont un effet néfaste sur le coulage.

Les fines particules de poudre entraînent l'obtention de fortes porosités et de faibles conductivités.

L'ajout de la fumée de silice dans la barbotine fait diminuer considérablement la taille des pores.

Le zircon et la silice ont tous les deux des effets bénéfiques pour l'isolation thermique de l'argile; tout dépend de la température d'utilisation . En dessous de 100°C, la silice est plus isolante que le zircon et ce dernier est plus favorable aux températures élevées.

Les mécanismes de transmission thermique mis en jeu dans les composites élaborés sont la conduction en phase gazeuse et la conduction en phase solide. Les squelettes solides étant biphasiques, le comportement thermique résultant est une combinaison des comportements de chaque constituant pris séparément.

VI Résultats obtenus avec la diatomite

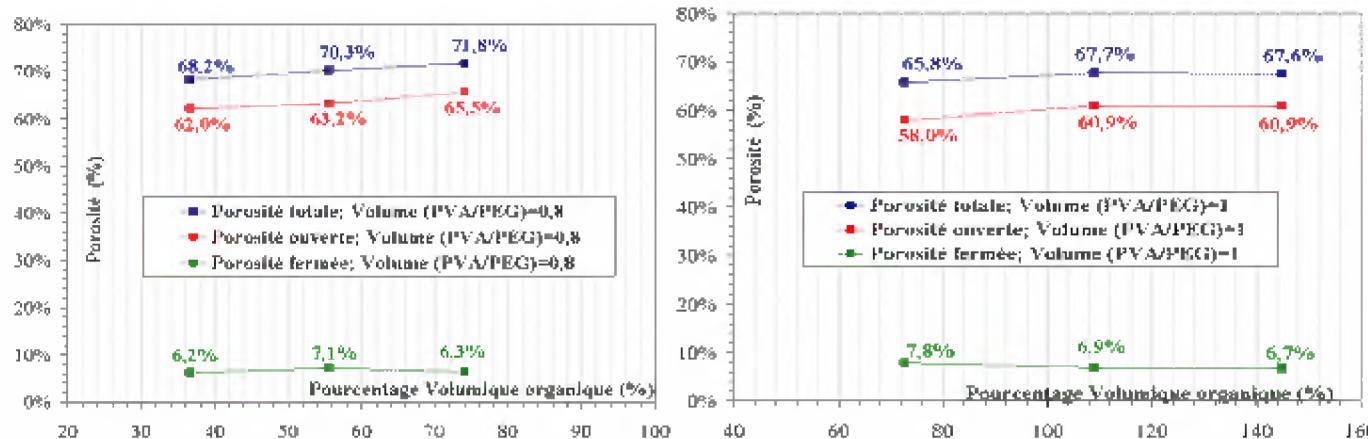
Les prévisions des modèles et les résultats obtenus avec l'argile TSM montrent que la conductivité thermique est étroitement liée à la compacité. La diatomite comme nous l'avons présenté au chapitre II est un matériau particulier qui a la caractéristique de présenter une porosité naturelle intragranulaire d'environ 7 à 11% du volume total du grain. Il est aussi celui dont la réalisation des substrats a nécessité une étude détaillée pour la mise au point. Dans ce paragraphe, nous examinerons l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure et sur la conductivité thermique. Les multicouches réalisées seront également caractérisées.

VII.1 Influence des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques microstructurales du substrat de diatomite.

VI.1.1 Influence du taux d'organiques sur la porosité intergranulaire

L'influence de la composition de la barbotine sur les propriétés des substrats céramiques a fait l'objet de plusieurs études [Albano, 2004 ; Kristoffersson, 1997]. La Figure 20 présente les variations de porosités ouverte, fermée et totale des échantillons de diatomite en fonction du pourcentage volumique d'organique (PVA et PEG).

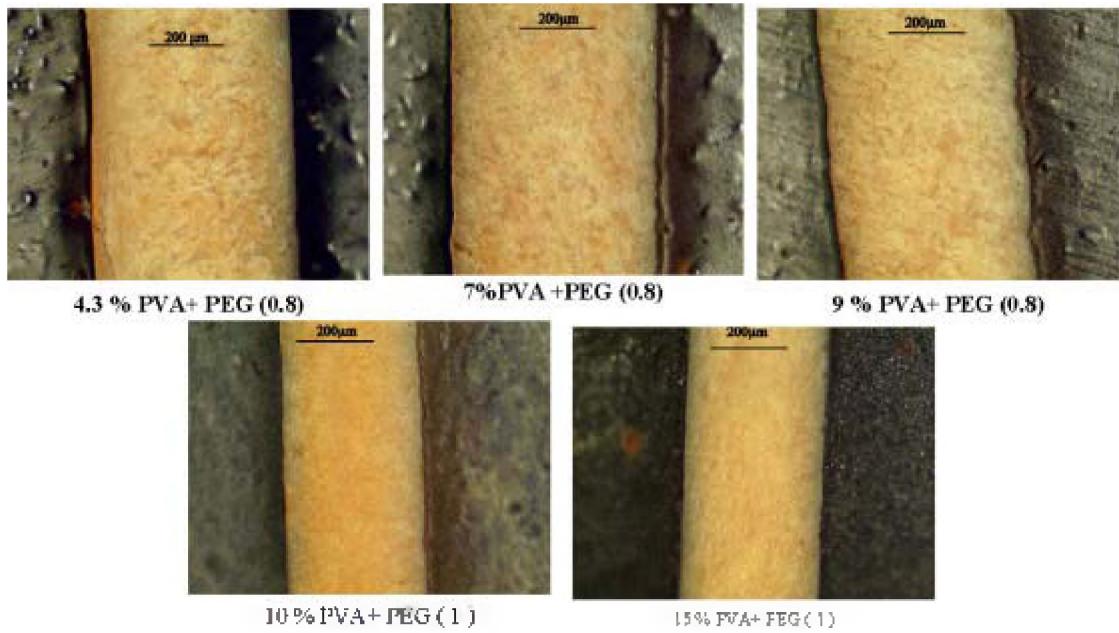
Figure 20 : Porosités en fonction de la composition de la barbotine



La température de frittage étant identique pour tous ces échantillons (1000°C), la porosité fermée reste constante, autour de 6-7% quelque soit le rapport PVA/PEG. Les porosités ouvertes et totales augmentent au sein de chaque série avec la quantité d'organiques. Ces organiques qui servent de ciment entre les particules de diatomite allègent la structure après déliançage en formant des cavités intergranulaires. Plus la barbotine en contient, plus poreux est le substrat. Un palier est néanmoins atteint quand la quantité d'organique devient très importante au point où il y a démixtion entre le superflu d'organique et le reste de la barbotine. Cette démixtion est observée après séchage par l'aspect caoutchouteux que prend la bande (cas où le pourcentage d'organique est égal à 145%).

Les porosités plus élevées sont atteintes par la composition ayant le rapport PVA/PEG égal à 0.8. Une raison possible est que la quantité de plastifiant étant plus importante dans ce mélange, le système est plus souple et l'attraction entre le liant et les particules de diatomite moins forte. Ceci peut également être observé sur la Figure 21, en comparant les épaisseurs des bandes.

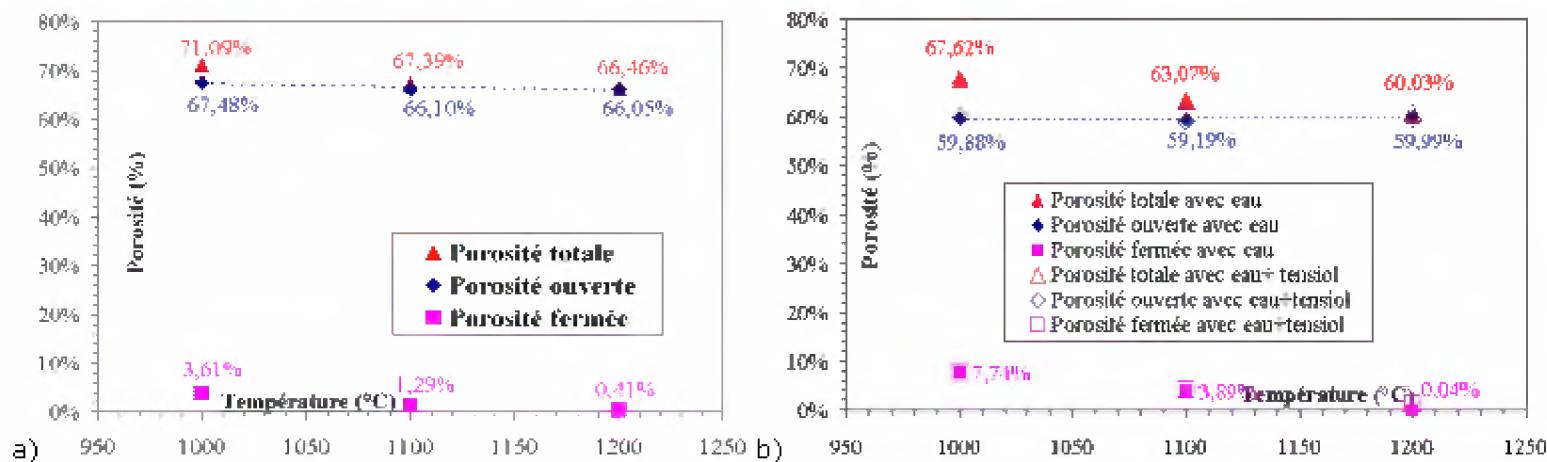
Figure 21 : épaisseurs des bandes observées au microscope optique



VI.1.2 Influence de la température de frittage sur la porosité intragranulaire

L'influence de la température de frittage sur la porosité a été étudiée sur les deux lots de diatomite dont nous disposions. Dans le cas du lot 2, deux types de mesures ont été réalisées : la première avec de l'eau distillée comme liquide d'imbibition (tension superficielle $\approx 73\text{mNm}^{-1}$) et la deuxième avec une eau de tension superficielle modifiée grâce à un tensioactif (tension superficielle $\approx 48\text{mNm}^{-1}$). Cette dernière est plus mouillable et peut entraîner une meilleure infiltration. L'objectif de cette expérience est de savoir si les pores intragranulaires de la diatomite sont accessibles.

Figure 22 : Variation de la porosité en fonction de la température de frittage a) lot 1 ; b) lot 2



Les variations de porosité fermée, ouverte et totale en fonction de la température de frittage sont identiques pour les deux lots de diatomite (Figure 22). La porosité fermée décroît avec la température de frittage pendant que la porosité ouverte reste constante. L'utilisation d'une eau plus mouillable ne change pas les valeurs obtenues. Il est alors possible de dire que dans les conditions de l'expérience, les pores nanométriques de la diatomite ne sont pas accessibles et constituent la fraction de porosité fermée mesurée. Cette évolution n'est pas couramment rencontrée dans les matériaux céramiques où la porosité fermée augmente avec la température du traitement thermique, révélant une limite de densification. Pour élucider ce comportement, les mesures des tailles de pores et la microscopie électronique à balayage ont été réalisés.

a) La taille des pores

Les figures de porosimétrie (Figure 23) présentent pour l'ensemble des échantillons massifs analysés trois familles de pores. Une première de diamètre inférieur à 400nm (longueur des pores cylindriques intragranulaires), une deuxième centrée sur 1µm et une troisième en très faible proportion, autour de 300µm. La famille de pores inférieurs à 400nm est plus large à 1000°C (40%) et sa population diminue quand la température augmente (30% à 1100 et 18% à 1200°C), ce qui est en accord avec les précédents résultats. Ce comportement a une incidence non négligeable sur la taille moyenne (D_{50}) des pores. En représentant sa variation en fonction de la température de frittage (Figure 24), nous constatons une évolution croissante, les valeurs restant toutes fois inférieures au micron.

Figure 23 : distribution des différentes tailles de pores dans les échantillons de diatomite frittés à 1000, 1100 et 1200°C.

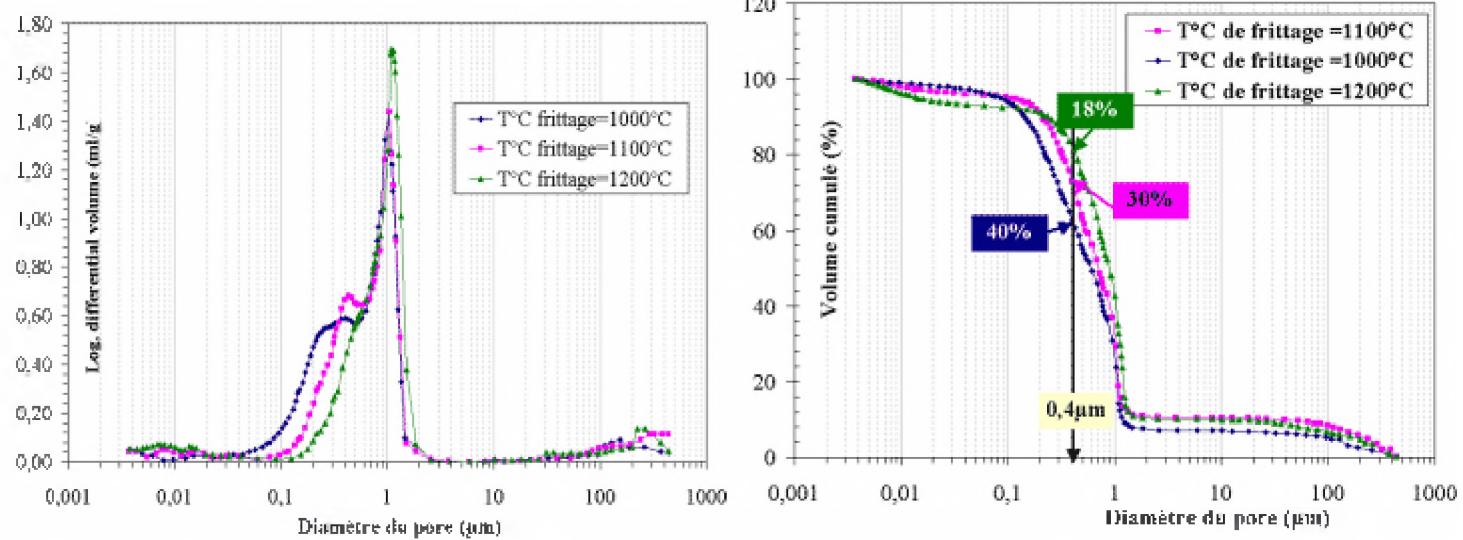
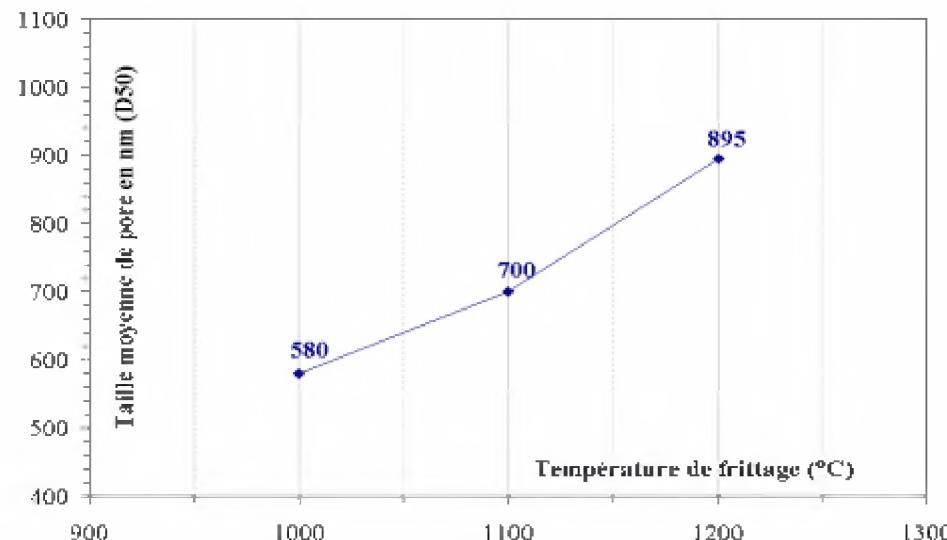


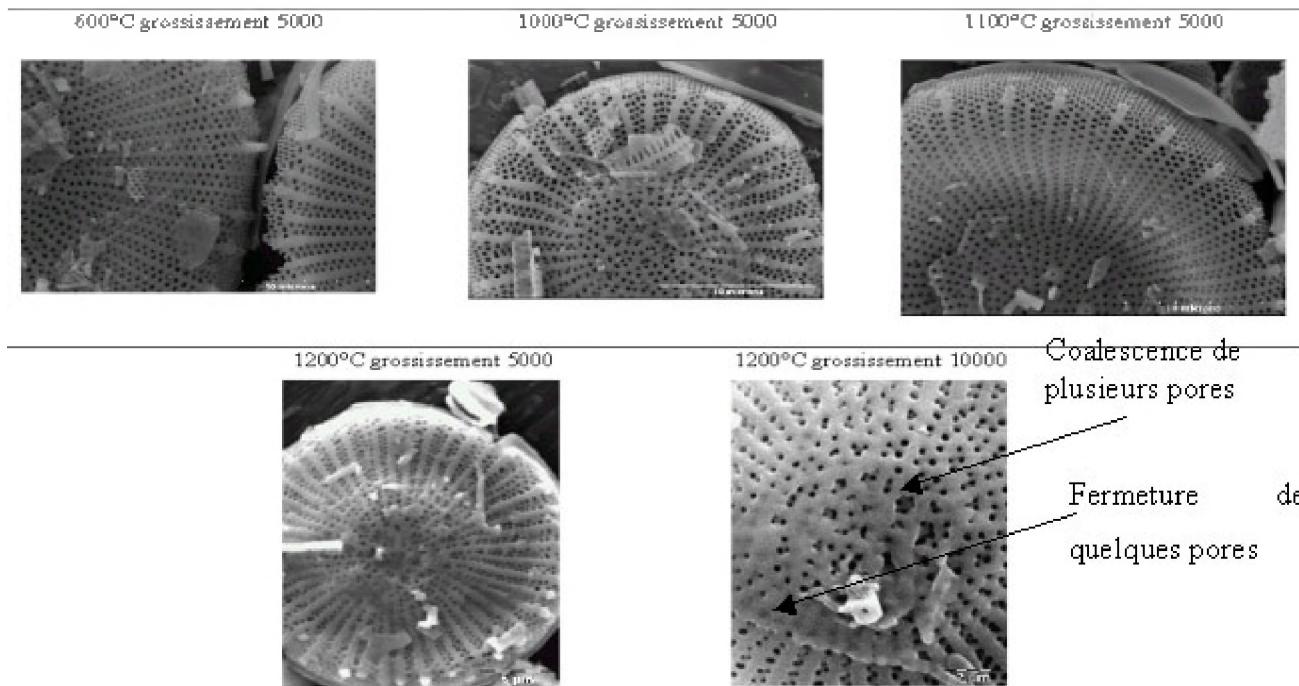
Figure 24 : Variation de la taille moyenne des pores avec la température de frittage



b) Micrographie des échantillons.

C'est en observant les grains frittés au MEB (Figure 25) qu'il a été possible de distinguer les phénomènes qui induisent la diminution de la porosité fermée avec la température. En réalité, sous l'effet de la température, certains petits pores fusionnent à cause de la diffusion superficielle des particules de silice qui tend à minimiser les surfaces solides, pour donner des diamètres plus grands et deviennent dès lors accessibles au liquide d'imbibition. Pendant ce temps, d'autres se ferment sous l'action d'une phase liquide issue probablement des eutectiques des binaires silice-minéralisateurs. Ce qui se traduit par une diminution de la quantité de pores intragranulaires, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 400nm. Ce résultat est en accord avec les conclusions de l'expérience de Elias et al. [Elias et al. , 1987]

Figure 25 : aspect des grains de diatomite à différentes températures de frittage.

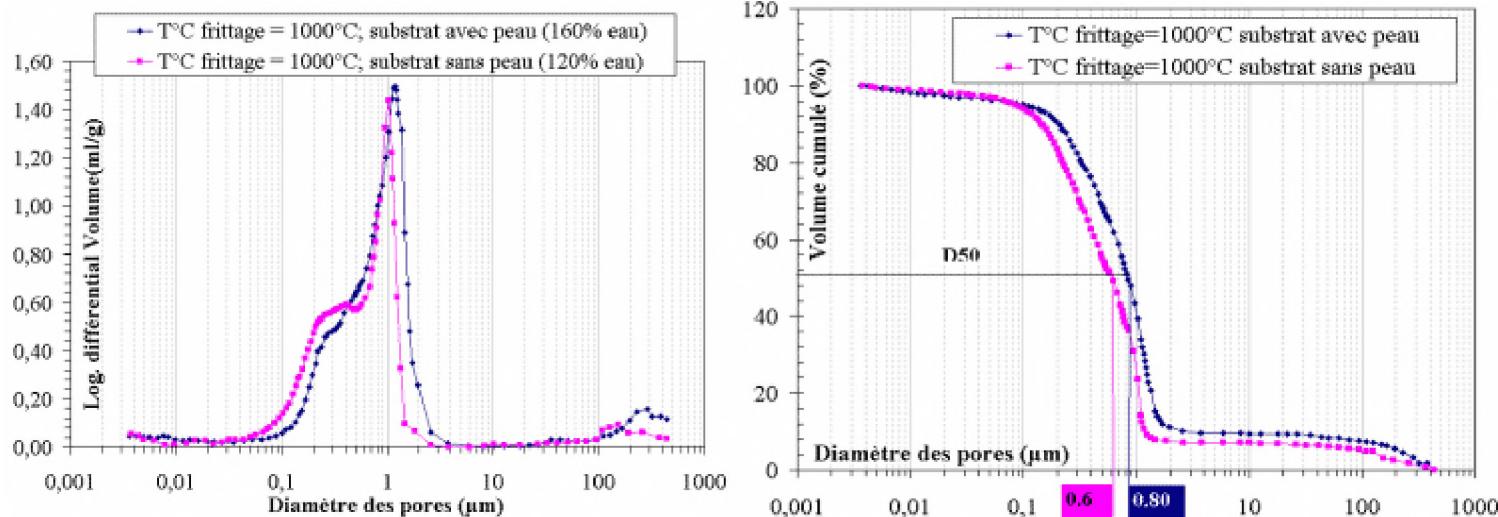


Au vu de ces remarques, la température de frittage qui conduirait à avoir une microstructure favorable à l'isolation thermique est de 1000°C.

VI.1.3 Impact de la formation de la peau sur la porosité et taille des pores

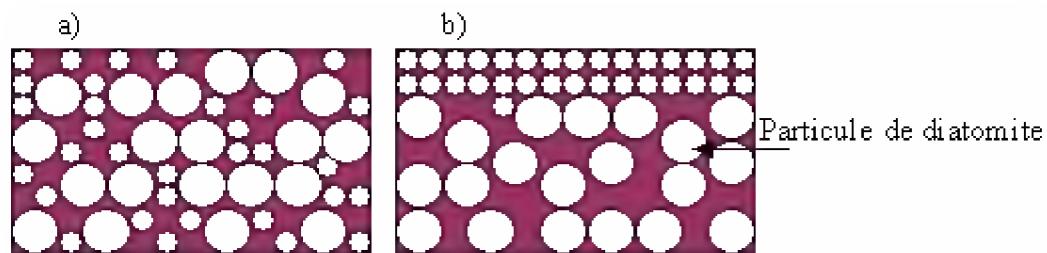
Nous avons montré dans le précédent chapitre qu'une peau superficielle était obtenue avec les barbotines newtoniennes par un mécanisme de flottation des fines particules et que pour les barbotines à comportement rhéologique rhéofluidifiant, le substrat était plus homogène. Les porosités et tailles de pores de ces substrats ont été comparées pour la composition : diatomite +7% PVA/PEG (0,8) (Figure 26).

Figure 26 : distribution des tailles de pores dans les substrats de diatomite avec et sans peau.



Le substrat sans peau est moins poreux que le substrat avec peau (65% contre 71,8 %), le comportement rhéologique affectant la densité à cru [Tari, 1998]. Il présente également des pores plus fins, leur diamètre moyen (D_{50}) étant de 0,6 contre 0,80 μm pour le substrat avec peau. Les pores intragranulaires n'étant pas affectés, cette différence peut s'expliquer par le phénomène d'agglomération. La répartition granulométrique de la poudre de diatomite étant bimodale (figure 5 du chapitre 3), dans le cas du substrat sans peau, les fines particules remplissent les interstices laissées par les grosses, réduisant ainsi la taille des pores intergranulaires. En revanche, dans l'autre cas, il y a ségrégation. Les fines particules en surface se densifient et l'espace entre les grosses devient plus important (Figure 27).

Figure 27 : Illustration du processus d'agglomération: a) dans le substrat sans peau, b) dans le substrat avec peau

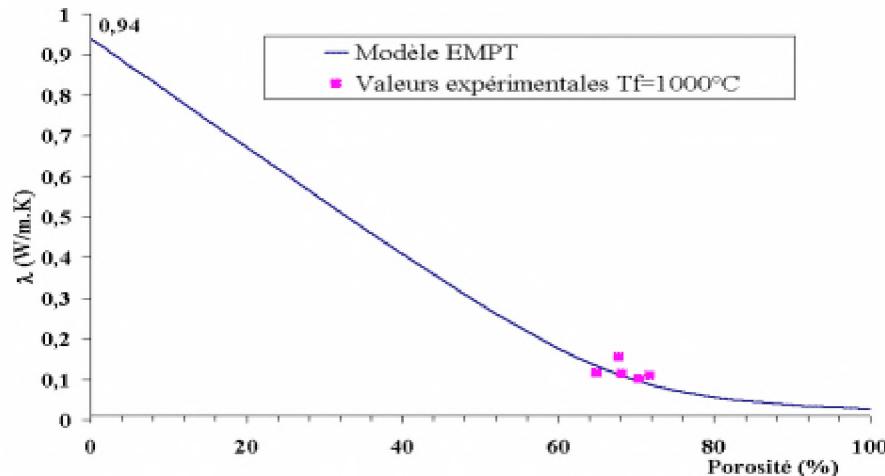


VI.2 Caractérisation thermique des substrats de diatomite.

VI.2.1 Comparaison au modèle EMPT

Les valeurs de conductivités thermiques des échantillons élaborés avec le deuxième lot de diatomite ont été comparés à ceux que prévoient le modèle EMPT (Figure 28).

Figure 28 : Comparaison des valeurs expérimentales à celles du modèle EMPT

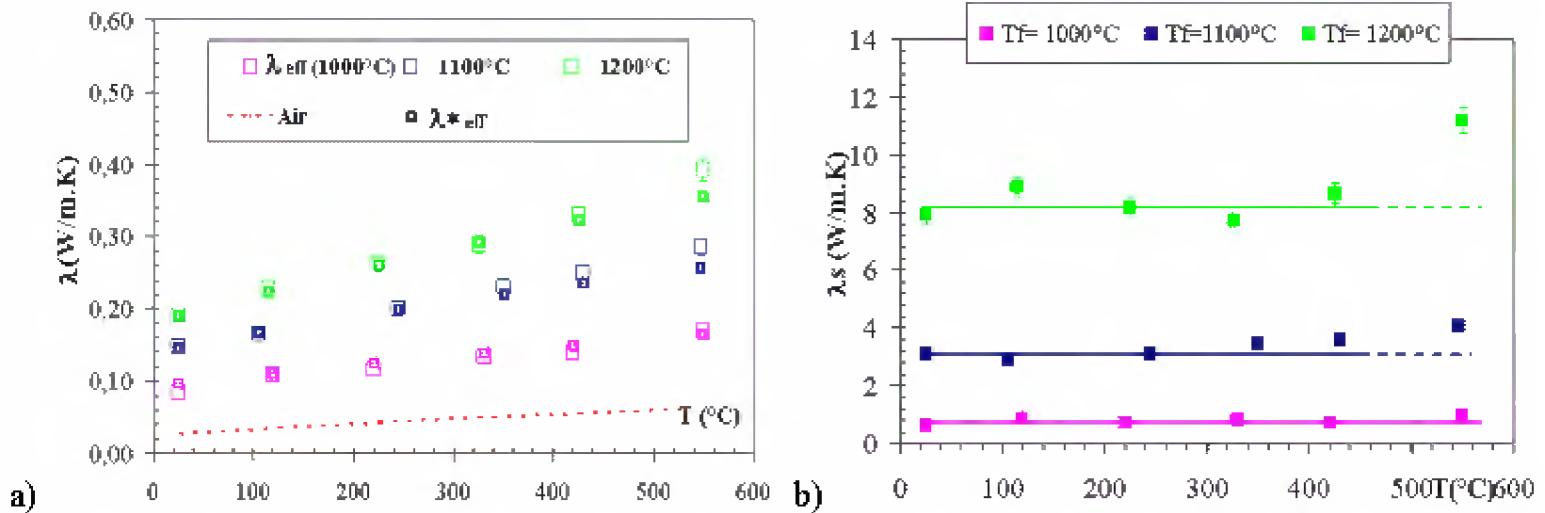


Une valeur de λ_s de 0,94W/m.K permet un accord satisfaisant avec les données expérimentales. Il est utile de remarquer que cette valeur de conductivité thermique pour la phase solide est proche de celle d'un verre.

VI.2.2 Influence de la température de frittage sur la conductivité thermique.

Cette étude a été réalisée avec le premier lot de diatomite. En représentant les variations de λ_s pour les trois températures de frittage (Figure 29.b), deux phénomènes sont observés :

Figure 29 : Variation de la conductivité thermique de la diatomite en fonction de la température : a) pour les échantillons frittés à 1000, 1100, 1200°C ; b) pour la phase solide λ_s



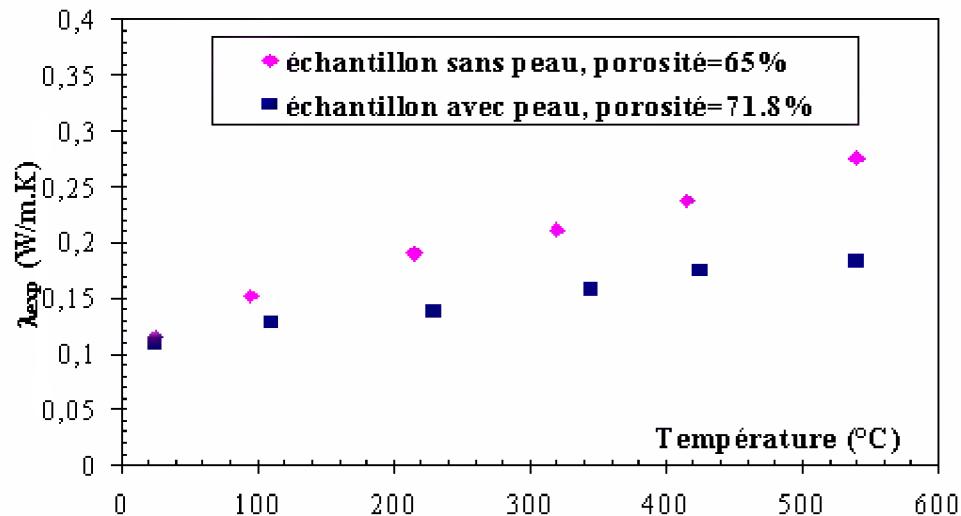
- La conductivité thermique du squelette solide augmente avec la température de frittage. En effet, une évolution microstructurale ou une réorganisation structurale a des influences non négligeables sur le transfert thermique [Eduardo et al., 2000]. A 1000°C, la diatomite est principalement constituée de silice amorphe. En présence d'oxydes minéralisateurs, la cristobalite cristallise à partir de 1100°C, suivi d'une croissance cristalline vers 1200°C (paragraphe II.3.2 du chapitre 3).
- Quelque soit la température de frittage, la variation $\lambda_s=f(\text{Température})$ est constante jusqu'à 450°C. A partir de 550°C, une augmentation est observée dans les échantillons frittés à 1100 et 1200°C, celle-ci étant d'autant plus importante que le matériau est cristallisé. Ce comportement peut s'expliquer par le rayonnement en phase solide qui contribue au transfert thermique, en addition aux vibrations de réseau.

Pour élucider cette deuxième remarque, représentons λ_{eff} (valeurs de λ_{exp} extrapolées à 70% de porosité) et λ^*_{eff} (obtenues en considérant λ_s constant et égale à : $\lambda_s=0,9 \text{ W/m.K}$ pour 1000°C, 3 W/m.K pour 1100°C et 8 W/m.K pour 1200°C) sur un même graphe (Figure 29. b). Nous constatons un accord entre les deux séries de valeurs en dessous de 500°C et une différence à 550°C, indiquant que le rayonnement en phase solide intervient à partir de cette température. Notons également que le substrat le 0,08W/m.K à température=plus isolant est obtenu par un frittage à 1000°C ; λ ambiante.

VI.2.3 Influence de la présence de la peau sur la conductivité thermique: comparaison des deux types de substrat

La Figure 30 montre une représentation graphique de la variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les deux types de substrats réalisés avec le même taux d'organiques, la différence se situant sur la quantité d'eau incorporée dans la barbotine.

Figure 30 : Conductivité thermique en fonction de la température pour chaque type de substrat



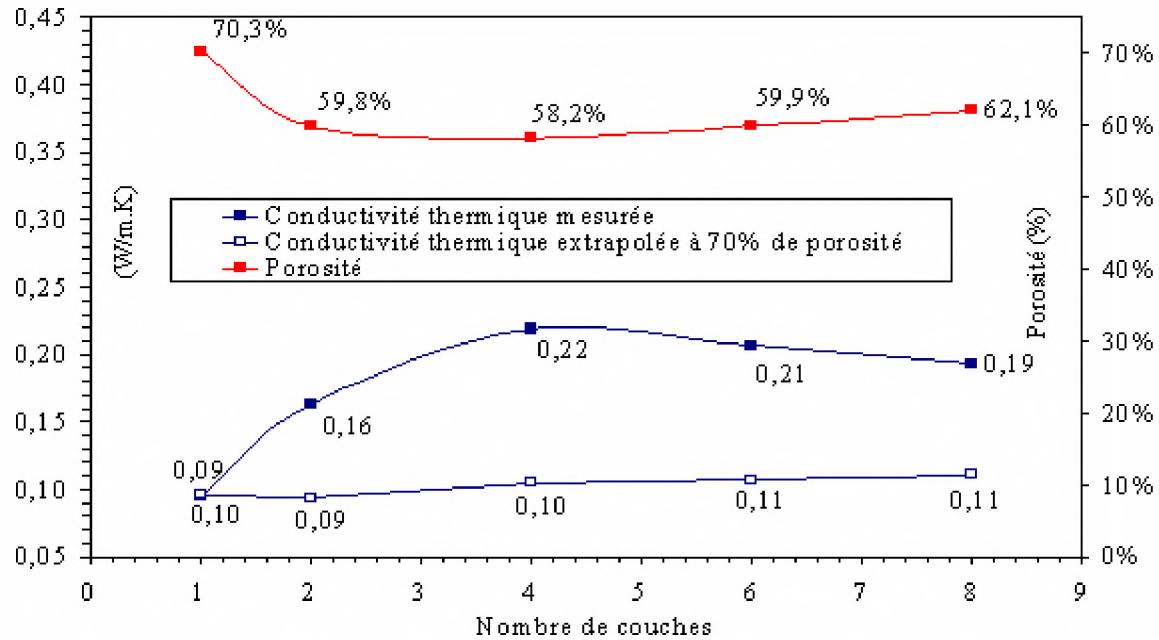
En plus de son avantage technologique, le substrat avec peau présente la caractéristique d'être plus poreux et plus isolant, ce qui est favorable pour le rôle du substrat.

VI.3 Les multicouches de diatomite

VI.3.1 Mesures à température ambiante : conductivité thermique de la multicouche obtenue par thermocompression ; influence des interfaces.

Dans l'objectif d'identifier les effets des interfaces, la variation de la conductivité thermique à température ambiante en fonction du nombre de couches empilées a été mesurée pour les multicouches élaborées par thermocompression (Figure 31). Le flux de chaleur est orienté parallèlement à la direction d'empilement.

Figure 31 : Variation de la conductivité thermique et de la porosité en fonction du nombre de couches empilées.



Les conductivités et les porosités mesurées évoluent de façon antagoniste comme prédit par le modèle EMPT pour les céramiques monolithiques. En revanche, en considérant les valeurs de λ extrapolées à 70% de porosité, nous constatons qu'elles restent constantes quelque soit le nombre de couches empilées, preuve qu'il n'y aurait pas d'effets significatifs des interfaces entre les couches sur la conductivité thermique des matériaux fortement poreux.

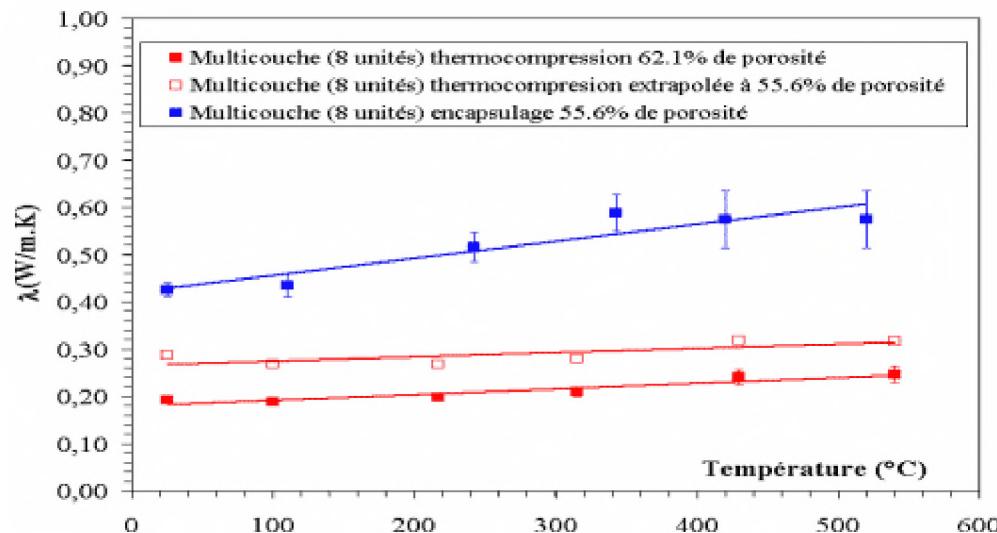
VI.3.2 Mesures à chaud : comparaison des deux types de multicouche

Outre la thermocompression, les multicouches ont été réalisées par encapsulage où il y a intervention d'une phase fusible pour servir de liant entre les couches. Leurs aspects respectifs sont présentés dans la Figure 32 où il est possible de distinguer la couche d'engobe et les zones de décollement. Les conductivités thermiques correspondantes sont comparées (Figure 33).

Figure 32 : Aspect des multicouches élaborées : a) et b) par thermocompression ; c) par encapsulage



Figure 33 : Comparaison des multicouches obtenues par thermocompression et par encapsulage.



Il ressort clairement de cette figure que la présence de l'engobe entraîne une augmentation de la conductivité thermique d'une valeur moyenne de 0,3 à 0,55W/m.K, pour une porosité de 55,6%. Cette augmentation peut être due à sa conductivité intrinsèque qui est très proche de celle d'un verre et qui est plus élevée que celle de la diatomite poreuse prise à part.

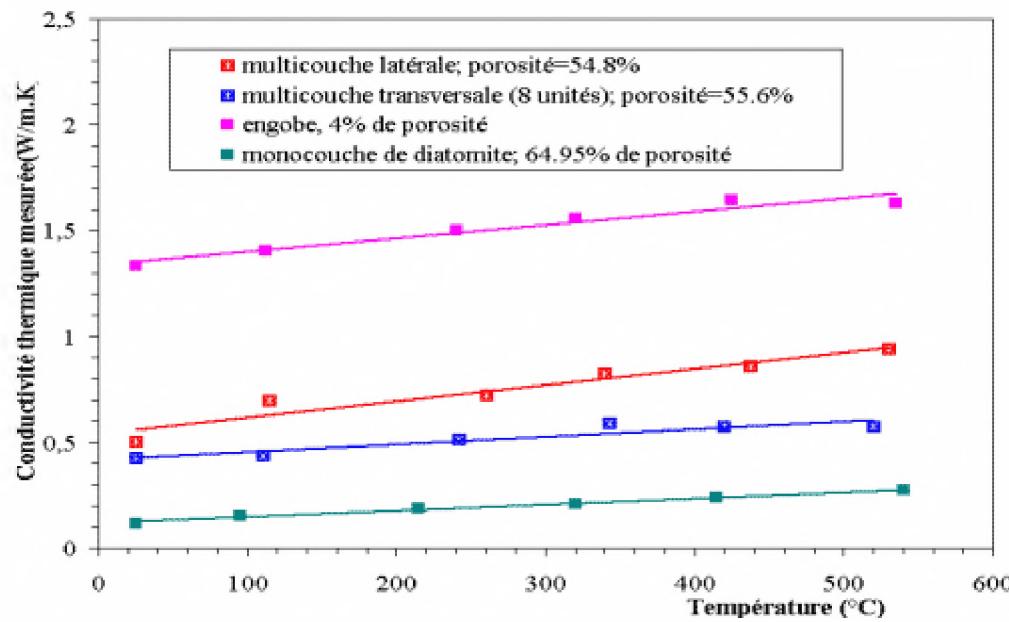
VI.3.3 Multicouche obtenue par encapsulage : Influence de l'anisotropie sur la conductivité thermique

Dans le cas où l'utilisation d'une phase liante est nécessaire pour permettre un accrochage des semi-conducteurs, il est important de connaître la variation de la conductivité thermique en fonction de la température, quelque soit l'orientation du substrat par rapport au flux de chaleur (Figure 34). C'est pourquoi dans ce paragraphe, nous nous proposons de voir l'effet de l'anisotropie microstructurale sur la conductivité thermique. Les résultats sont consignés dans la Figure 35, ainsi que les comportements thermiques des deux éléments constitutifs (monocouche de diatomite et engobe) pris séparément.

Figure 34 : Etude de l'anisotropie : illustration de l'orientation des échantillons par rapport à l'impulsion laser



Figure 35 : Conductivité thermique en fonction de la température : influence de l'anisotropie structurale.



Les porosités des deux multicouches peuvent être considérées équivalentes . Quelle que soit la température de mesure, les valeurs de λ des multicouches sont situées entre celle de l'engobe (qui constitue la borne supérieure) et celle de la monocouche (qui constitue la borne inférieure). D'autre part, l'orientation latérale semble être plus conductrice que l'orientation transversale. Cet échantillon étant en parallèle avec le flux thermique, il n'y a pas d'interfaces pour constituer des résistances thermiques et les lignes de flux peuvent être considérées continues dans chaque phase. En revanche l'orientation latérale présente des joints et des zones de décollement susceptibles de freiner la conduction.

VI.4 Autres caractéristiques

VI.4.1 Résistance mécanique à la flexion

La résistance à la flexion trois points (annexe 4) des substrats à base de diatomite est comprise entre 5 et 10 MPa, celle-ci étant plus élevée quand ils sont engobés, l'engobe exerçant un effet de renfort mécanique. Cette résistance n'est pas très importante, mais est suffisante pour la manipulation des échantillons.

VI.4.2 Caractérisation dilatométrique

Les mesures dilatométriques (annexe 5) ont été effectuées sur une éprouvette parallélépipédique de diatomite élaborée par coulage sur plâtre et frittée à 1000°C. Le coefficient de dilatation entre 200 et 700°C est de $2,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Cette grandeur est importante à connaître pour évaluer l'accord entre le substrat et le semi-conducteur.

Conclusion

Au terme de ces études réalisées sur la diatomite, il est nécessaire de faire une récapitulation :

L'ajout d'organiques augmente la porosité et par conséquent diminue la conductivité thermique du substrat . En gardant le rapport liant /plastifiant égal à 0,8, le matériau est encore plus allégé.

Les substrats présentant une peau superficielle sont plus poreux et plus isolants que les substrats homogènes.

Le taux de porosité intragranulaire de la diatomite diminue avec la température de frittage à cause de la fusion de quelques pores et de l'émergence des phases liquides issues des binaires silices-minéralisateurs qui en ferment d'autres. Une augmentation de λ_s avec la température de frittage, due à la cristallisation de la cristobalite est observée. Ce matériau est plus isolant à 1000°C.

La variation de la conductivité thermique en fonction de la température montre une contribution du rayonnement à partir de 550°C.

L'utilisation d'une engobe comme phase liante entraîne une augmentation de la conduction thermique de la multicouche, d'où la nécessité de l'appliquer en très fines épaisseurs. Suivant l'orientation de la multicouche, le matériau présente une conductivité différente, celle-ci étant plus élevée quand les couches sont parallèles au flux de chaleur.

Références bibliographiques

[Albano, 2004] Maria P. Albano, Liliana B. Garrido "Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates" Article in press Ceram. International, 10p (2004).

[Bucknam et al., 1983] M. A. Bucknam, L. D. Benten, James Makosey, G. R. Angell, L. D. H. Hasselman, "The measurement of the thermal conductivity of refractories by the laser-flash method" Trans. J. Br. Ceram. Soc., 82, pp18-23 (1983).

[Degiovanni, 1977] A. Degiovanni "Diffusivité et méthode flash" Rev. Gén. Therm. Fr., 185, pp420-441 (1977)

[Degiovanni, 1986]. A Degiovanni "Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique pour la méthode « flash »" Rev. Phys. Appl., 21, pp229-237 (1986).

[Eduardo et al., 2000]. Eduardo J. Gonzalez, Grady White, and Lanhua Wei, "Effects of microstructural evolution on the thermal conductivity of α - Al_2O_3 prepared from nano-size γ - Al_2O_3 Powder" J. Mater. Res., 15, (3), pp744-750 (2000).

[Elias et al., 1987] Ellias L. Calacal, O.J. Whittemore (1987). "The sintering of diatomite" Am. Ceram. Soc. Bull., 66, (5), pp790-793 (1987).

[Fayette, 2001] Sylvain Fayette "Conduction dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains", Thèse soutenue en 2001, N° d'ordre 6-2001, Limoges.

[Goldsmith, 1961] Alexander Goldsmith, Thomas E. Waterman, Harry J. Hirscbborn, "Handbook of thermophysical properties of solid material" revised edition, Vol. III: ceramics, the Macmillan company pp891-896 (1961).

[Grandjean, 2002] Sylvie Grandjean "Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains", Thèse soutenue en 2002, N° d'ordre 43-2002, Limoges, pp79-114.

[Hasselman et al., 1994] D.P.H. Hasselman, Kimberly Y. Donaldson, Jeng Liu, Ludwig J. Gauckler and P. Darell Ownby "Thermal Conductivity of a Particulate-Diamond-R+einforced Cordierite Matrix Composite" J. Am. Ceram. Soc., 77, (7), pp1757-1760 (1994).

[Hasselman et al., 1989] D.P.H. Hasselman, Gregory A. Merkel “*Specimen size effect of the thermal diffusivity/conductivity of Aluminium nitride*” J. Am; Ceram. Soc., 72, (6), pp967-971(1989).

[Hemanshu et al., 1990]. Hemanshu Bhatt, Kimberly Y. Donaldson, D.P.H. Hasselman, R.T. Bhatt. “*Role of the interfacial thermal barrier in the effective thermal diffusivity/conductivity of SIC-Fiber-reinforced reaction-Bonded silicon nitrid*” J. Am. Ceram. Soc., 73, (2),pp312-16 (1990).

[Hladik, 1990] J. Hladik, "Métrologie des propriétés tectonophysiques des matériaux" édition Masson, pp123-221 (1990).

[Kristoffersson, 1997] Annika Kristoffersson, Elis Carlström . “*Tape casting of alumina in water with an acrylic latex binder*” J. of the Eur. Ceram. Soc., 17, pp289-297, (1997).

[Mokthari, 1995] A. Mokhtari, "Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouche", Thèse soutenue en 1995, N° d'ordre 8-1995, Limoges, pp96-112.

[Parker, 1961] W. J. Parker, “*Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*” J. of Appl. Phys., 32, pp1679-1684 (1961).

[Tari, 1998] G. Tari, J. M. F. Ferreira, “*Influence of solid loading on drying-shrinkage behavior of slip cast bodies*”, J. of Eur. Ceram. Soc. 18, pp487-493 (1998).

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'élaborer par coulage en bande, un substrat diélectrique et isolant thermique devant servir comme support d'éléments thermogénérateurs, pour la réalisation d'une pile multicouche.

Des considérations thermiques indiquent que la conduction est élevée dans les matériaux cristallisés à forte compacité, que l'absence d'une organisation structurale et la présence des inclusions gazeuses sont favorables à l'isolation. Deux matières premières ont constitué la base de ce travail :

- une argile nommée TSM ayant comme minéraux de base la kaolinite , la montmorillonite, le quartz et un mica, mais présentant la caractéristique d'une structure désordonnée quand elle est traitée à 800°C.
- Un matériau amorphe présentant des pores intragranulaires et une nature siliceuse ; la diatomite.

Ces deux matériaux, en présence d'additifs organiques, forment des barbotines de coulage. Le taux de défloculant choisi n'est pas celui qui donne à la barbotine une viscosité minimale, parce qu'il entraîne un réarrangement compact des particules. Le rapport volumique liant/ plastifiant a une incidence sur l'attraction des particules et la compacité du substrat. Plus il est faible, plus le matériau est poreux. Le comportement rhéologique de la barbotine influence le coulage et les caractéristiques finales du substrat.

La nécessité d'un comportement rhéofluidifiant est sans conteste pour la réalisation par coulage en bande, des substrats ayant une épaisseur régulière. Par le cisaillement du sabot, la barbotine devient fluide et sa structure se fige au repos pour éviter le débordement et l'étalement de la suspension. Néanmoins, au cours de nos études sur la diatomite, les barbotines newtoniennes se sont avérées intéressantes. En effet, elles permettent la présence d'une fine peau dense sur le substrat, utile pour éviter les problèmes de diffusion lors du dépôt des semi-conducteurs. Cette peau est formée par les matériaux argileux présents dans la diatomite, qui flottent à cause de la tension superficielle du liquide composant la barbotine et de la présence d'une grande quantité d'eau.

Les conductivités thermiques des substrats élaborés ont été caractérisées à température ambiante et aux températures inférieures à 600°C.

Dans le cas de l'argile TSM, des composites TSM+zircon et TSM+ silice pyrogénique ont été élaborés pour évaluer les incidences de ces matériaux sur la conduction. Il ressort de cette étude qu'ils entraînent une diminution de la conductivité de l'argile, le zircon étant plus favorable aux températures élevées. En réalité, à température de frittage identique (=800°C) et à porosités identiques, le zircon est plus isolant que l'argile, mais il manque de cohésion. L'intérêt d'élaborer ce composite est de combiner la nature colloïdale de l'argile à la faible conductivité thermique du zircon.

Dans le cas de la diatomite, l'ajout de l'argile n'a pas révélé un intérêt spécifique. Les substrats ont une bonne tenue mécanique et la température de frittage de 1000°C est favorable pour l'obtention des faibles valeurs de λ . A 1100 et 1200°C, il y a cristallisation de la cristobalite et contribution du rayonnement à 550°C, ce qui entraîne une plus forte conduction. Le substrat à peau est plus poreux et plus isolant, ce qui fait de lui, malgré le problème d'irrégularité d'épaisseur, une solution aux exigences du substrat définies dans ce projet. En revanche, le substrat sans peau est homogène et perméable à tout dépôt.

La réalisation des multicouches a été faite suivant deux techniques : la thermo-compression et l'encapsulage qui nécessite l'intervention d'une phase fusible pour servir de liant entre les couches de substrat. Dans ce dernier cas, les échantillons sont anisotropes et la conductivité varie suivant leurs orientations par rapport au flux thermique. D'autre part, la phase liante dégrade les caractéristiques d'isolation recherchées.

En dernière analyse, les objectifs du substrat évoqués au début de cette étude peuvent être atteints suivant les conditions d'élaboration qui déterminent les caractéristiques microstructurales.

Annexes

Annexe 1 : Masse volumique apparente et porosité

Les porosités des différents échantillons élaborés ont été mesurées par la méthode de la pesée hydrostatique qui donne également la valeur de la masse volumique apparente. Il s'agit de faire trois mesures de masse. D'abord celle de l'échantillon sec (m_1), ensuite celle de l'échantillon immergé dans le liquide d'imbibition choisi (généralement l'eau) (m_2) et après immersion, l'échantillon est essuyé et pesé. La masse (m_3) de l'échantillon imbibé d'eau est alors obtenue. La masse volumique apparente (ρ_a) est donnée par la relation :

$$\rho_a = \frac{m_1 \rho_0}{m_3 - m_2} \quad \text{Eq 1}$$

où ρ_0 = masse volumique du liquide à la température de mesure.

Cette grandeur est très importante dans ce travail au vu de son utilité dans l'estimation ou le calcul de la conductivité thermique des substrats.

A partir de la masse volumique apparente, la compacité (C) et le taux de porosité sont déduits, connaissant la valeur de la densité réelle (ρ_r) qui est mesurée au pycnomètre à hélium.

- Compacité :

$$C = \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Eq 2}$$

- Porosité totale : donne la fraction totale des pores

$$P_T = 1 - C \quad \text{Eq 3}$$

- Porosité ouverte : donne la fraction de pores accessible par le liquide d'imbibition.

$$P_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{Eq 4}$$

- **Porosité fermée** : donne la fraction de pores non imbibés par le liquide.

$$\mathbb{P}_f = \mathbb{P}_T - \mathbb{P}_o \quad \text{Eq 5}$$

Annexe 2 : Porosimétrie

Les dimensions ou tailles des pores des substrats élaborés et leur répartition ont été déterminés par porosimétrie à mercure dont le principe est basé sur le fait que la pression nécessaire pour faire pénétrer le mercure dans les pores est inversement proportionnelle au rayon de ces pores.

$$\frac{\mathbb{P}_h}{r} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad \text{Eq 6}$$

où θ = angle de raccordement du mercure (140°), σ = tension superficielle du mercure (485.10^3 N/m) et r = rayon du pore.

Annexe 3 : Tension superficielle

Les tensions superficielles des liquides composant les barbotines ont été mesurées par la méthode du stalagmomètre qui consiste à faire écouler un liquide de masse volumique ρ à travers un tube fin et à compter le nombre de gouttes N s'écoulant pour un volume donné. Le stalagmomètre est étalonné avec de l'eau pure à 20°C de masse volumique ρ_0 et de tension superficielle $\phi_0 = 73 \text{ mN.m}^{-1}$. La tension superficielle du liquide est donnée par la relation :

$$\phi = \phi_0 \frac{\rho}{\rho_0} \frac{N_0}{N} \quad \text{Eq 7}$$

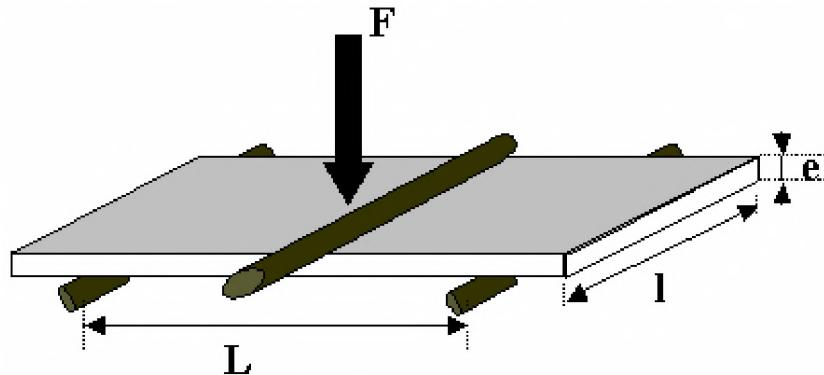
annexe 4 : Flexion trois points

C'est un test de la résistance mécanique qui permet de solliciter en flexion une éprouvette reposant sur deux appuis en appliquant une charge à équidistance des appuis (Figure 1). Les échantillons de substrats étant de très faibles épaisseurs, il faudrait des capteurs très sensibles pour pouvoir enregistrer la charge à la rupture. Ne disposant pas de l'appareillage requis, le dispositif expérimental de la figure a été conçu dans le but d'avoir un ordre de grandeur de la résistance mécanique des substrats. La contrainte à la rupture σ_r est calculée par la formule :

$$\sigma_r (\text{MPa}) = \frac{3FL}{2le^2} \quad \text{Eq 8}$$

avec F = Charge (N), L = distance entre les appuis (mm), e = épaisseur du substrat (mm) l = largeur de l'éprouvette (mm)

Figure 1 : Dispositif expérimental de la mesure de la résistance à la flexion trois points.



Annexe 5 : Dilatométrie

Le coefficient de dilation thermique α est défini comme le rapport de l'élargissement d'un barreau isotrope ($\Delta L/L_0$) à l'accroissement de la température (ΔT).

$$\alpha = \frac{\Delta L_1}{L_0 \Delta T} \text{ Eq 9}$$

Il est donné pour un domaine de température limité. Il a été déterminé graphiquement en considérant la pente de la courbe $\Delta L/L_0 = f(T)$ obtenue par un dilatomètre.