



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE



# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité: Chimie

Présentée par :

**MAXIME LETELLIER**

---

## **Optimisation de mousses de carbone dérivées de tannin par l'étude et la modélisation de leurs propriétés physiques**

---

Thèse soutenue publiquement le 8 décembre 2015 à Epinal devant le jury composé de :

M. Gérard VIGNOLES	Professeur, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), Université de Bordeaux 1	Rapporteur
M. Alberto ORTONA	Professeur, Hybrid Materials Laboratory, The iCIMS Research Institute, University of Applied Sciences (SUPSI), Suisse	Rapporteur
Mme Sylvie BONNAMY	Directrice de Recherches au CNRS, ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures), Université d'Orléans	Examinatrice
Mme Anniina SALONEN	Maître de Conférences, Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud	Examinatrice
M. Alain CELZARD	Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme Vanessa FIERRO	Directrice de Recherches au CNRS, Institut Jean Lamour	Co-directrice de thèse

*Institut Jean Lamour – UMR 7198- Département N2EV – Equipe 402  
ENSTIB - CS 60036- 88026 EPINAL Cedex  
Université de Lorraine – Pôle M4 - Collegium Sciences et Technologie*



---

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury de ma soutenance de thèse :

Les rapporteurs M. Gerard Vignoles, professeur au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) de Bordeaux, et M. Alberto Ortona, professeur à l'Hybrid Materials Laboratory et l'iCIMSI Research Institute de Manno en Suisse, qui ont passés beaucoup de temps à relire ce mémoire, à proposer d'autres explications ou pistes de recherche et qui ont portés un grand intérêt à ce travail.

La présidente du Jury Mme Sylvie Bonnamy, Directrice de Recherches au CNRS à l'ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures), et l'examinatrice Mme Anniina Salonen, maître de conférences au Laboratoire de Physique des Solides de l'université Paris Sud, qui sont venues apporter leurs domaines d'expertises pour enrichir les discussions.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse M. Alain Celzard qui m'a fait confiance en me permettant de réaliser ce beau projet de recherche qu'il avait réfléchi depuis de nombreuses années et qui lui tenait à cœur. Il a de plus su me laisser l'autonomie nécessaire à ce type de travail tout en étant présent pour me guider, et me permettre de terminer dans les temps. J'exprime aussi tout mes remerciements à Mme Vanessa Fierro, ma co-directrice de thèse, qui m'a aussi accordée toute son attention et son précieux savoir durant ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidées dans mon travail de recherche. Celles qui m'ont accueillies au sein d'autres laboratoires et qui m'ont permises de développer des connaissances dans d'autres domaines : M. Hani Naguib et Mlle Shahrzad Ghaffari de l'université de Toronto (Canada), M. Jan Macutkevici de l'université de Vilnius (Lituanie) et M. Dzmitry Bychanok de l'université d'état de Minsk (Biélorussie). M. Olivier Ferry et M. Cedric Laurent de l'université de Lorraine pour leurs conseils en microtomographie RX. M. Mourad Khelifa pour son aide dans la réalisation des essais mécaniques.

Un grand merci à Clara Delgado Sanchez qui a passée d'inombrables heures à tester les propriétés mécaniques et thermiques de mes échantillons. Un si grand nombre de matériaux n'auraient pu être testé sans son aide précieuse. Mais outre son travail je la remercie surtout pour les bons moments passés ensemble, pour son soutien et sa bonne humeur quasi-permanente. Je dois remercier aussi Andrzej Szczurek qui a été une pièce maitresse du laboratoire durant toute ma thèse en contribuant à toutes sortes de tâches, en apportant ses connaissances et son savoir faire de nombreuses fois mais aussi pour son humour et ses discussions. Je continue avec Philippe Gadonneix qui a toujours été là pour m'aider au sein du laboratoire. Je remercie aussi toutes les personnes de l'atelier de l'ENSTIB qui m'ont aidées à de multiples reprises. J'ai cotoyé un grand nombre de collègues durant ces trois ans et une partie sont devenus des amis. Je les remercie tous mais je remercie particulièrement (sans ordre de préférence) : Paola, Prasanta, Gisele, Flavia, Luda, Angela,



Marie-Christine, Fran, Antonio, Clément, Cécilia,... J'en oublie certainement à cet instant et je m'en excuse. Je remercie aussi tous ceux qui ont participé à me faire découvrir et apprécier le monde de la recherche dans mes divers travaux et stages effectués avant ma thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes amis et colocataires, Benoît, Quentin et Seb, qui ont partagé mon quotidien durant ces trois années. Cela n'a pas toujours été facile, je les remercie pour m'avoir supporté (dans tous les sens du terme) et pour tous les moments passés (et futurs) ensemble. Je leurs souhaite par la même occasion du courage et une bonne réussite (dont je ne doute pas) pour leurs thèses. Je n'oublie pas non plus mes anciens colocataires Arnaud et Emilien et bien sûr la super colocataire à temps partiel, Pepette.

Je remercie tous les amis de l'ESB, ceux de Canopé qui m'ont fait rêver durant les durs moments, mais aussi ceux de Taiwan qui se reconnaîtront. J'ai beaucoup de noms qui viennent à l'esprit pour tous les amis d'enfance comme Harry avec qui on a pu partager cette fin de thèse ensemble mais aussi tous les amis de prépa que je n'ai que trop peu vu durant ces quelques années. Je ne cite pas de nom car il y en a trop, je ne veux pas faire de liste, mais je pense à vous tous.

Je finis ces remerciements par toute ma famille et notamment mes parents, mon frère et ma sœur, qui m'ont toujours soutenu et permis d'arriver jusqu'ici.

---

# INTRODUCTION

Les mousses sont des matériaux actuellement très répandus à travers le monde. Des mousses liquides aux mousses rigides de haute technologie en céramique ou en carbone, en passant par les innombrables mousses polymères, leurs diversités de formes, de compositions et donc d'applications sont très larges. De par leur nature poreuse, les mousses offrent souvent un bon compromis entre légèreté et performance, d'où leur utilisation accrue dans le secteur des transports. Au-delà de la légèreté, les mousses peuvent être optimisées selon le domaine d'application, pour obtenir par exemple de bons isolants thermiques ou acoustiques, ou encore des amortisseurs d'impact. D'autres domaines sont actuellement en pleine expansion, tels que les isolants à haute température et le blindage électromagnétique, les supports de catalyseur ou les électrodes. Ces applications de pointe se multiplient d'une part de par les grands progrès dans les méthodes de préparation et de caractérisation de ces matériaux, et d'autre part de par l'émergence de nouveaux matériaux fonctionnels tels que les mousses céramiques et carbonées.

Cette thèse s'inscrit dans cette évolution, en consistant à préparer des matériaux alvéolaires modèles, des mousses de carbone vitreux réticulées ou cellulaires, pour étudier et modéliser leurs propriétés physiques. Ces modélisations permettront de corrélérer les propriétés structurales des mousses à leurs propriétés physiques. Ainsi, ces mousses pourront être optimisées selon le domaine d'application visé: énergie, environnement, construction ou encore transport par exemple.

Les mousses de carbone préparées dans cette thèse ont été obtenues après pyrolyse sous azote de mousses rigides principalement à base de tannins et d'alcool furfurylique, les premiers étant extraits d'écorces d'arbres, le second étant issu de déchets agricoles. Ce type de composition n'est pas nouveau au sein du laboratoire (les mousses dérivées étant produites depuis 2009), mais a permis pour la première fois le développement d'une grande variété de structures très difficilement réalisables avec d'autres procédés ou formulations. Elle conjugue de plus l'obtention de matériaux de haute technologie aux propriétés contrôlées à l'utilisation de produits naturels non issus de la pétrochimie et ayant de surcroît un coût de production relativement faible. L'optimisation de ces matériaux de grand potentiel est donc, *in fine*, un objectif majeur de cette thèse.

Ce travail a des aspects appliqués évidents, en participant à l'optimisation de matériaux préparés à l'échelle du laboratoire et dont la plupart sont totalement nouveaux, en vue d'un transfert technologique industriel, mais a aussi des aspects très fondamentaux. En effet, on parle ici de matériaux modèles car l'objectif est de créer des mousses aux propriétés contrôlées. Ainsi, idéalement, ces matériaux devraient permettre d'étudier l'influence précise de chacun de leurs paramètres structuraux sur les propriétés physiques, puis soit de valider des modèles existants, soit d'en proposer des versions plus raffinées, soit de constater de nouveaux phénomènes.

Ce type d'étude a déjà été partiellement tenté par le passé, mais la création de matériaux modèles où l'on a la possibilité de faire varier tous les paramètres de manière

indépendante n'a pu être concrètement réalisée à partir des mousses rigides commerciales actuelles. En effet, il est extrêmement difficile d'effectuer ceci avec des mousses polymères, céramiques ou métalliques tout en ayant des gammes de variabilités de ces paramètres assez grandes et en conservant la même composition chimique. Les mousses de carbone existantes sont elles aussi difficilement exploitables dans ce but, car leurs procédés de fabrication limitent cette variabilité. Ici, des mousses organiques de natures différentes ont été utilisées comme précurseurs pour obtenir des mousses de carbones de même composition mais avec des structures différentes.

## Déroulement de l'étude

Cette thèse est divisée en 3 parties distinctes :

La première partie est un état de l'art des différentes méthodes et domaines abordés dans cette thèse. Elle débute avec une présentation générale des mousses, principalement focalisée sur les mousses de carbone (en particulier de carbone vitreux). Il s'ensuit une description des travaux, effectués en grande partie au sein du laboratoire, sur les mousses de tannins et leurs dérivés carbonés. Leur synthèse et les notions nécessaires portant sur les tannins, l'alcool furfurylique, jusqu'à la carbonisation en passant par les effets des tensioactifs, y sont développées.

La seconde partie traite de la formulation et de la caractérisation structurale de ces matériaux modèles : les mousses de carbone cellulaires issues de tannins et les mousses de carbone réticulées fabriquées par réplique de mousses polymères. Pour pallier à la difficulté de pouvoir reproduire des mousses ayant très exactement les caractéristiques souhaitées en termes de densité et de taille de cellules, par exemple, la structure étant très sensible à de nombreux paramètres expérimentaux (température, vitesse d'agitation, nature des moules, etc.), des séries d'échantillons ont été réalisées sur la base de familles de formulations. Pour la plupart des propriétés, il a ainsi été plus aisé de modéliser le comportement de chaque série puis de les comparer entre elles. Leurs caractérisations structurales ont été décrites au travers des expérimentations suivantes : analyse élémentaire, thermogravimétrie, calorimétrie différentielle à balayage, spectroscopie Raman, mesures de densité, microscopie électronique, microtomographie aux RX. La fin de cette partie est complétée par une étude sur la tortuosité, paramètre de structure décrivant la complexité du milieu poreux, et son utilisation dans les différents domaines de la physique des milieux poreux.

La troisième et dernière partie aborde la caractérisation physique des matériaux sous la forme de quatre sous-chapitres portant sur les analyses mécaniques, acoustiques, thermiques, et électromagnétiques. Les différentes méthodes, résultats et modélisations sont traités dans chaque sous-partie. La caractérisation mécanique a été réalisée en compression quasi-statique en menant une étude comparée avec et sans plaques collées sur les surfaces des échantillons. Les tests acoustiques ont été réalisés avec un tube d'impédance à deux microphones et sont accompagnés de mesures de résistivité à l'air. Des mesures de conductivité thermique ont été effectuées par une méthode sans contact (laser flash), couplées à des mesures de dilatation thermique et de capacité calorifique. Ces valeurs ont

ensuite été comparées aux mesures obtenues par une méthode par contact (Hot Disk). Les mesures électromagnétiques ont été effectuées dans une large gamme de fréquences, de 20Hz jusqu'aux térahertz et infrarouge lointain à l'aide de ponts de mesure RLC, de guides d'ondes et de spectromètre térahertz (THz-TDS) et infrarouge. Hormis l'analyse thermique, ces travaux ont été réalisés en collaboration avec d'autres équipes. Une partie des tests en compression et des mesures par Hot Disk ont aussi été conduits avec l'aide d'une stagiaire de Master recrutée pour l'occasion par le laboratoire. A ces quelques exceptions près, le reste des mesures et des traitements de données ont été réalisées par l'auteur de ce mémoire.

La thèse est construite sur la base de trois chapitres :

### **CHAPITRE I - ETAT DE L'ART**

I/	Présentation des mousses.....	6
II/	Propriétés physiques des mousses.....	36
II/A.	Propriétés mécaniques.....	36
II/B.	Propriétés acoustiques.....	51
II/C.	Propriétés thermiques.....	64
II/D.	Propriétés électromagnétiques.....	77

### **CHAPITRE II - PREPARATION ET CARACTERISATION DES MOUSSES**

I/	Contexte et objectifs.....	104
II/	Préparation des mousses de carbone.....	105
III/	Caractérisation structurale.....	124
IV/	Conclusions sur la préparation et la caractérisation des mousses.....	162

### **CHAPITRE III - PROPRIETES PHYSIQUES**

I/	Caractérisation mécanique des mousses.....	172
II/	Caractérisation acoustique des mousses.....	202
III/	Caractérisation thermique des mousses.....	230
IV/	Caractérisation électromagnétiques des mousses.....	271

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	305
----------------------------	-----

---

# CHAPITRE I - ETAT DE L'ART

## Table des matières

I/	Présentation des mousses.....	6
I/A.	Généralités.....	6
I/A.1.	Description des matériaux cellulaires.....	6
I/A.2.	Types, propriétés et applications des mousses .....	9
I/A.3.	Les mousses de carbone.....	12
I/A.3.a.	Le carbone – généralités.....	12
I/A.3.b.	Types de mousses de carbone.....	14
I/A.3.c.	Applications des mousses de carbone .....	18
I/B.	Mousses de tannins organiques et carbonées.....	21
I/B.1.	Des composants naturels.....	21
I/B.1.a.	Les tannins.....	21
I/B.1.b.	L'alcool furfurylique .....	24
I/B.2.	Les mousses de tannins : du polymère au carbone .....	26
I/B.2.a.	Mousse de tannin : la formulation « standard ».....	26
I/B.2.b.	Description du processus de carbonisation .....	28
I/B.2.c.	Caractéristiques des mousses polymères et carbonées .....	29
I/B.3.	Modification de la structure des mousses de tannins – évolution des formulations.....	31
II/	Propriétés physiques des mousses.....	36
II/A.	Propriétés mécaniques.....	36
II/A.1.	Les différents comportements en compression.....	36
II/A.2.	Le modèle de Gibson et Ashby.....	38
II/A.2.a.	Domaine élastique linéaire.....	39
II/A.2.b.	Domaine non linéaire – plateau de compression.....	41
II/A.2.c.	La densification des mousses.....	43
II/A.3.	Autres modèles et approches.....	44
II/A.3.a.	Modifications du modèle de Gibson et Ashby .....	44
II/A.3.b.	Modèles liés à la percolation.....	45
II/A.3.c.	Absorption d'énergie et résistance à l'impact .....	45

II/A.4.	Influence des paramètres structuraux et expérimentaux .....	47
II/A.4.a.	Influence de la taille des cellules .....	47
II/A.4.b.	Effets des paramètres expérimentaux.....	49
II/B.	Propriétés acoustiques .....	51
II/B.1.	Introduction : l’utilisation des mousses en acoustique .....	51
II/B.2.	L’absorption acoustique dans les milieux poreux .....	52
II/B.3.	Des propriétés macroscopiques à la microstructure .....	54
II/B.3.a.	L’évolution des théories.....	54
II/B.3.b.	Principaux paramètres macroscopiques utilisés .....	56
II/B.3.c.	Méthodologies et techniques expérimentales.....	57
II/B.3.d.	Les méthodes empiriques.....	59
II/B.3.e.	Influence des paramètres structuraux sur le comportement acoustique....	60
II/C.	Propriétés thermiques.....	64
II/C.1.	Généralités .....	64
II/C.2.	Conductivité thermique et mécanismes .....	65
II/C.2.a.	Bases théoriques.....	65
II/C.2.b.	Conductivité liée à la conduction.....	66
II/C.2.c.	Conductivité liée au rayonnement.....	67
II/C.2.d.	Bilan sur l’influence de la structure .....	69
II/C.3.	Propriétés thermiques des mousses de carbone .....	71
II/D.	Propriétés électromagnétiques .....	77
II/D.1.	Généralités .....	77
II/D.1.a.	Contexte et domaines fréquentiels.....	77
II/D.1.b.	Théories et paramètres électromagnétiques .....	78
II/D.2.	Le blindage électromagnétique .....	81
II/D.2.a.	Description des mécanismes.....	81
II/D.2.b.	Caractérisations des matériaux pour le blindage EM .....	84
	Bibliographie .....	89

## I/ PRESENTATION DES MOUSSES

### I/A. Généralités

#### I/A.1. Description des matériaux cellulaires

Il existe de très nombreux matériaux poreux de natures et de finalités très différentes, des matériaux fibreux aux matériaux granulaires en passant par une multitude de matériaux monolithiques, cellulaires ou non. Bien que certains des résultats exposés ici puissent être appliqués à un plus large panel de matériaux, les matériaux cellulaires sont le sujet de la présente étude et seront donc exclusivement traités ici.

Les matériaux cellulaires qui sont constitués d'un réseau interconnecté de brins, ou poutres, et de plaques représentant respectivement les arêtes et les faces des cellules, sont parmi les plus répandus au niveau industriel. Du point de vue structural, on peut facilement différencier deux types de matériaux cellulaires (Figure 1, [1]), ayant :

- Soit une structure en nid d'abeilles, qui est un pavage bidimensionnel de l'espace sous forme d'un empilement compact de cellules de forme hexagonale. La structure en nid d'abeilles est un cas particulier et ne sera pas traitée par la suite.
- Soit une structure plus générale et commune connue sous la dénomination « mousse », qui est une structure tridimensionnelle où l'espace est pavé de cellules polyédriques ayant des orientations plus ou moins aléatoires selon la méthode de production.

Une importante distinction peut être faite sur la base de l'inter-connectivité des cellules : les cellules peuvent être complètement ouvertes ou fermées. Il y a bien sûr une multitude d'états intermédiaires (cellules plus ou moins incomplètement ouvertes à parois perforées), mais ce sont les dénominations les plus courantes car elles correspondent à deux types bien distincts de mousses ayant des propriétés et des applications différentes. L'appellation mousse réticulée est couramment utilisée pour décrire une mousse complètement ouverte. Celle-ci est généralement obtenue à partir d'une mousse cellulaire au travers d'un procédé consistant à supprimer les parois cellulaires (par combustion ou attaque chimique) tout en conservant la structure formée par les brins.

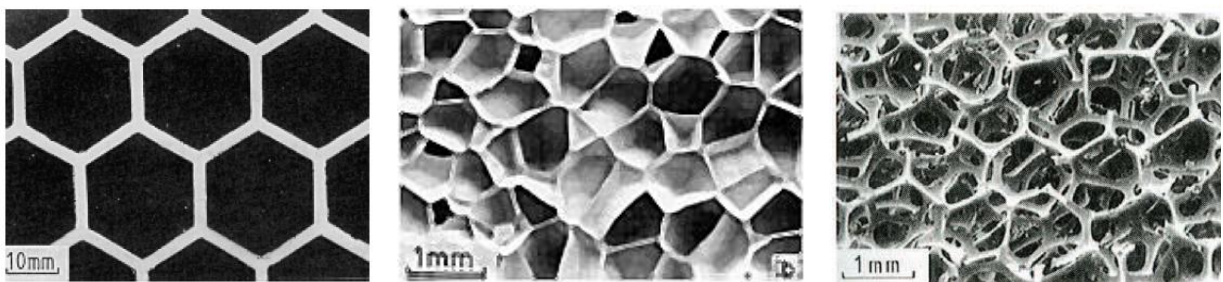


Figure 1 De gauche à droite: nid d'abeilles, mousse de polyéthylène à cellules fermées, mousse de polyuréthane à cellules ouvertes (réticulée) [1].

Les mousses peuvent être décrites à différentes échelles. A l'échelle microscopique, on observe le comportement du matériau constitutif de la matrice solide. On n'effectue généralement pas d'étude *in situ* de celle-ci car il est très difficile d'effectuer de telles mesures. Mais ce matériau de base conditionne en partie la plupart des propriétés physiques de la mousse (mécaniques, thermiques,...). Les propriétés de ce matériau peuvent alors généralement être déterminées à partir d'un échantillon non poreux, si tant est qu'il soit possible d'en préparer un. Les propriétés de surface peuvent aussi être observées à cette échelle (quantification des différents groupements chimiques, microporosité et rugosité de surface).

L'échelle mésoscopique correspond à l'arrangement périodique des cellules comme il a été décrit brièvement ci-dessus. Si l'on veut avoir une description précise de l'arrangement périodique, différentes modélisations peuvent être envisagées. Lord Kelvin [2] a proposé une organisation périodique composée d'un empilement compact de cellules de type tétrakaidécaèdre (Figure 2) (ou octaèdre tronqué, un polyèdre à 14 faces). Pendant environ un siècle, cette partition a été considérée comme la plus proche de la structure réelle des mousses car elle minimise la surface totale de contact par unité de volume. Plus récemment, Wheaire et Phelan [3] ont découvert une structure qui est plus compacte mais qui est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre. Elle est constituée de deux types de cellules de même volume : un dodécaèdre à faces pentagonales et un tétrakaidécaèdre avec deux faces hexagonales et douze faces pentagonales (Figure 3). Ces types de cellules sont cependant assez difficiles à mettre en œuvre dans les modèles. De plus en plus d'études se portent sur l'utilisation du tétrakaidécaèdre [4-8], mais de nombreux travaux [9,10] se sont basés sur l'utilisation de la cellule périodique cubique de Gibson et Ashby (Figure 4, [1]) ou encore sur une simple modélisation sous forme de sphères en empilement compact [11]. Concernant la forme des brins (segments de solides constituant les arêtes de la cellule de base), la section qui est souvent la plus proche de la réalité est le triangle concave aussi appelé section de Plateau-Gibbs (Figure 5, [7,12]) car elle résulte des tensions de surface opérant en phase liquide. Une section triangulaire ou cylindrique est aussi couramment utilisée pour simplifier les calculs.



Figure 2 Empilement de cellules de Kelvin (ou tétrakaidécaèdre).



Figure 3 Empilement de cellules de Wheaire et Phelan.



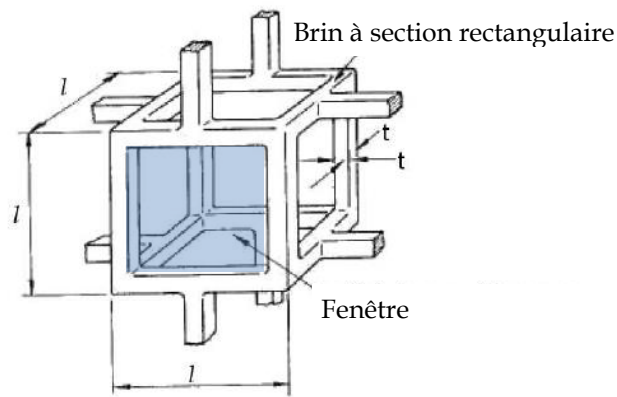


Figure 4 Cellule (ouverte) selon Ashby et Gibson.

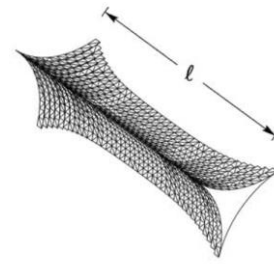


Figure 5 Géométrie d'un brin avec une section de Plateau-Gibbs [7].

Ces représentations ne sont cependant que théoriques et ne se rapprochent que de mousses ayant une structure idéale, ce qui est loin d'être toujours le cas. En effet, selon la méthode de préparation, les mousses peuvent avoir des structures très différentes avec de fortes polydispersités en termes de tailles de cellules, ou encore une anisotropie très marquée (cellules allongées dans le sens du moussage par exemple). Il faut alors toujours confronter le modèle utilisé à la structure observée sur la mousse réelle.

Dans tous les cas, de nombreux paramètres sont nécessaires pour décrire complètement la structure : morphologie des cellules (tailles, formes, distribution et orientation), inter-connectivité de celles-ci (présence de membranes et tailles des interconnexions, appelées fenêtres), morphologie du squelette solide. A cette échelle, l'anisotropie des cellules peut être facilement détectée et quantifiée. Ces paramètres peuvent être déterminés à partir de traitements d'images obtenues par microscopie optique ou électronique à balayage, ou par microtomographie aux RX [13-15], ou encore à partir de porosimétrie au mercure [16] (mais uniquement pour les tailles de fenêtres).

A l'échelle macroscopique, la mousse est considérée homogène et le paramètre le plus représentatif utilisé est la densité relative  $d_r = \frac{\rho}{\rho_s}$ , où  $\rho$  est la densité apparente (masse/volume d'un échantillon représentatif) et  $\rho_s$  la densité du solide constituant la structure (appelée densité squelettique). Contrairement aux densités apparentes, les densités relatives de mousses de compositions chimiques différentes peuvent être comparées entre elles. La densité relative est liée à la porosité  $\Phi$  par  $\Phi = 1 - d_r$ . Les paramètres  $d_r$  et  $\Phi$  sont relativement faciles à obtenir et affectent de façon globale toutes les propriétés des mousses, qu'il s'agisse de phénomènes de transport dans la porosité ou de résistance mécanique de la mousse. Pour les mousses, on a généralement  $d_r < 0.3$ , et souvent  $0.05 < d_r < 0.2$  pour la plupart des mousses solides utilisées couramment. La densité apparente est obtenue par simple pesée et mesure des dimensions d'échantillons de géométrie simple, tandis que la densité squelettique est généralement mesurée par pycnométrie (en particulier à l'hélium). Un paramètre a été introduit pour prendre en compte la complexité géométrique de la structure réelle : la tortuosité. Cette notion est apparue notamment pour modéliser la difficulté d'un fluide à traverser un milieu poreux réel qui n'est pas constitué de canaux cylindriques et parallèles. La partie chp II-III/C.3. de cette étude est dédiée à la définition et à la détermination de ce paramètre par différentes techniques.

Pour résumer, les paramètres les plus importants pour caractériser les mousses sont :

- La composition et la texture du matériau constitutif
- La porosité totale, reliée à la densité relative par  $\Phi = 1 - d_r$
- La morphologie des cellules (dimensions, polydispersité, formes)
- L'arrangement mutuel des cellules (orientations, anisotropie)
- L'inter-connectivité des cellules : cellules ouvertes, fermées par des membranes, ou partiellement ouvertes
- La structure des brins et des membranes (dimensions, formes)

## I/A.2. Types, propriétés et applications des mousses

Une multitude de mousses de natures très différentes et présentant de larges gammes de propriétés et d'applications sont actuellement présentes sur le marché. Ces propriétés et applications dépendent de la nature du précurseur et de la méthode de fabrication. De manière générale, les grands types de mousses solides sont de nature polymère, métallique, céramique, ou carbonée [1]. Les plus répandues au niveau industriel sont les mousses polymères, puis métalliques et finalement les céramiques et carbonées.

Le développement de mousses solides a permis d'étendre considérablement les gammes de propriétés accessibles par des matériaux. En effet, comme on peut le constater sur la Figure 6 [17] (adaptée de [1]), les propriétés des mousses (ici densité, module d'Young, résistance à la compression et conductivité thermique) complètent largement celles des autres solides usuels. Des propriétés qui étaient très difficilement accessibles, et/ou qui nécessitaient des moyens onéreux pour les atteindre (tels que l'utilisation de vide pour diminuer la conductivité thermique), peuvent maintenant être atteintes plus facilement par l'utilisation de mousses appropriées.

Selon leur composition et leur structure, les mousses peuvent avoir de nombreuses fonctionnalités telles que [18]:

- L'amortissement des chocs et des vibrations
- L'isolation thermique, phonique ou électromagnétique
- L'étanchéité et la flottabilité
- Le remplissage d'espace avec de faibles masses
- Les âmes de composites
- L'allègement des matériaux structuraux
- La filtration et l'adsorption
- La résistance aux hautes/basses températures et au feu
- La résistance aux attaques chimiques et biologiques

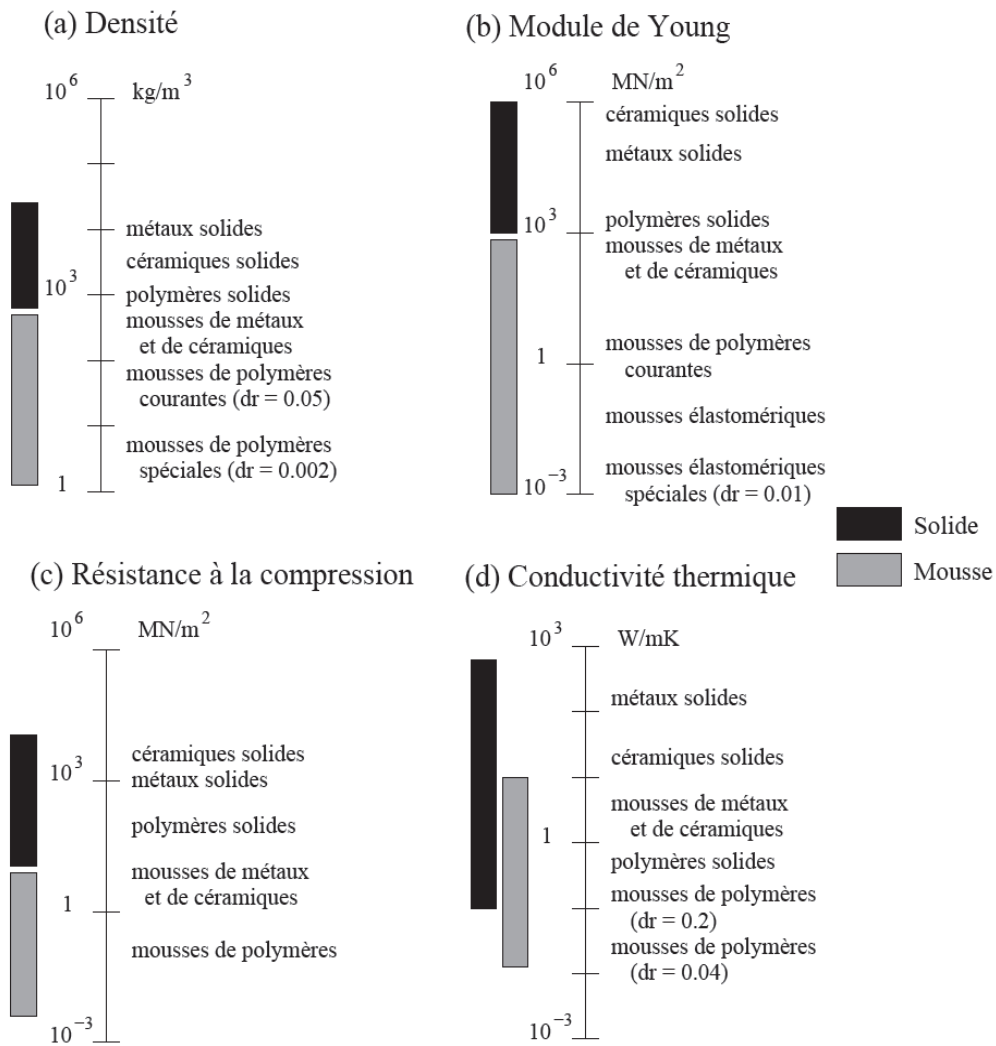


Figure 6 Domaines possibles de propriétés pour les solides usuels et les mousses [17] (adapté de [1]).

De nombreuses applications sont alors possibles en combinant certaines des fonctionnalités exprimées précédemment. On peut noter par exemple l'utilisation de mousses dans les composites nécessitant de bonnes résistances mécaniques, en isolation (thermique, acoustique ou électromagnétique) et dans l'amortissement des chocs. Pour les bouées et flotteurs, de bonnes flottabilités, légèretés, étanchéités et résistances aux chocs sont demandées. Des mousses de natures variées peuvent être utilisées pour les mêmes applications, mais un type donné est généralement préféré selon le contexte technico-économique : prix, disponibilité, procédés de fabrications, innocuité (pour le contact alimentaire par exemple), résistance au feu (pour les mousses isolantes thermiquement dans les bâtiments), ...

Les mousses polymères sont les plus utilisées et, parmi celles-ci, on trouve principalement les polymères suivants : polyuréthane (PU), polypropylène (PP), polyéthylène (PE), poly(chlorure de vinyle) (PVC), polystyrène expansé (PSE), mélamine-formaldéhyde (MF), polyimide (PI), copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA), et élastomères tels que le latex [18]. Les structures de ces mousses sont elles aussi variées car elles dépendent des procédés de fabrication. La plupart des polymères étant actuellement assez facilement mis en œuvre, les procédés et formulations ont pu être adaptés pour obtenir

les dimensions et formes souhaitées, que ce soit en termes de microstructure (cellules fermées ou ouvertes par exemple) ou d'usinage (profilés,...). Les applications sont innombrables : emballages, mousses de confort (rembourrages de siège, ...), protections des chocs (casques,...), joints étanches, éponges absorbantes, isolants thermiques et acoustiques (âmes de panneaux, ...), ...

Les mousses métalliques ont été amplement développées car elles présentent des caractéristiques différentes des mousses polymères. Elles sont en effet très résistantes, notamment aux chocs mécaniques, mais aussi aux dégradations (thermiques, biologiques ou chimiques). Elles sont principalement produites en aluminium, mais aussi en nickel, acier, titane, ou cuivre [19,20]. Des mousses à cellules ouvertes et fermées sont aussi disponibles. Elles sont très utilisées dans des composites lorsqu'une grande résistance aux chocs est demandée, ainsi que dans les échangeurs de chaleur grâce à leur excellente conductivité thermique et à leur résistance chimique.

Les mousses céramiques à base d'alumine, de carbure de silicium (SiC), de zircone, de mullite et autres, se sont aussi ouvertes un grand marché. Elles étendent encore les propriétés offertes par les mousses de par leurs très grandes résistances chimiques (notamment à la corrosion) et thermiques, leurs faibles densités et leur comportement diélectrique très différent de celui des mousses métalliques. Elles sont utilisées principalement en tant qu'isolants en milieux extrêmes, supports de catalyseurs, filtres, bioréacteurs, senseurs de gaz, ... Les mousses carbonées qui sont apparentées à ces mousses céramiques seront plus amplement détaillées dans la section suivante.

Les mousses sont obtenues généralement par les méthodes suivantes (liste non exhaustive):

- **Solidification d'une mousse liquide.** Du gaz est introduit dans un liquide, des bulles sont ainsi créées et se stabilisent au sein de la matrice. Le liquide est alors refroidi ou réticulé pour le figer et former ainsi la mousse solide. Le gaz peut être introduit par mélange mécanique ou être produit par des agents moussants. Les agents moussants de type physique sont soit des gaz introduits directement sous forme gazeuse dans le liquide (CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> injectés directement sous pression), soit des liquides à faible point d'ébullition qui se vaporisent lorsque l'on chauffe le liquide (CFC, pentane,...). Des mousses micro-cellulaires peuvent aussi être obtenues par l'utilisation de fluide supercritique (par exemple CO<sub>2</sub> [21]). Les agents moussants de type chimique sont des composés qui soit se décomposent par chauffage, soit réagissent lors du mélange pour libérer des gaz (comme les isocyanates mélangés à l'eau).
- **Solidification d'une émulsion** créée par le mélange de deux liquides non miscibles. Généralement une émulsion directe, de type huile dans une solution aqueuse, est créée. La phase huileuse est dispersée sous forme de gouttelettes au sein de la phase aqueuse qui est ensuite polymérisée, puis la phase huileuse est extraite par lavage.
- **Compression de poudres** métalliques avec des hydrures (TiH<sub>2</sub> par exemple). Le mélange est alors porté à la température de fusion du métal, l'hydrogène devient gazeux et forme la mousse.
- **Incorporation de sphères creuses dans une matrice** (mousses syntactiques).

- **Incorporation de granulés dans une matrice liquide** puis évacuation de ceux-ci soit par lavage (comme des cristaux de sels), soit par traitement thermique (métaux et céramiques).
- **Utilisation d'une mousse polymère sacrificielle (méthode « template »)** dont la surface va être recouverte par une résine, un métal ou une céramique, puis carbonisée pour faire disparaître cette mousse initiale. Certains de ces composés peuvent aussi directement être déposés par dépôt électrochimique ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

### I/A.3. Les mousses de carbone

#### I/A.3.a. Le carbone - généralités

La diversité des matériaux carbonés permet d'obtenir des mousses de carbone ayant des propriétés variées et très recherchées. Le carbone est en effet un élément qui se présente sous diverses formes allotropiques qui lui permettent d'avoir des propriétés très différentes. Les matériaux carbonés sont actuellement en plein essor car contrairement à la plupart des matériaux ils peuvent avoir des propriétés paradoxalement opposées. Ainsi le graphite est opaque, souple, conducteur électrique et utilisé comme lubrifiant alors que le diamant est à la fois transparent, le matériau le plus dur et le meilleur conducteur thermique naturel, isolant électrique et utilisé comme abrasif. Outre ses propriétés exceptionnellement variées, le carbone se présente sous différentes formes (exposées en Figure 7 et Figure 8): le diamant est une structure 3D, le graphite est une superposition de plans 2D, les nanotubes sont des structures à une dimension alors que les fullerènes, ayant une structure quasi-sphérique, se comportent comme des molécules ponctuelles, donc quasi 0D. Il existe aussi sous des formes plus ou moins désordonnées : carbone amorphe, carbone turbostratique, carbone vitreux. Ce dernier, appelé ainsi à cause de sa ressemblance avec le verre (aspect brillant, coupant, caractère fragile avec fracture conchoïdale), est généralement obtenu par pyrolyse de résines.

Les matériaux carbonés peuvent être classés en quatre grandes familles, selon la nature des liaisons atomiques engagées (Figure 9, [22]), avec des structures de type diamant avec des liaisons C-C basées sur des orbitales  $sp^3$ , les graphite, nanotubes et fullerènes en hybridation  $sp^2$ , et les carbynes en hybridation  $sp$ . Cette dernière famille est à base de liaisons de type  $(-C\equiv C-)$  mais n'a été mise en évidence que sous la forme de courtes chaînes combinées à d'autres composés dans des poly-yne. Les graphites ont des orbitales  $sp^2$  planes alors que celles des fullerènes sont courbes ; les deux familles possèdent des liaisons  $\pi$  qui leur confèrent leurs propriétés de conduction.



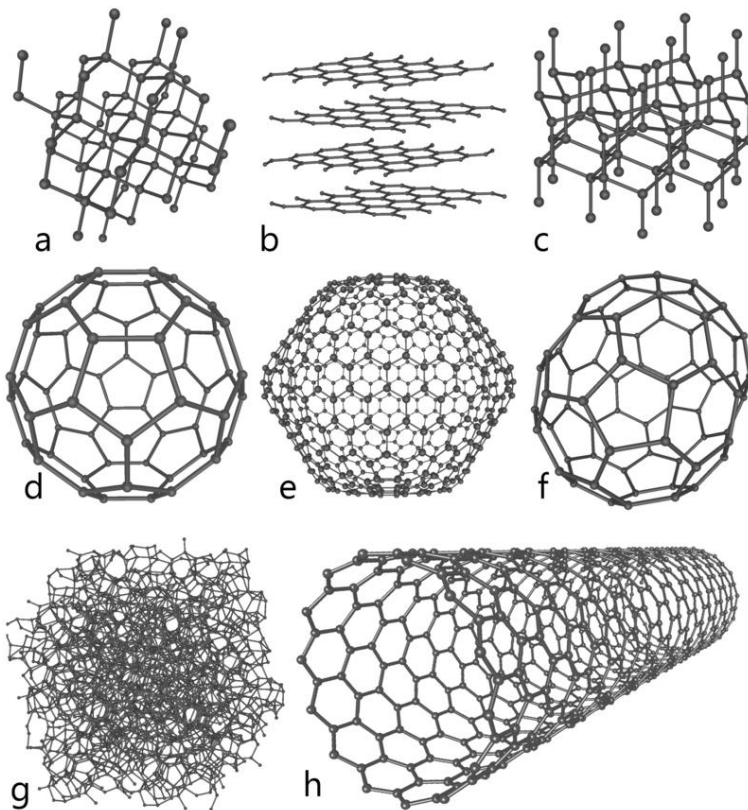


Figure 7 Différents états du carbone: a) Diamant, b) Graphite, c) Lonsdaléite (diamant à structure hexagonale), d -f) Différents fullerènes, g) Carbone amorphe, h) Nanotube monoparoi.



Figure 8 Trois formes allotropiques du carbone, de haut en bas: diamant, graphite, carbone vitreux.

La famille des graphites est la plus répandue car elle regroupe une grande quantité de carbones différents, depuis la structure cristalline idéale, parfaitement ordonnée et constituée de plans de graphène en empilement hexagonal, jusqu'à des structures dans lesquelles les feuillets sont ondulés, mutuellement désorientés et empilés de manière non compacte, et où il n'y a aucune organisation à longue distance. Entre ces deux structures extrêmes, il existe toutes les étapes intermédiaires présentant des désordres croissants. Ces structures ne peuvent être qualifiées de graphite et sont dites turbostratiques. Ces types de structure sont stabilisées par la présence d'autres atomes (hydrogène, oxygène,..). L'orientation et la distance inter-planaire sont alors les principaux critères pour déterminer leur degré de graphitisation.

Selon les précurseurs utilisés pour produire le carbone, la structure peut être graphitique ou non, graphitisable ou non. Les carbones dits graphitisables et non-graphitisables sont généralement obtenus à partir de précurseurs thermoplastiques et thermodurcissables, respectivement. Lorsque l'on va chauffer un carbone graphitisable à haute température, les plans de graphène vont croître, se paralléliser et se rapprocher pour que la distance entre les plans diminue jusqu'à devenir identique ou presque à celle du graphite. Pour les carbones non graphitisables, tels que le carbone vitreux, un tel processus est impossible à longue distance, même à des températures aussi élevées que 3000°C [23]. La graphitisation du carbone vitreux est cependant possible sous haute pression (0.5 GPa) à parti de 1600°C [24,25]. De plus, il a été montré [26] qu'après la préparation d'un composite

carbone vitreux - fibre de carbone (basé sur une matrice de résine d'alcool furfurylique et de fibres en polyacrylonitrile carbonisées à 1000°C), le traitement à 2800°C crée une graphitisation à l'interface fibres/matrice.

Le carbone vitreux présente donc un comportement bien différent du graphite. Au premier abord, il ressemble à du verre de par sa structure lisse, brillante et sa cassure conchoïdale. De plus, il est aussi imperméable aux gaz et aux liquides mais l'analogie s'arrête là car sa microstructure ressemble très localement à celle d'un graphite hautement désordonné, avec des feuillets de carbone très courts, désorientés, ne pouvant croître que très légèrement sous l'effet de la température, et présentant des empilements d'au maximum 2-3 plans. Il est donc isotrope, contrairement au graphite. De plus il présente une grande résistance à la corrosion et une très grande stabilité thermique qui en font un très bon candidat pour de nombreuses applications.

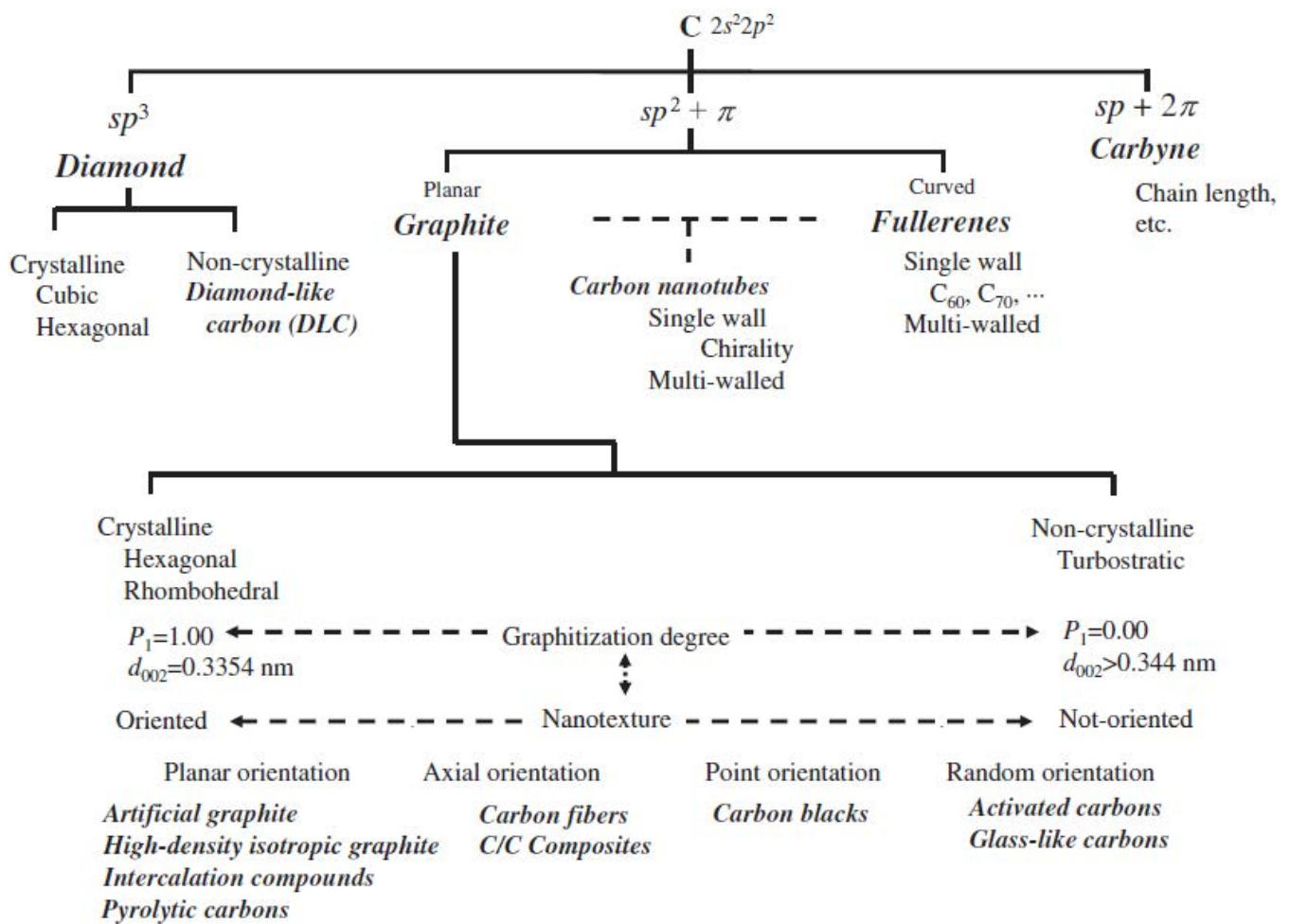


Figure 9 Classification des matériaux carbonés (selon [22]).

### I/A.3.b. Types de mousses de carbone

Les mousses de carbone peuvent être de différentes natures (voir Table 1), que cela soit au niveau de la structure du carbone (graphite, turbostratique graphitisable, vitreux), ou de la structure cellulaire. Elles sont principalement préparées suivant trois grands types de

méthodes (car il ne sera pas fait mention des assemblages de graphène ou de nanotubes, par exemple) [22]:

- **Exfoliation et compaction du graphite**

L'exfoliation du graphite peut se faire de diverses manières et est actuellement très développée et exploitée au niveau industriel [27,28]. Elle correspond à la séparation des feuillets de carbone, ce qui conduit à une très forte expansion des paillettes de graphite préalablement intercalées. Celles-ci vont donc s'allonger pour donner des particules en forme de vermicules. On obtient alors une double porosité : entre les particules d'une part, et au sein des particules d'autre part. Des mousses de graphite peuvent alors être préparées en compressant ce graphite exfolié dans un moule (Figure 10, [29]). La densité et donc la porosité peuvent être contrôlées par la pression exercée. Des densités de l'ordre de 0.04-0.4 g cm<sup>-3</sup> sont obtenues. Le graphite peut aussi directement être exfolié sous pression. Les mousses obtenues sont très anisotropes, légères et sont de bons conducteurs thermiques. Les propriétés sont contrôlées par l'exfoliation et la compression.

- **Moussage de précurseurs carbonés et pyrolyse**

La méthode utilisée dépend du précurseur qui, comme décrit précédemment, peut être thermoplastique (principalement goudrons, brais bitumineux, de pétrole ou de mésophase), ou thermodurcissable (résines phénoliques, ou encore à base d'alcool furfurylique et de tannins) [30].

Les précurseurs thermoplastiques sont les plus utilisés pour les mousses commerciales. La méthode classiquement utilisée consiste à expander la matière dans une enceinte fermée par le départ des matières volatiles générées lors du traitement thermique. Cette méthode est appelée moussage interne et le moussage peut aussi être effectué sous pression. Une autre méthode, le moussage externe, consiste à ajouter des sels solides se décomposant thermiquement au sein du précurseur liquide, ou encore à injecter un gaz sous pression directement dans le liquide. Les produits de ces deux méthodes sont stabilisés, généralement par oxydation pour rendre le matériau infusible et conserver ainsi sa structure moussée, puis carbonisés sous atmosphère inerte et graphitisés au-dessus de 2500°C si nécessaire. Les propriétés (nature du carbone et structure cellulaire) de ces mousses dépendent grandement de la nature du précurseur. Mais une grande plage de mousses plus ou moins graphitisées est réalisable et permet ainsi d'adapter notamment les conductivités électriques et thermiques.

Les précurseurs thermodurcissables suscitent un intérêt croissant [30]. En effet, les possibilités offertes par cette méthode sont très grandes car elle consiste à former une mousse polymère thermodurcissable, quelque soit le procédé, et à la pyrolyser sous gaz inerte. Les groupements les moins stables du polymère sont alors volatilisés pour laisser place à du carbone vitreux qui est plus ou moins pur selon les précurseurs et la température finale (présence résiduelle d'hétéroatomes). Ces précurseurs doivent cependant être fortement réticulés et être préférentiellement aromatiques pour ne pas être complètement décomposés thermiquement, et en particulier si l'on veut obtenir un haut taux de carbone. Différentes



mousses ont ainsi été déjà testées avec des résultats très positifs: mousses phénol-formaldéhyde, émulsions de résorcinol-formaldéhyde avec de l'huile de paraffine, mousses de poly(arylacétylène) [31-33], mousses et émulsions à base de tannins [16], mousses de saccharose [34]. De nombreuses études ont été réalisées sur ces mousses, mais aussi à partir de précurseurs spécifiques tels que des noyaux d'olives ou encore des mélanges de résine phénolique ou d'alcool furfurylique avec des sphères de carbone [35,36]. Toutes ces mousses sont en carbone vitreux, donc a priori non graphitisable. Les conductivités électriques et thermiques sont donc bien plus faibles que celles des mousses de graphite.

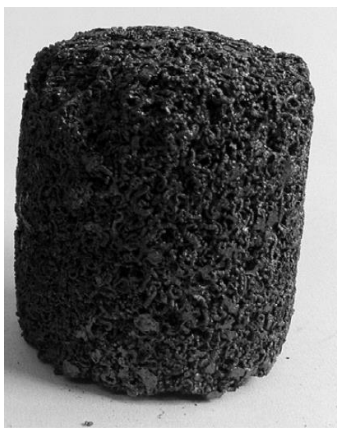
- **Imprégnation de mousses polymères par un précurseur de carbone et pyrolyse**

Ce procédé est identique à celui utilisé pour les mousses céramiques, en ce qu'il consiste à utiliser une mousse polymère sacrificielle qui va être imprégnée d'une résine puis pyrolysée sous gaz inerte. La mousse dite « template » dans ce contexte est alors volatilisée, et la résine prend la place de la structure initiale de cette mousse. Cette méthode possède l'avantage de conserver la forme de la mousse d'origine et ainsi de pouvoir réaliser des mousses de carbone aux structures très contrôlées. Les mousses polyuréthane réticulées sont très utilisées pour réaliser des mousses de carbone vitreux réticulées à l'aide par exemple de résine phénolique de type résorcinol-formaldéhyde ou encore d'alcool furfurylique. Des mousses PU et mélamines ont aussi été recouvertes de polyimide et carbonisées à 1000°C [37]. De par la présence de polyimide, ces mousses ont pu être graphitisées par traitement à 3000°C. D'autres mousses imprégnées par des brais de pétrole ont aussi pu être graphitisées à 2800°C [38]. Il est donc aussi possible d'obtenir différentes natures de carbone tout en conservant les structures des mousses polymères. De plus, des mousses mélamines commerciales ont été pyrolysées (sans imprégnation) à 1200°C et la structure a été conservée malgré un très grand retrait et une masse résiduelle de 7% (Figure 12, [39]). Ces mousses sont très intéressantes car elles peuvent subir de grandes déformations (jusqu'à 60%) sans déformation plastique, contiennent de forts taux d'azote (plus de 7%), et ont une assez grande surface spécifique (268 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Elles sont donc prometteuses pour des applications en tant qu'électrodes de supercondensateurs.

Comme expliqué précédemment, la plupart des mousses commercialisées actuellement sont issues de précurseurs à base de brais pour produire des mousses graphitisables (PocoFoams [40], CFoams [41], MER). Elles possèdent des structures cellulaires comme il peut être observé en Figures 11 et Figure 13. Les mousses de carbone vitreux réticulés (CVR) sont elles aussi produites commercialement depuis les années 80 par la méthode d'imprégnation de mousses polymères réticulées (Ultramet RVC et ERG RVC, Figure 14, [40]).

Carbon foam	Raw material	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Thermal conductivity [W/mK]	Compressive strength [MPa]	Tensile strength [MPa]
Ultramet RVC	Polyurethane+phenolicresin	0.042	0.085	0.763	0.81
PocoFoams	Conocopetroleumpitch	0.56	0.3–180	1.0–3.5	0.7–1.6
MER	Unknown	0.016–0.62	0.05–210	1.7–7.0	Unknown
CFoamTouchstone	Coal pitch, coal	0.32–0.4	0.4–17.5	8.3–15	2.2–3.5
Erg CorpRVC	Unknown	Unknown (relative density –3 %)	0.03–0.05	0.1–0.52	0.27–0.34

Table 1 Récapitulatif des mousses de carbone commerciales et leurs propriétés thermiques et mécaniques ([28] et références incluses).



10 mm

Figure 10 Mousse de graphite exfolié [29].

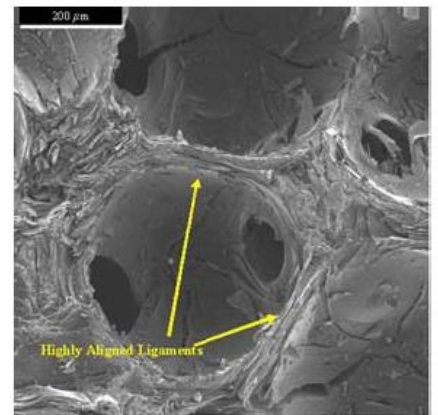
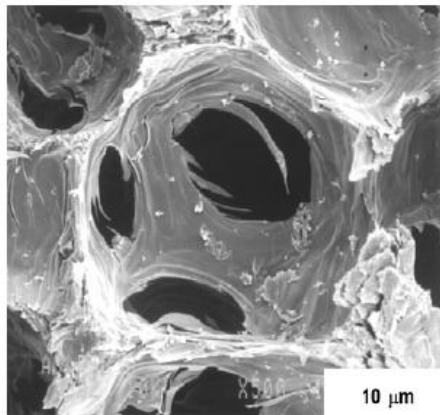


Figure 11 Mousses obtenues à partir de brais de mésophase de type MER (à gauche) et POCOFOAM (à droite) [40].

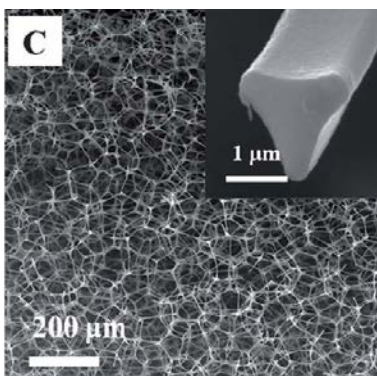


Figure 12 Mousse de carbone vitreux réticulé flexible obtenue à partir de la pyrolyse d'une mousse de mélamine [39].

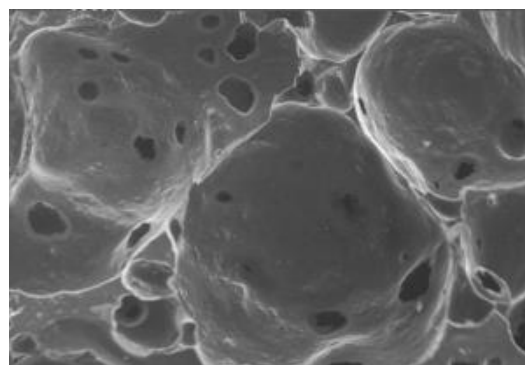


Figure 13 Mousse commerciale de type CFOAM [41].

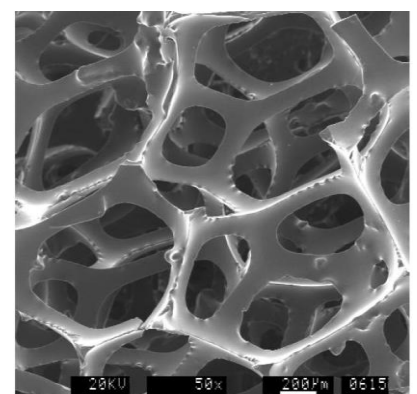


Figure 14 Mousse de carbone vitreux réticulé produite par ERG corporation [40]

### I/A.3.c. Applications des mousses de carbone

De par leurs caractéristiques uniques et le contrôle que l'on peut exercer sur celles-ci, les mousses de carbone peuvent être utilisées dans de nombreux domaines. Leurs propriétés peuvent de plus être grandement adaptées par différents procédés tels que l'ajout d'additifs (fibres, nanoparticules,...), la modification de la composition (notamment par dopage à l'azote ou par d'autres hétéroéléments), contrôle de la surface spécifique (par activation) ou encore par dépôt en surface de métaux ou de céramiques (dont du SiC, très résistant à l'oxydation à haute température par exemple) [30]. Elles sont notamment employées pour :

- Le stockage de l'énergie thermique

Les mousses de carbone graphitiques ont une haute conductivité thermique et peuvent facilement être combinées avec des matériaux à changement de phase. Ces derniers, tels que la paraffine ou l'hexadécane, peuvent être contenus dans les mousses de carbone et stocker/restituer de la chaleur par des cycles de fusion/recristallisation, respectivement. Une mousse de carbone avec une très forte conductivité thermique va permettre ainsi d'optimiser les échanges thermiques vers / hors du système [22].

- Electrodes

Les mousses de carbone vitreux réticulées sont utilisées en tant qu'électrodes depuis 1977. Elles ont été utilisées en tant qu'électrodes optiquement transparentes pour des mesures simultanées de spectroscopie et d'électrochimie dans des solutions corrosives et à haute température [42]. Elles peuvent servir de détecteur de gaz dans l'air, comme pour le NO<sub>2</sub> [43]. Il a été montré qu'elles peuvent servir pour le retraitement d'effluents organiques toxiques dans les déchets industriels en les utilisant comme cathode dans une cellule électrochimique [44,45]. Elles ont aussi montré des propriétés prometteuses dans diverses cellules électrochimiques pour le stockage d'énergie, notamment en tant qu'anode dans des batteries lithium-ion rechargeables [46,47].

- Adsorption/désorption de composés

Des mousses de carbone vitreux réticulées et d'autres mousses cellulaires réalisées à partir de saccharose ont montré leur efficacité pour capturer par adsorption l'élément radioactif Césium 137 qui est un produit de la fission de l'uranium [34]. D'autres mousses ont aussi été utilisées comme supports de photocatalyse avec des particules de TiO<sub>2</sub> [48]. Les mousses de carbone peuvent aussi être utilisées comme filtres, notamment si elles sont recouvertes en surface par du carbure de silicium (SiC). Dans ce cas, elles peuvent être utilisées comme filtres dans des applications à haute température [49].

- Blindage électromagnétique

Le laboratoire Touchstone a développé un matériau absorbant les ondes radars et résistant aux hautes températures à partir de CFOAM (Figure 15). Il peut servir à réduire les interférences électromagnétiques et à supprimer les ondes de surface. Les composites carbone-carbone créés avec ces mêmes mousses servent de blindage électromagnétique

(réflexion/absorption) pour des applications par exemple militaire ou électronique. Des cages de Faraday non métalliques peuvent ainsi être facilement réalisées par collage de ces mousses avec des résines conductrices.

- Isolation haute température et pare-feu

Différents types de mousses peuvent être utilisés pour protéger des hautes températures et des flammes. Elles sont employées dans les tuyères de fusée, des moteurs, ou divers composites [50]. Une étude récente a détaillé leurs utilisations potentielles dans des vêtements isolants pour les pompiers [51]. Les mousses CFOAM ont aussi été étudiées pour être utilisées dans les futures navettes spatiales sous la forme de matériau isolant dans les systèmes de protection thermique [52] et pourraient aboutir à de nouveaux systèmes sous forme de panneaux métal-carbone.

Ces mousses sont alors utilisables sur des marchés variés allant d'applications courantes aux applications militaires et aérospatiales. Elles combinent en effet les propriétés de matériaux fonctionnels déjà existants avec en plus de nouveaux avantages tels que la résistance au feu et à la corrosion, et des propriétés électromagnétiques intéressantes. Avec la démocratisation des techniques de production et d'usinage, leur usage tend à se développer. Le laboratoire Touchstone produisant les mousses CFOAM explique que ses mousses peuvent déjà remplacer des matériaux tels que balsa, mats de fibres intumescents, matrices polymères, nids d'abeilles métalliques, isolants céramiques, structures à base de Kevlar, polystyrène, plastiques, fibre de verre, ... (Figure 16, Figure 17, Figure 18, [41]). Elles sont déjà utilisées notamment pour faire des cloisons et des ponts pare-feu dans les bateaux, pour protéger du bruit et des impacts dans l'aéronautique, en tant que panneaux structuraux et anti-feu pour véhicules blindés, dans les pots catalytiques ou encore dans des systèmes de régulation thermique et anti-impact en aérospatiale (sondes solaires par exemple).





Figure 15 Absorbeur d'ondes radar haute température à partir de mousses CFOAM [41].



Figure 16 Usinage de nids d'abeilles à partir de mousses CFOAM [41].



Figure 17 Composite à base de mousse CFOAM utilisé comme système de protection thermique [41].



Figure 18 Test d'inflammabilité sur une mousse CFOAM [41].

## I/B. Mousses de tannins organiques et carbonées

L'appellation « mousses de tannin » désignera ici des mousses solides réalisées principalement à partir de tannin et d'alcool furfurylique, deux composants biosourcés. Ces mousses sont étudiées depuis déjà 1994 [53] pour remplacer notamment les mousses phénoliques et polyuréthanes issues de l'industrie pétrolière. Dans cette partie, une brève description des composés de base et de leur réactivité, de la préparation des mousses et de leurs propriétés et applications, ainsi que des dernières modifications et avancées apportées aux formulations initiales, sont exposés.

### I/B.1. Des composants naturels

#### I/B.1.a. Les tannins

Les tannins sont des composés polyphénoliques contenus dans de nombreux végétaux, et même en forte teneur dans certaines zones de la plante. Ils sont utilisés par ceux-ci pour lutter contre les insectes, les champignons et même les herbivores (de par leur nature astringente) [54,55]. Selon le type d'arbre, les tannins sont présents majoritairement dans certaines parties. Pour le mimosa (*Acacia mearnsii* ou *mollissima*), le chêne (*Quercus robur*) et le pin (*Pinus radiata*), ils sont principalement contenus dans l'écorce. Dans le châtaignier (*Castanea sativa*) et le quebracho (*Schinopsis balansae*), ils sont bien dispersés dans tout l'arbre, alors que le gambier (*Uncaria gambir*) les stocke dans ses feuilles et le pecan (*Carya illinoensis*) dans ses noix.

Les tannins sont d'abord extraits par lessivage à l'eau tiède à 70°C avec des additifs (notamment du bisulfite de sodium à 1%) dans un système à contre-courant (la solution la moins concentrée en tannins étant en présence du bois le plus appauvri). La solution est ensuite décantée et concentrée par évaporation, puis atomisée pour obtenir une poudre (Figure 19). Les tannins de mimosa, qui sont utilisés majoritairement dans cette étude, sont extraits directement de l'écorce et ne demandent pas d'étape de décantation (contrairement au quebracho par exemple) car ils sont bien solubles dans l'eau et donnent une poudre brune après atomisation. Ces tannins sont déjà produits industriellement à grande échelle pour des applications telles que le tannage du cuir ou pour le vin [56,57]. Le tannin de mimosa se fixe bien sur les protéines de la peau pour les rendre imputrescibles et donne un cuir de couleur claire.



Figure 19 Obtention des tannins de Mimosa.

Le terme « tannins » regroupe en réalité trois classes de composés de nature chimique relativement différente :

- **les tannins hydrolysables :**

Ils sont constitués de composés qui s'hydrolysent facilement à l'aide d'acides ou de bases, notamment par traitement enzymatique [58]. Ce sont des composés phénoliques simples comme le pyrogallol, l'acide gallique, digallique, ellagique (Figure 20) et divers monosaccharides tels que le glucose [59]. Certains de ces tannins sont aussi utilisés pour le tannage mais ne sont que faiblement utilisés pour les résines à cause de leur faible réactivité avec le formaldéhyde.

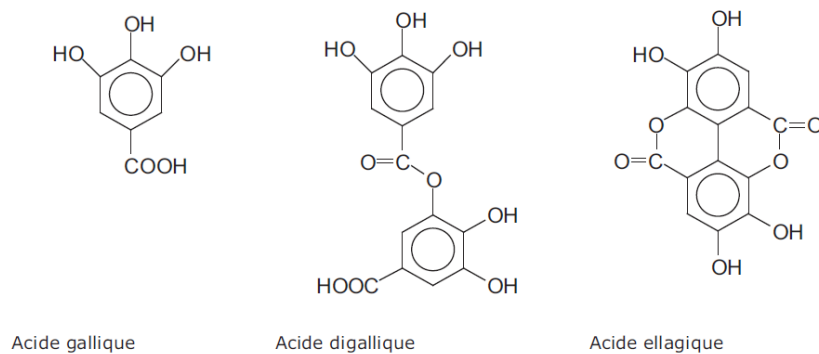


Figure 20 Quelques tannins hydrolysables.

- **les tannins condensés :**

Les tannins condensés, ceux utilisés dans cette étude, sont les plus utilisés et produits (90% de la production mondiale s'élevant à 220 000 tonnes par an pour le mimosa [59]). Ces tannins peuvent être utilisés en remplacement du phénol dans les résines thermodurcissables phénol-formaldéhyde [60]. Ce sont des oligomères présentant différents types de flavonoïdes et degrés de polymérisation. Cependant, d'autres composés sont aussi présents dans les extraits de tannins comme divers carbohydrates et acides aminés et iminés [61].

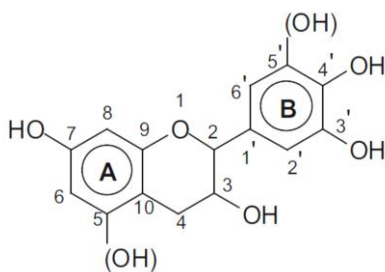


Figure 21 Structure générale de l'unité flavonoïde.

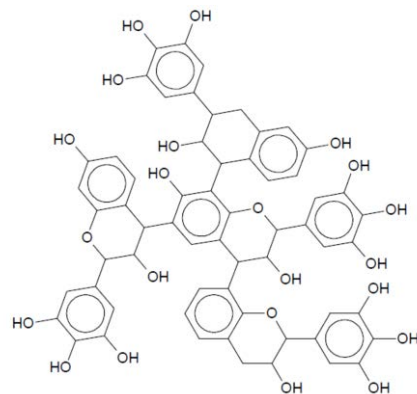


Figure 22 Exemple d'un oligomère constitué de quatre unités flavonoïdes.

Ces polyflavonoïdes sont constitués de deux cycles phénoliques appelés anneaux A et B présentant des réactivités différentes selon la position des groupements hydroxyles (Figure 21). Une nomenclature précise existe pour la classification de ces tannins, selon le nombre de groupes hydroxyles présents sur les anneaux. L'anneau A portant un ou deux groupes -OH est appelé anneau résorcinol ou phloroglucinol, respectivement. L'anneau B portant deux ou trois groupes -OH est appelé anneau catéchol ou pyrogallol, respectivement. La combinaison de ces différents anneaux donne les quatre unités flavonoïdes formant les tannins condensés : prorobinetidine, profisétidine, prodelphinidine et procyanidine (Figure 23). Les proportions de ces unités flavonoïdes varient selon la provenance des extraits de tannins. Dans les tannins de mimosa, l'unité prorobinetidine représente environ 70% de la teneur totale sous la forme d'oligomères composés de deux à onze unités (Figure 22). Les profisétinidines en représentent environ 25%. Pour le quebracho, les profisétinidines sont majoritaires à plus de 80% [59].

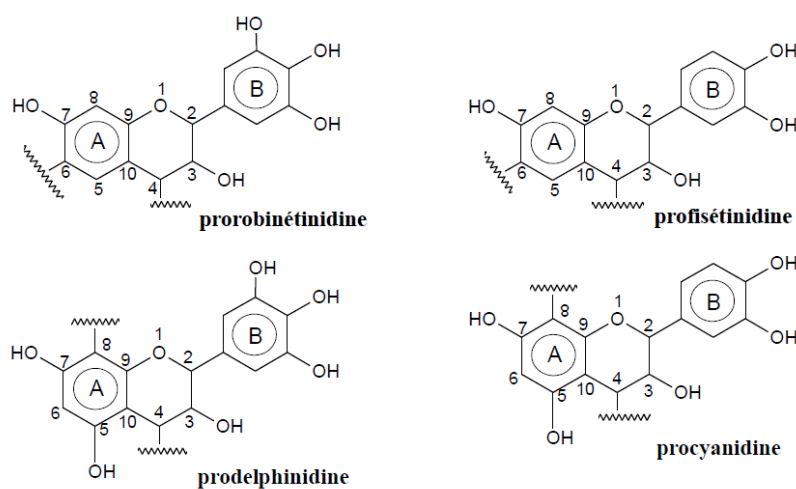


Figure 23 Unités flavonoïdes présents dans les tannins condensés [59].

La connaissance des proportions de ces unités flavonoïdes permet de prévoir la manière dont les tannins vont réagir. La fréquence de l'anneau A phloroglucinol par rapport au résorcinol permet de connaître la réactivité des tannins avec les aldéhydes et de prévoir ainsi leur degré de réticulation. La fréquence de l'anneau B pyrogallol par rapport au catéchol quant à elle influe sur l'ouverture de l'hétérocycle et sur les réarrangements associés en milieu basique.

Pour tous les flavonoïdes, l'anneau A présente des sites nucléophiles plus réactifs que ceux de l'anneau B. Concernant l'anneau A résorcinol qui nous intéresse particulièrement (majoritaire pour le mimosa et le quebracho), les positions C6 et C8 présentent un caractère nucléophile très marqué. Dans les tannins de mimosa, les unités flavonoïdes sont ainsi majoritairement liées en C4-C6 et aussi en C4-C8.

Le formaldéhyde, qui est l'aldéhyde le plus communément utilisé dans les résines à base de tannins, réagit avec les sites nucléophiles C6 et C8 libres. Son action s'effectue sous la forme de deux réactions simultanées : la formation de ponts méthylènes (-CH<sub>2</sub>-) (Figure 24, [62]) et diméthyléthers (-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-). Ces derniers, par leur instabilité, se recombinent eux-mêmes en ponts méthylènes [61]. A cause de la taille des molécules, de leur conformation et



de leur manque de flexibilité, le degré de condensation des tannins avec le formaldéhyde est assez faible et conduit à une polymérisation incomplète. La structure tridimensionnelle se construit autour de l'anneau A mais il a été montré expérimentalement qu'à cause de cette gêne stérique l'anneau B participe aussi légèrement à celle-ci dans des milieux légèrement acides ou basiques [59].

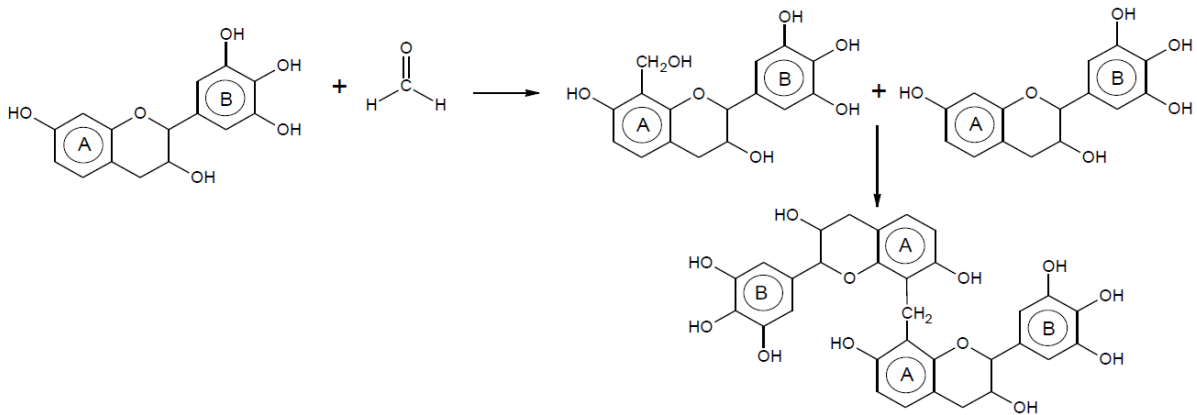


Figure 24 Réaction du formaldéhyde avec la prorobinetidine [62].

- **les tannins complexes :**

Les tannins complexes sont constitués d'unités ellagitannins (tannins hydrolysables de type acide ellagique) liées à des unités flavonoïdes. Leurs structures sont relativement complexes et ils peuvent être liés à d'autres types de polyols [63].

### I/B.1.b. L'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est un composé combinant une faible aromaticité et la réactivité d'un alcool. Il est obtenu par hydrogénation catalytique à haute pression du furfural (avec des catalyseurs tels que Co-Mo-B [64] et Cu-MgO [65], Figure 25). Le furfural quant à lui est un produit biosourcé extrait par hydrolyse de sucres (les pentosanes des hémicelluloses) issus de déchets agricoles tels que la bagasse de canne à sucre, le son d'avoine et de blé, ou encore le bois de résineux [66].

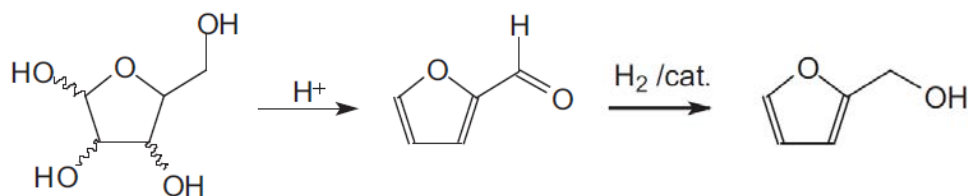


Figure 25 Production de l'alcool furfurylique à partir de pentosanes.

L'alcool furfurylique est très connu pour sa réaction d'autocondensation en milieu acide qui est très exothermique et qui s'auto-entretient jusqu'à la complète transformation en alcool poly-furfurylique (Figure 26). Cette réaction donne des structures linéaires, ramifiées ou tridimensionnelles selon les conditions catalytiques. Ces polymères sont alors très résistants thermiquement et chimiquement, ce qui les a amenés à être utilisés dans nombre

de résines [67], pour le traitement du bois [68] et surtout pour l'agglomération du sable siliceux en fonderie [69].

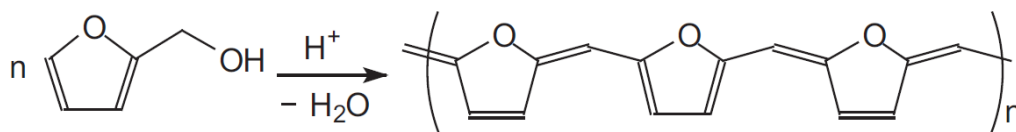


Figure 26 Autocondensation de l'alcool furfurylique en milieu acide.

Une étude a été réalisée sur les réactions possibles entre l'alcool furfurylique et les tannins [70]. La réaction a été réalisée entre la catéchine (ou procyanidine) et l'alcool furfurylique en milieu acide et à 100°C. Après séparation et purification, deux flavonoïdes ont été obtenus avec des substitutions en positions C8 et C6 avec un meilleur rendement pour la position C8 (Figure 27).

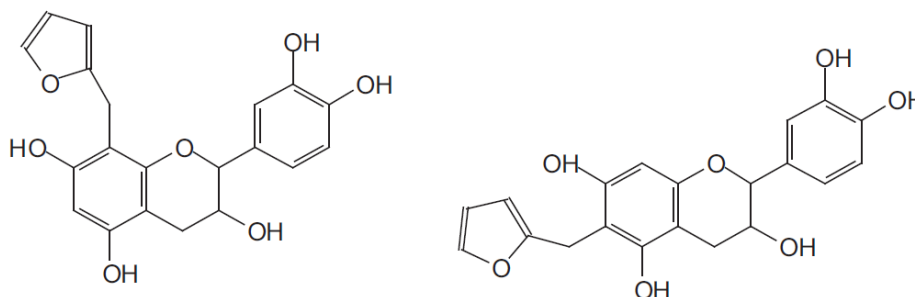


Figure 27 Produits de la réaction de la catéchine avec l'alcool furfurylique.

L'alcool furfurylique réagit aussi avec le formaldéhyde pour donner le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane qui va améliorer la réticulation lors de la réaction avec les tannins (Figure 28):

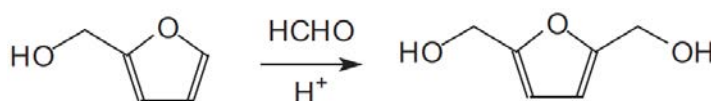


Figure 28 Réaction de l'alcool furfurylique avec le formaldéhyde.

Lors de la réalisation d'une résine à base de tannins, d'alcool furfurylique et de formaldéhyde, l'ensemble des réactions observées précédemment ont lieu en même temps et créent une structure tridimensionnelle complexe fortement réticulée notamment due à:

- la polycondensation des tannins avec le formaldéhyde
- l'autocondensation de l'alcool furfurylique en milieu acide
- la réaction de l'alcool furfurylique sur l'anneau A des tannins, complétée par la réaction du formaldéhyde avec l'alcool furfurylique

## I/B.2. Les mousses de tannins : du polymère au carbone

### I/B.2.a. Mousse de tannin : la formulation « standard »

- **Préparation**

Les mousses de tannin sont des mousses préparées à partir de plus de 80 % de produits biosourcés, notamment les tannins et l'alcool furfurylique. Elles sont étudiées depuis déjà de nombreuses années (1994) et ont subi de nombreuses améliorations en termes de formulation et de performances associées [53,71-77]. Il existe cependant une formulation qui est considérée comme la formulation « standard » depuis qu'elle a été réalisée en 2008 [72,78,79], et qui sert de référence pour comparer toutes les nouvelles mousses produites. Elle est réalisée par moussage physique.

Cette mousse se prépare en mélangeant tout d'abord les tannins sous forme de poudre, avec de l'alcool furfurylique, du formaldéhyde en solution à 37%, de l'eau et de l'éther diéthylique. Il s'en suit une agitation vigoureuse manuelle (avec une spatule) ou avec un agitateur à pales jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Une solution d'acide paratoluène sulfonique à 65% est versée puis mélangée vigoureusement pendant 10 à 20 secondes. La solution peut alors soit rester dans le même récipient pour moussage, soit être versée dans divers contenants tels que des béciers ou autre moules en carton ou en bois. Dans les conditions ambiantes de pression et de température, la mousse s'expande alors en moins d'une minute (Figure 29).

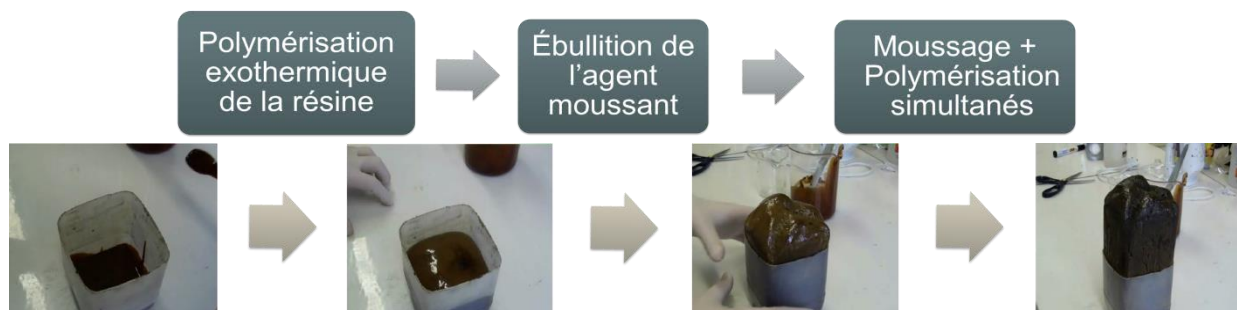


Figure 29 Déroulement du moussage d'une mousse de tannins.

Si l'on considère le rôle de chacun des réactifs, on a une résine constituée du tannin qui en est la base avec l'eau comme solvant, le formaldéhyde comme agent réticulant, l'acide comme catalyseur, et l'alcool furfurylique qui présente un double rôle de durcisseur de la résine (friabilité réduite) et d'agent exothermique (Table 2). Cette dernière propriété, due à la polycondensation en milieu acide va, en concomitance avec la polycondensation des tannins (légèrement exothermique), provoquer l'augmentation de température de la résine lors de la polymérisation et ainsi provoquer l'ébullition de l'agent moussant (point d'ébullition de l'éther diéthylique : 34.5°C). Un moussage réussi est donc un équilibre entre l'expansion de la résine et son durcissement, qui doivent se faire simultanément. En effet, si la mousse ne durcit pas assez rapidement elle peut se rétracter voire retomber complètement, et si la réaction est trop exothermique, le mélange peut durcir avant que l'expansion complète puisse se faire. L'homogénéité des mousses tient en grande partie à cet équilibre délicat, qui

peut d'ailleurs être perturbé par la température extérieure et par les pertes thermiques au travers des parois du moule, fonctions de sa nature (métal, verre, bois, ...) mais aussi de la quantité de matière qu'il renferme.

Composé	Quantité (g)	Rôle
<b>Tannin</b>	30	Base de la résine
<b>Alcool furfurylique</b>	10.5	Durcisseur / agent exothermique
<b>Formaldéhyde (37%)</b>	7.4	Agent réticulant
<b>Eau</b>	6	Solvant
<b>Acide</b>	11	Catalyseur
<b>Diéthyléther</b>	3	Agent moussant

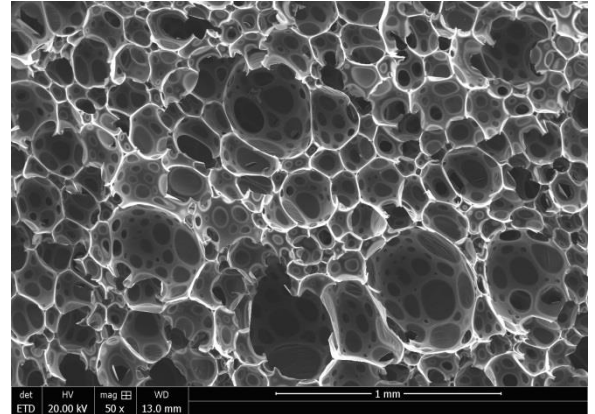


Figure 30 Image d'une mousse standard au microscope électronique à balayage ( $\times 50$ ).

Table 2 Composition d'une mousse standard de tannin et rôle des réactifs.

- **Description et influence des paramètres**

Les mousses obtenues présentent des cellules ellipsoïdales ouvertes et sont partiellement réticulées (Figure 30). Les fenêtres identifiables sur les parois cellulaires, représentant les zones de contact entre bulles de gaz, peuvent être recouvertes de très fines membranes qui ont été la plupart du temps fissurées ou perforées, soit sous la pression du gaz, soit par le retrait de la matière au cours de son durcissement et de son séchage.

Lors du moussage, la mousse s'expande surtout verticalement dans le cas des moules plus hauts que larges (types béchers), et la structure obtenue n'est alors pas homogène sur l'ensemble de sa hauteur. Les cellules sont en effet allongées dans le sens de moussage et l'anisotropie varie dans la hauteur. La partie inférieure de la mousse est aussi très hétérogène (présences de grandes cavités). La Figure 31 représente de façon de façon très exagérée ces inhomogénéités. Il faut noter que ces problèmes ont été par la suite en grande partie résolus par la modification des formulations (voir plus bas), par l'agitation mécanique (au lieu de manuelle) avec un temps de mixage optimisé pour chaque cas, et avec l'utilisation de moules plus larges que hauts, ainsi que par l'assistance au moussage d'une source de température extérieure (type étuve).

L'influence du moule a été étudiée [72] par comparaison entre deux moules de diamètre de 6 et 12 cm, et aucune influence n'a été détectée sur les densités des mousses résultantes. Il a aussi été essayé de limiter la hauteur d'expansion en la bloquant mais cela a mené à une forte augmentation de l'inhomogénéité et, localement, de la densité.

Le principal paramètre pour contrôler la densité des mousses est la variation de la quantité d'agent moussant. Il a été montré [72] que le volume des bulles de la mousse est directement proportionnel à la masse d'éther introduite et que l'on a la relation  $d \propto m_{\text{ether}}^{-1}$  (Figure 32). La quantité d'éther peut alors facilement être variée entre 1 et 6 g pour 30 g de tannins, les mousses les plus homogènes étant obtenues pour des densités comprises entre 0.04 et 0.16 g cm<sup>-3</sup>.

L'effet de la variation de la quantité d'alcool furfurylique est plus compliqué car deux phénomènes compétitifs sont présents. Son augmentation entrave le moussage car le durcissement de la résine se fait très rapidement, mais d'un autre côté il y a plus de chaleur dégagée par la réaction, ce qui favorise la volatilisation de l'éther. Il est alors très difficile de contrôler la structure par ce paramètre car celle-ci devient rapidement inhomogène.

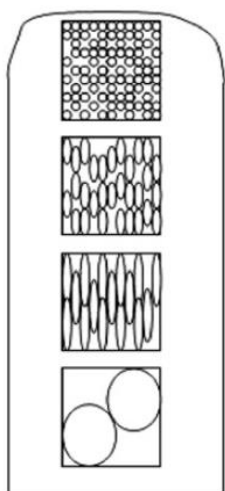


Figure 31 Inhomogénéités observées au sein de la mousse formée (celles-ci ont été très exagérées pour une meilleure compréhension) [72].

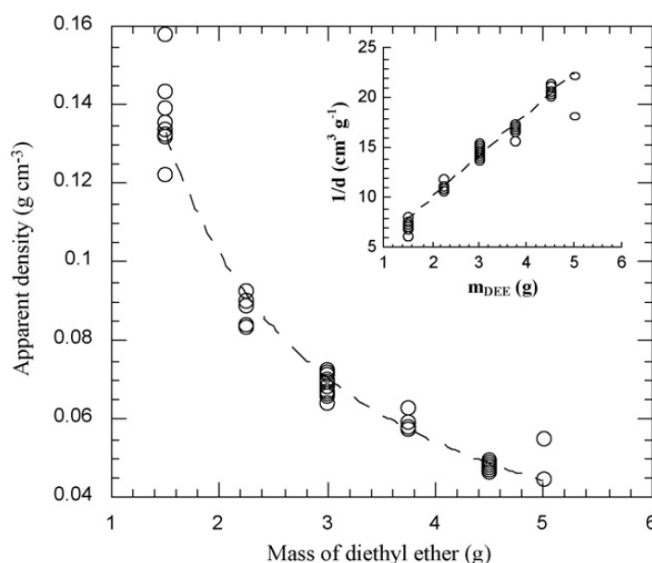


Figure 32 Relation entre la quantité d'éther diéthylique et la densité apparente [72].

### I/B.2.b. Description du processus de carbonisation

Des mousses de carbone sont obtenues par pyrolyse des mousses de tannins précédemment décrites. Elles sont carbonisées lentement, entre 1 et 4°C min<sup>-1</sup>, dans un four tubulaire en quartz ou en alumine jusqu'à 900°C sous un flux constant de gaz inerte (généralement N<sub>2</sub>) pour éviter la présence d'air et de gaz oxydants et pour évacuer les matières volatiles (Figure 33). Elles sont laissées 2h à 900°C pour assurer une pyrolyse complète. La perte de masse, très faible de 800 à 1100°C (Figure 35), indique que les composés volatils ont en grande partie été éliminés.



Figure 33 Transformation des mousses de tannin en mousses de carbone.

La perte de masse est d'environ 55% à 900°C, mais la mousse présente aussi un retrait volumique d'environ 57% [80]. Par conséquent, la densité résultante est quasi inchangée (Figure 34).

La nature chimique des tannins et de l'alcool furfurylique, ainsi que la grande réticulation de la résine, font que la mousse obtenue est en carbone vitreux et conserve la structure cellulaire de la mousse organique (au retrait près). L'étude des mousses avant et après carbonisation par spectrométrie de masse MALDI-ToF [81,82] a montré qu'un nombre non négligeable d'oligomères furaniques avec probablement 4, 6 ou plus de cycles furaniques résistent à la carbonisation. Le carbone vitreux obtenu contient donc une quantité non négligeable d'oxygène piégé au sein d'hétérocycles.

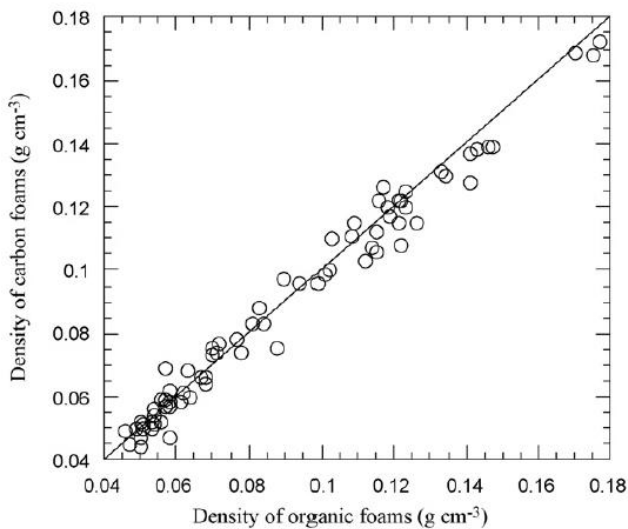


Figure 34 Comparaison des densités avant et après carbonisation [72].

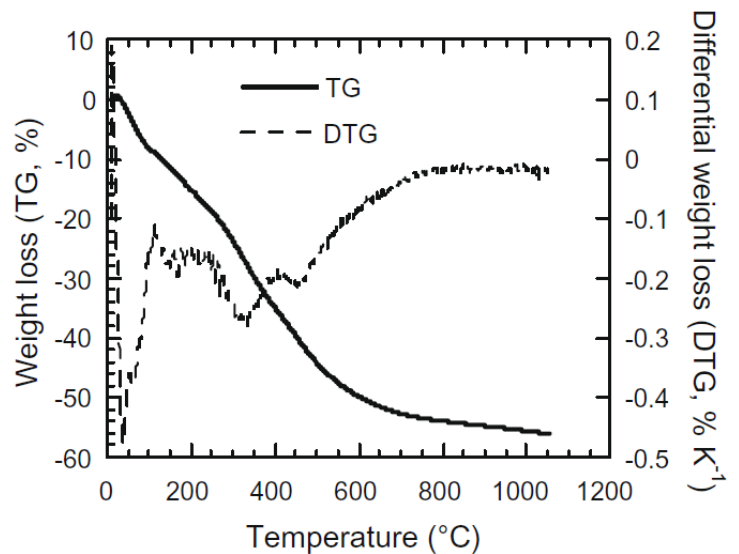


Figure 35 Analyse thermogravimétrique d'une mousse de tannin [80].

### I/B.2.c. Caractéristiques des mousses polymères et carbonées

La densité squelettique  $\rho_s$ , correspondant à la densité du solide constituant la mousse, a été mesurée par pycnométrie à l'hélium, selon le protocole suivant [72,80] : la mousse est réduite en poudre (pour minimiser toute influence d'une porosité fermée), pesée et placée dans une chambre hermétique de volume connu. Celle-ci est alors remplie d'hélium par purges successives, et le volume occupé par le solide est déterminé par différence. Les densités squelettiques des mousses organiques et de carbone sont alors 1.59 et 1.98 g cm<sup>-3</sup>,



respectivement. La porosité  $\Phi$  peut être facilement calculée à l'aide de la densité relative  $d_r = \frac{\rho}{\rho_s}$ , où  $\rho$  est la densité apparente, par la formule  $\Phi = 1 - d_r$ . Pour des densités apparentes allant jusqu'à  $0.16 \text{ g cm}^{-3}$ , les porosités correspondantes sont toutes supérieures à 90%, que cela soit pour les mousses organiques ou carbonées (Figure 36).

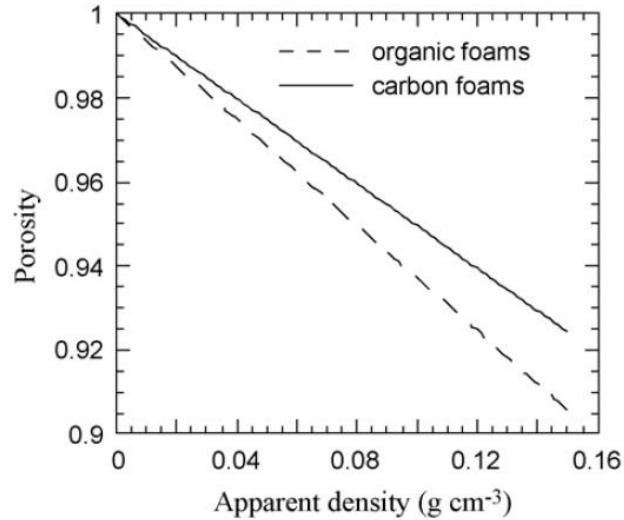


Figure 36 Evolution de la porosité en fonction de la densité apparente [72].

L'analyse au microscope électronique à balayage permet de caractériser la morphologie des mousses et particulièrement les dimensions des cellules et des interconnexions (fenêtres). Les cellules sont plus ou moins sphériques (ellipsoïdes allongées dans le sens de moussage), et on observe en moyenne six fenêtres plus ou moins circulaires par demi-sphères. Douze fenêtres par cellules sont alors supposées, ce qui correspond au nombre de coordination d'un empilement compact de sphères de mêmes dimensions. Les brins quant à eux ont une section triangulaire concave.

Pour des densités comprises entre  $0.04$  et  $0.14 \text{ g cm}^{-3}$ , les tailles de cellules moyennes vont de  $100$  à  $500 \mu\text{m}$  avec des diamètres de fenêtres moyens compris entre environ  $40$  et  $100 \mu\text{m}$ . Ces dimensions diminuent avec l'augmentation de la densité et sont différentes suivant la direction d'observation : suivant le sens de moussage Z ou dans le plan XY perpendiculaire à celui-ci (Figure 37). Les diamètres des cellules et fenêtres sont liés à la densité par des relations de la forme  $D \propto d^x$ . Les exposants  $x$  de ces lois de puissance sont proches de  $-1$  et de  $-0.7$  dans le plan XY et de  $-1.5$  et de  $-0.5$  dans la direction Z pour les diamètres des cellules et des fenêtres, respectivement.

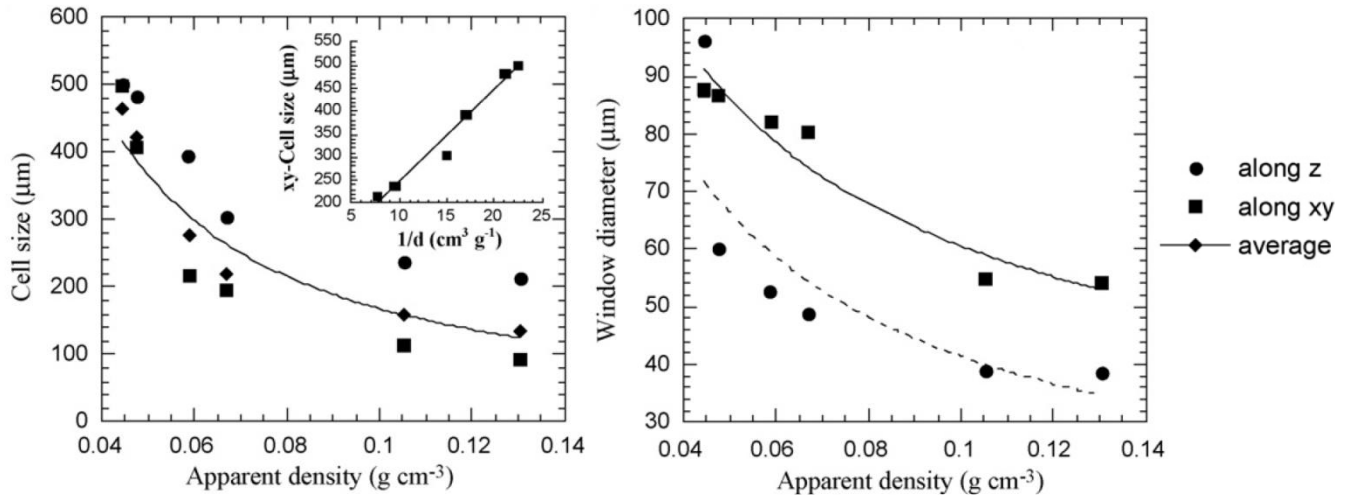


Figure 37 Relation entre les diamètres de cellules et de fenêtres avec la densité apparente suivant la direction de mesure. Les courbes tracées correspondent à des ajustements en lois de puissance [72].

La micro-tomographie aux rayons X a aussi été utilisée pour caractériser la structure des mousses dérivées de tannins [83], notamment la porosité totale et fermée, la taille des cellules, et la tortuosité. La résolution du tomographe ayant une valeur ( $4 \mu\text{m}$ ) supérieure à l'épaisseur de certaines membranes entre cellules, et les méthodes utilisées (présence de bruits sur les images après traitement) ont sûrement induit la sous-estimation des porosités totales et fermées qui ont été trouvées dans les gammes 80-90% et 0.01-0.07%, respectivement. La tortuosité est très probablement elle aussi sous-estimée (1.20 -1.35), mais il a cependant été observé que celle-ci diminue avec l'augmentation de la densité, ce qui est expliqué par une distribution plus étroite des tailles de cellules. Les tailles de cellules déterminées par tomographie sont inférieures à celles trouvées par microscopie électronique et leurs distributions pondérées en nombre sont relativement homogènes (un pic plus ou moins large) mais non gaussiennes.

La surface spécifique des mousses a été mesurée par adsorption d'azote et celle-ci a été trouvée très faible : environ  $0.89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour une densité de  $0.067 \text{ g cm}^{-3}$  [80]. Cette faible valeur s'explique par une structure macroporeuse n'ayant pas de microporosité de surface. Celle-ci peut cependant être créée par activation. Des mousses ont ainsi été obtenues avec des surfaces spécifiques allant jusqu'à  $1875 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [84,85].

### I/B.3. Modification de la structure des mousses de tannins - évolution des formulations

- **Utilisation de différents agents moussants**

Différentes techniques de moussage peuvent être utilisées pour préparer des mousses de tannin. Concernant le moussage physique, i.e., par ébullition d'un liquide volatil, différents solvants ont été testés par Tondi [71] mais l'éther diéthylique semblait être le plus adapté d'entre eux. L'éther de pétrole et le pentane sont hydrophobes et leurs mélanges dans la solution aqueuse sont très difficiles, ce qui engendre des mousses non homogènes. L'utilisation de l'acétone rend le contrôle du moussage très compliqué de par son point



d'ébullition trop élevé (56°C). Des travaux plus récents [86] ont cependant montré que même si le pentane n'est pas soluble dans la solution initiale, il peut être utilisé comme agent moussant en le combinant avec l'éther. Des structures différentes sont alors obtenues : les cellules sont plus sphériques et plus grandes, et la densité est plus élevée (Figure 38).

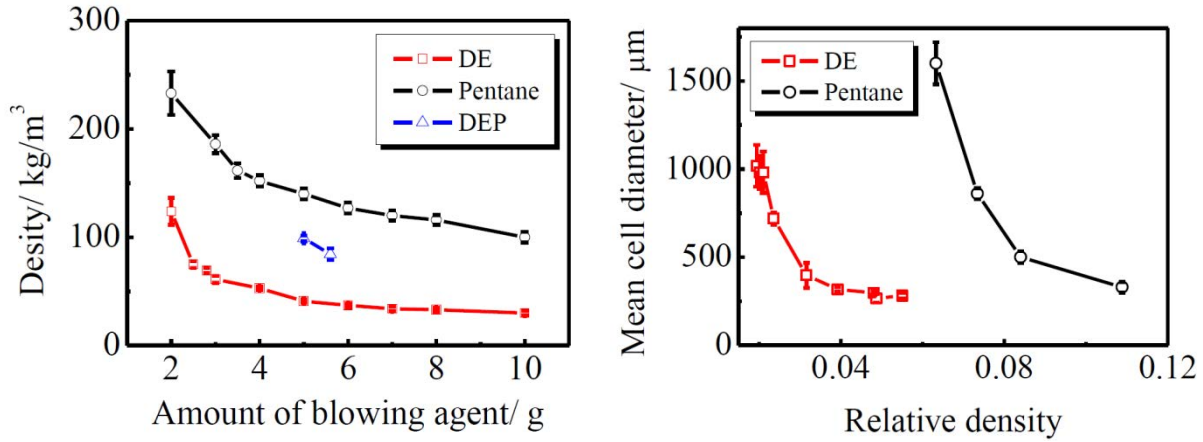
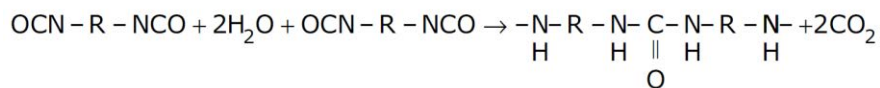


Figure 38 Influence de la nature de l'agent moussant (DE : diéthyléther ; DEP : mélange 1:1 massique de diéthyléther et de pentane). A gauche : densité apparente en fonction de la quantité d'agent moussant, et à droite : diamètre moyen des cellules en fonction de la densité relative [86].

Une autre technique sans agent moussant et facilement mise en œuvre a été exposée dans de récents travaux réalisés par Szczurek et al. [16]. Ces mousses sont obtenues seulement à partir de tannin, d'hexamine (en remplacement du formaldéhyde) et de tensioactifs. La technique consiste, à l'image des blancs d'œufs montés en neige pour en faire des meringues, à incorporer de l'air dans le mélange fouetté vigoureusement jusqu'à obtenir une mousse liquide stable, puis à provoquer sa réticulation et son durcissement en la chauffant. Bien que cette technique soit prometteuse, la présente étude s'est concentrée sur les mousses utilisant des agents moussants à bas point d'ébullition.

- **Modification par les isocyanates**

Les isocyanates sont des composés très courants entrant dans la préparation des mousses polyuréthanes. Ces composés ne sont pas renouvelables et même toxiques, mais peuvent avantageusement être ajoutés en faibles quantités aux formulations à base de tannin pour modifier grandement les propriétés des mousses résultantes. Ils ont déjà été utilisés (Figure 39, [74,87]) sous la forme de gel monocomposant ou sous la forme de pMDI (polyMethyleneDiphenylDiisocyanate). Le gel utilisé possède un grand nombre de groupes isocyanates réactifs et la différence principale entre les deux composés réside dans la différence de viscosité. Des résultats relativement similaires ont été obtenus. Comme expliqué précédemment, les isocyanates réagissent avec l'eau en dégageant du dioxyde de carbone selon la réaction :



Il y a donc, en plus du moussage physique produit par la présence de diéthyléther, un moussage chimique dû à cette réaction de formation de CO<sub>2</sub>. L'addition d'isocyanates procure donc un moussage mixte physique-chimique.

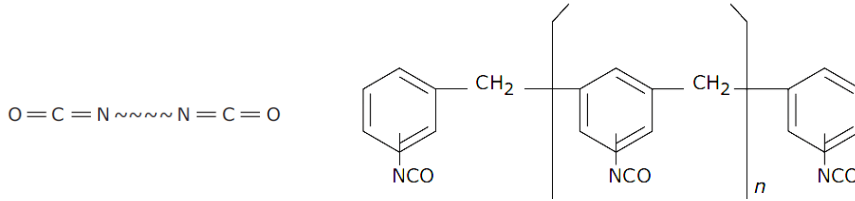


Figure 39 Gel polyuréthane monocomposant (à gauche) et pMDI (à droite).

Dans [74], les mousses de carbones dérivées de ces mousses de tannins modifiées ont été analysées. Elles sont obtenues par pyrolyse dans les mêmes conditions que les mousses standard. Comme leur retrait est plus faible, la densité résultante est légèrement inférieure à celle des mousses standard. Néanmoins, ce type de formulations permet d'obtenir une plus large gamme de densités.

Outre l'apport du moussage chimique, l'incorporation d'isocyanates permet aussi d'obtenir des brins et des parois cellulaires plus épais, ainsi que des fenêtres beaucoup plus petites (interconnectivité plus faible, voir Figure 40). Il est alors possible dans une certaine mesure de contrôler indépendamment la densité et la taille des cellules. Une taille de cellules maximales de 500 μm (pour 3 g de diéthyléther et après carbonisation) a été observée avec 4.25 g de pMDI pour 30 g de tannin. Cela résulte de la compétition de deux effets antagonistes : la production de gaz qui augmente la taille des cellules, et la production de chaleur qui accélère la polymérisation. La relation  $d \propto m_{\text{éther}}^{-1}$  (voir Figure 32) est conservée, mais à cause du moussage chimique, la taille moyenne de cellules n'est plus décrite par la relation  $D \propto d^{-1}$  (dans le plan XY) comme observé sur la Figure 41.

Il est important de noter que l'incorporation d'isocyanates, bien que produisant des tailles de cellules plus homogènes, peut aussi favoriser la présence de petites cellules (générées par le CO<sub>2</sub>) aux côtés de celles produites par l'agent moussant. Une conséquence de ce moussage mixte est l'obtention de brins pouvant être poreux.

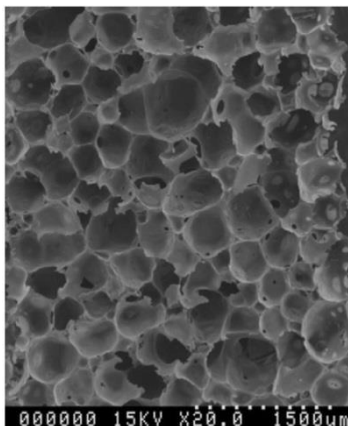


Figure 40 Mousse de carbone modifiée avec 4.25g de pMDI pour 30g de tannin, vue au microscope électronique à balayage [74.]

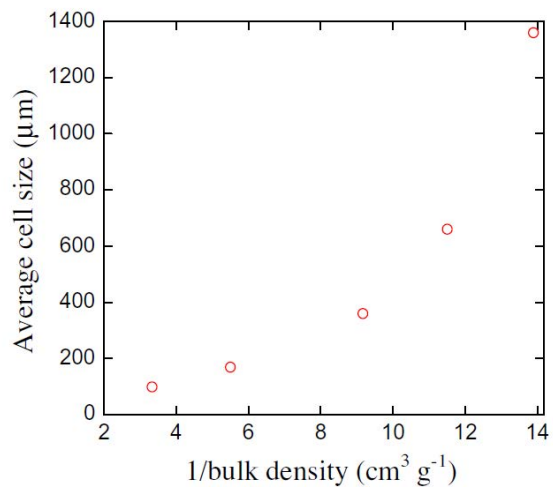


Figure 41 Evolution de la taille de cellules moyenne en fonction de l'inverse de la densité pour des mousses modifiées avec du pMDI [74].

Il a aussi été observé que la méthode d'incorporation des isocyanates a un rôle très important sur la structure finale de la mousse. Pour le gel monocomposant, une meilleure dispersion est obtenue en le mélangeant tout d'abord avec les tannins, puis en incorporant le mélange d'alcool furfurylique et d'eau, suivis des autres composés. Pour le pMDI, plus liquide, une mousse plus homogène est obtenue en l'incorporant à la fin du mélange des différents composés, juste avant d'ajouter le catalyseur.

- **Substitution du formaldéhyde**

Le formaldéhyde agit comme agent réticulant au sein de la mousse et se retrouve donc complètement piégé au sein de la structure. Ainsi bien que classé en tant que carcinogène humain depuis 2011, le taux d'émission de formaldéhyde dans l'air, après moussage et vieillissement de quelques jours, est inférieur aux normes les plus sévères [88]. Il a cependant été jugé bon d'essayer de limiter son usage tant pour limiter la toxicité pour les opérateurs réalisant les mousses que pour satisfaire l'opinion publique qui préfère limiter tout risque lié à l'utilisation de tels produits.

Des mousses ont été réalisées sans formaldéhyde en augmentant la quantité d'alcool furfurylique pour amplifier le dégagement de chaleur (20-21 g pour 30 g de tannin) et éviter ainsi à la mousse formée de retomber en raison d'un durcissement tardif [89,75,90]. En effet, le durcissement dépend de la température, et si celle-ci augmente assez vite, la résine se solidifiera plus rapidement. L'augmentation drastique de la quantité d'alcool furfurylique permet aussi de diminuer la quantité d'acide nécessaire à catalyser la réaction. Les mousses obtenues sont alors peu denses (environ  $0.03 \text{ g cm}^{-3}$ ), donc moins rigides que les mousses standard, et présentent des cellules moins sphériques, couvertes de fines membranes légèrement craquelées (voir Figure 42). Des mousses sans formaldéhyde mais aussi sans agent moussant ont encore été réalisées [75] sur le même principe en ajoutant un peu de pMDI pour rigidifier la mousse et participer au moussage.

Le formaldéhyde peut aussi être substitué par d'autres molécules moins toxiques et volatiles, telles que le glutaraldéhyde et le glyoxal. Leur réactivité est cependant plus faible que celle du formaldéhyde, et la réticulation dans le cas des tannins de mimosa est moins efficace [71]. Ils sont alors surtout utilisables lors de l'utilisation de tannins très réactifs tels que les tannins de pin [91].

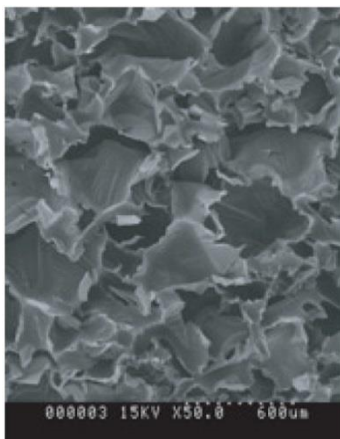
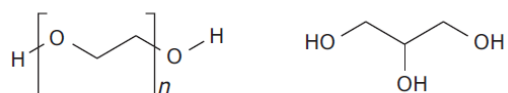
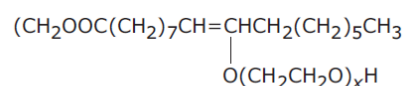


Figure 42 Mousses de tannins sans formaldéhyde [88].



(a) polyéthylène glycol

(b) glycérol



(c) huile de ricin éthoxylée

Figure 43 Plastifiants et tensioactif utilisés dans les mousses à base de tannins.

- **Utilisation de plastifiants et tensioactifs**

Différents plastifiants, notamment le glycérol et le polyéthylène glycol (PEG) et des tensioactifs tels que l'huile de ricin éthoxylée, ont déjà été utilisés dans des formulations de mousses de tannins (Figure 43, [76,90-93]). Il a été montré que l'on peut obtenir des mousses flexibles à l'aide de glycérol [92], mais aussi par l'ajout à la formulation standard de polyéthylène glycol (PEG400) et d'une grande quantité d'huile de ricin éthoxylée (respectivement 8 g et 16 g pour 30 g de tannin, [90]). Ces deux derniers composés ont de forts impacts sur la structure des mousses, et leurs rôles ont été expliqués plus en détails dans [93].

L'huile de ricin est d'origine végétale, extraite des graines de *Ricinus communis*. Un tensioactif non-ionique est obtenu après réaction avec l'oxyde d'éthylène, utilisé industriellement pour ses propriétés d'émulsifiant, d'agent mouillant, de détergent, de lubrifiant ou de stabilisant. Ce tensioactif est utilisé dans la formulation de mousses pour diminuer l'énergie de surface nécessaire à la stabilisation des bulles. Lacoste et al. [93] ont étudié son comportement dans une formulation de mousse à base de tannins de pin maritime (*Pinus pinaster*) contenant aussi du PEG400. Il a été observé que durant le processus de moussage ce tensioactif permet de favoriser l'expansion. Cela a comme conséquence de diminuer le temps d'induction entre l'ajout du catalyseur et le début du moussage, de diminuer la température interne et donc de diminuer la vitesse d'expansion. Cette dernière est très rapide dans le cas d'une mousse standard et le gaz émis part brutalement hors de la mousse, alors qu'avec le tensioactif son départ se fait progressivement. La vitesse maximale d'expansion, donc d'expulsion du gaz, est alors atteinte à la température d'ébullition de l'agent moussant. Des mousses plus homogènes peuvent alors être obtenues.

Le PEG400 est, en raison de son faible poids moléculaire, sous la forme d'un liquide visqueux et faiblement toxique. Il est très largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, notamment dans des savons, crèmes, gels ou encore récemment pour les liquides de cigarettes électroniques. Il est très hydrophile mais est à la fois hydrosoluble et liposoluble. Dans la même étude que précédemment [93], il a été montré que l'introduction de PEG400 diminue la viscosité et permet une meilleure homogénéisation de la température au sein du mélange. Ainsi l'augmentation de température, la réticulation et l'expansion se font plus lentement. Un retrait croissant est cependant observé en augmentant la quantité de PEG400 car la mousse n'est pas encore durcie à la fin de l'expansion. Ce phénomène pourrait être évité par l'utilisation d'un apport de chaleur externe.

L'huile de ricin éthoxylée et le PEG400 permettent donc de contrôler l'expansion de la mousse et ainsi d'obtenir une plus grande homogénéité. Ils offrent en même temps la possibilité de contrôler la densité résultante sans varier la quantité d'agent moussant. L'effet du tensioactif reste prépondérant devant celui du PEG, et ce dernier provoque un retrait de la structure qui dépend de la température extérieure.

## II/ PROPRIETES PHYSIQUES DES MOUSSES

### II/A. Propriétés mécaniques

Les matériaux cellulaires ont un comportement mécanique très singulier dû à la structure de leur porosité. Comme expliqué dans la première partie, cette structure particulière permet d'étendre considérablement la gamme de propriétés accessibles avec les matériaux denses. Parmi celles-ci, les propriétés mécaniques sont des plus importantes car, outre les utilisations en tant que matériaux structuraux ou absorbeurs de chocs, une bonne tenue mécanique est exigée pour la plupart des applications (filtres, isolants, ...).

Les propriétés mécaniques peuvent être étudiées en compression, traction, flexion ou cisaillement, et sous forme de sollicitations uniaxiales ou multiaxiales. Lorsque les mousses sont utilisées pour leurs propriétés mécaniques, elles le sont généralement pour leur bon rapport résistance à la compression / densité, et surtout pour leur capacité à absorber les chocs. Les tests en compression uniaxiale sont donc très largement répandus dans la littérature, et ce d'autant plus qu'ils sont relativement aisés à réaliser. A cette fin, la mousse est usuellement découpée en cylindre ou en parallélépipède et insérée entre les deux plateaux de la machine d'essai. Le plateau supérieur est descendu à vitesse constante et un capteur de force, installé dans ce dernier, mesure la force résultante lors de la compression de la mousse. La nature du matériau constitutif et la structure poreuse de la mousse vont alors déterminer son comportement.

#### II/A.1. Les différents comportements en compression

Un essai de compression de mousse permet d'obtenir une courbe de la contrainte en fonction de la déformation, décrivant de façon globale son comportement. Ashby et Gibson [1] ont identifié trois types de comportement différents selon la nature du matériau constitutif : élastomère, élastoplastique et élastique-fragile (Figure 44). Dans les trois cas, la courbe commence par une pente linéaire correspondant à la zone de déformation élastique, suivie d'un plateau de compression puis d'une brusque augmentation de la contrainte. Ces trois types de comportement mécanique ont été obtenus, suivant les formulations utilisées, pour les mousses organiques à base de tannins. La mousse dite standard a cependant un comportement de type élastoplastique. Toutes les mousses de carbone ont un comportement de type élastique-fragile à cause de la nature fragile du carbone vitreux.



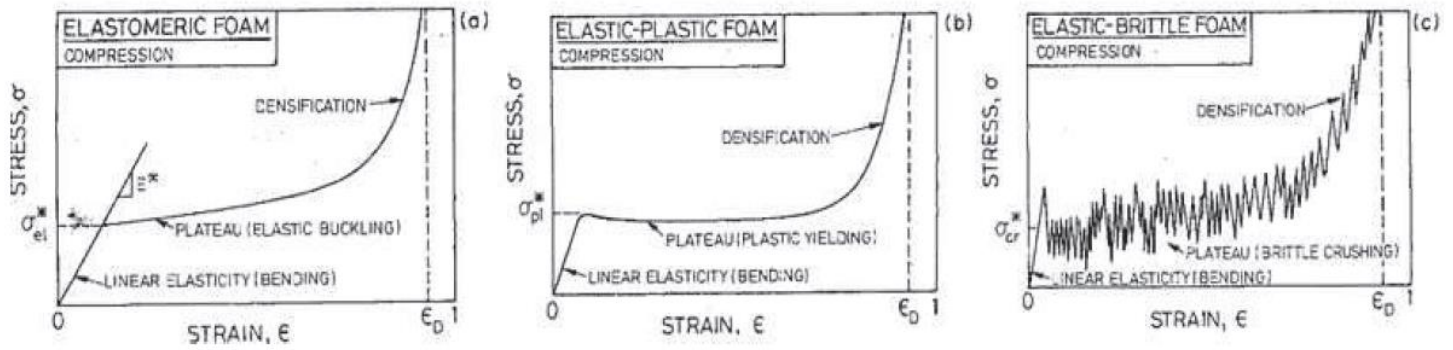


Figure 44 Les trois comportements mécaniques définis par Ashby et Gibson: a) élastomère, b) élastoplastique, c) élastique-fragile [1].

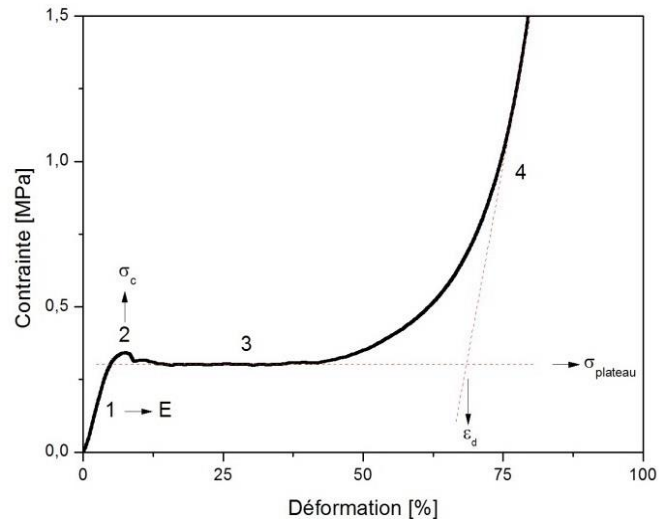
Les courbes de compression des mousses présentent quatre zones caractéristiques (Figure 44) :

- Une première partie (1) présentant une pente linéaire, correspondant à une déformation élastique. Elle est relativement courte (quelques pourcents de déformation). D'après Ashby et Gibson, les mécanismes prédominants dans cette phase sont la flexion des brins et, dans le cas de cellules fermées, l'étirement des parois cellulaires. Une déformation plastique peut être observée à la fin de cette zone avant rupture. Le module d'Young, exprimant la rigidité de la mousse, est la pente de cette partie linéaire si l'on considère que l'effort est réparti de façon homogène dans toute la mousse.
- La zone (2) correspond à la rupture d'un ensemble de cellules. Dans le cas de la mousse de tannin organique exposé en Figure 45, une déformation plastique suivie d'une rupture ductile est observée. Une légère chute de la contrainte résulte de la perte de contact lié à la rupture, mais l'effort est directement repris par d'autres cellules. Selon la nature du matériau constitutif et la structure, cette transition est plus ou moins brutale. Dans le cas de matériaux fragiles, il n'y a pas de déformation plastique et la chute de contrainte peut être importante comme dans le cas (c) exposé en Figure 44.
- La troisième zone est un long plateau de compression dont l'allure dépend fortement de la nature du matériau constitutif. Dans le cas des mousses élastoplastiques, la contrainte de plateau est facilement déterminée, car sa valeur varie très peu sur une large plage de déformation. Les mousses élastiques sont caractérisées par l'absence à proprement parler d'un plateau, la contrainte augmentant légèrement et à peu près linéairement. Dans le cas des mousses élastiques-fragiles, un plateau moyen est visible mais celui-ci peut être marqué de fortes oscillations correspondant aux ruptures de couches de cellules. Ashby et Gibson [1] décrivent ces comportements par trois types de mécanismes prenant place au sein des brins des cellules : le flambage élastique, l'effondrement plastique, et la rupture ductile ou fragile.



- La dernière partie (4), appelée phase de densification, est caractérisée par une augmentation brutale de la contrainte. Les cellules, déjà rompues à ce stade, voient leurs débris se compacter sous l'effet de la pression, ce qui entraîne une diminution de la porosité. Ce faisant, le comportement de la mousse tend vers celui d'un matériau dense. Une déformation de densification ou maximale est souvent déterminée. Mais sa définition varie selon les sources : elle peut être déterminée au début de l'augmentation de la contrainte (fin du plateau), être considérée comme la déformation atteinte à la fin de l'essai, ou encore comme étant l'intersection de l'asymptote avec le plateau (voir Figure 45) ou l'axe des abscisses.

Figure 45 Courbe contrainte - déformation lors de la compression uniaxiale d'une mousse à base de tannin.



## II/A.2. Le modèle de Gibson et Ashby

Le modèle le plus répandu pour décrire les mousses solides est celui d'Ashby et Gibson. Ces auteurs ont modélisé les mousses comme des empilements de cellules cubiques (Figure 46), constituées de brins à section carrée de longueur  $l$  et d'épaisseur  $t$ . Ils ont différencié les cellules fermées et ouvertes en considérant les faces de ces dernières recouvertes de membranes ou non, respectivement.

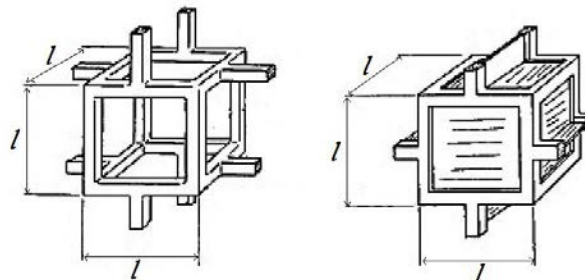


Figure 46 Cellules cubiques ouverte (à gauche) et fermée (à droite) du modèle d'Ashby et Gibson [1].

Les mécanismes liés à la déformation de la mousse peuvent alors être aisément observés sur ces géométries simples comme exposé en Figure 47 ([94] adapté de [1]). La flexion des brins provoque l'effondrement des cellules : par flambage des brins dans le cas des mousses élastomères, par apparition de charnières plastiques à la jonction des brins dans le cas des mousses élastoplastiques, et par rupture fragile des brins pour les mousses élastiques-fragiles.

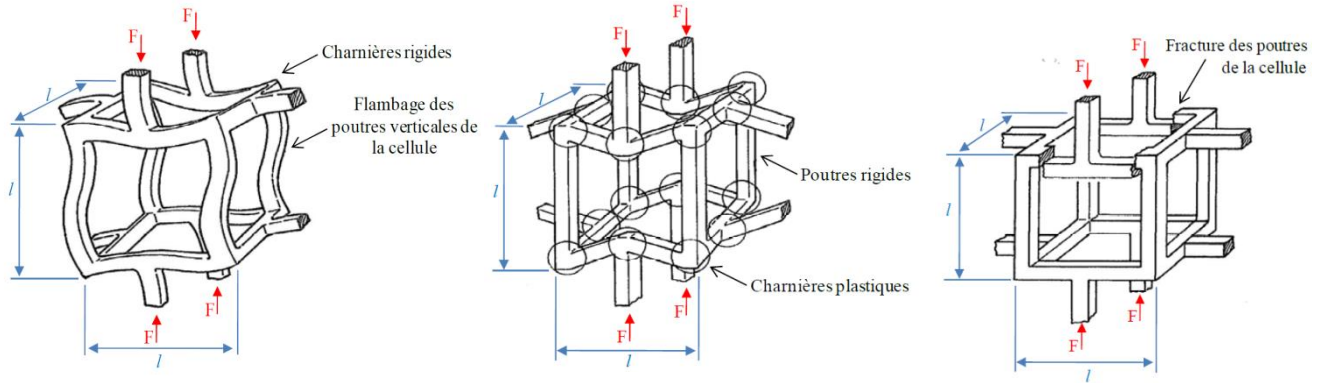


Figure 47 Mécanismes d'effondrement des cellules. De gauche à droite: flambage élastique, effondrement plastique et rupture fragile ([94] adapté de [1]).

Les propriétés macroscopiques sont alors exprimées en fonction des deux paramètres géométriques des brins,  $t$  et  $l$ , ainsi que des propriétés du matériau constitutif. La densité relative peut être exprimée en fonction de ces paramètres géométriques et de constantes liées au matériau et à la géométrie. On a alors, pour les mousses à cellules ouvertes :

$$d_r = \frac{\rho}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad \{\text{I-II/A.1}\}$$

Et pour les mousses à cellules fermées :

$$d_r = \frac{\rho}{\rho_s} \propto \left(\frac{t}{l}\right) \quad \{\text{I-II/A.2}\}$$

### II/A.2.a. Domaine élastique linéaire

Comme expliqué précédemment, dans le domaine élastique, les mousses à cellules ouvertes se déforment par flexion des brins des cellules perpendiculaires à l'effort. La théorie des poutres décrit alors ce comportement par les relations suivantes :

$$\sigma \propto \frac{F}{l^2} \quad \{\text{I-II/A.3}\} \quad \varepsilon \propto \frac{Fl^2}{E_s I} \quad \{\text{I-II/A.4}\}$$

avec  $E_s$  le module d'Young du solide constituant les brins et  $I = \frac{t^4}{12}$  le moment d'inertie d'un brin rectangulaire. On obtient alors le module d'Young de la mousse,  $E$ , par :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \propto \frac{E_s}{12} \left(\frac{t}{l}\right)^4 \propto E_s \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 \quad \{\text{I-II/A.5}\} \quad \text{d'où} \quad \frac{E}{E_s} = C d_r^2 \quad \{\text{I-II/A.6}\}$$

où  $C$  est une constante qui prend en compte la géométrie du milieu. Il a été montré (Figure 48 et [95]) par comparaison avec un grand nombre de données expérimentales que  $C \approx 1$  pour des mousses à cellules ouvertes. Pour des mousses céramiques ayant des brins eux-mêmes poreux, cette constante a été trouvée aussi faible que 0.3 [96].

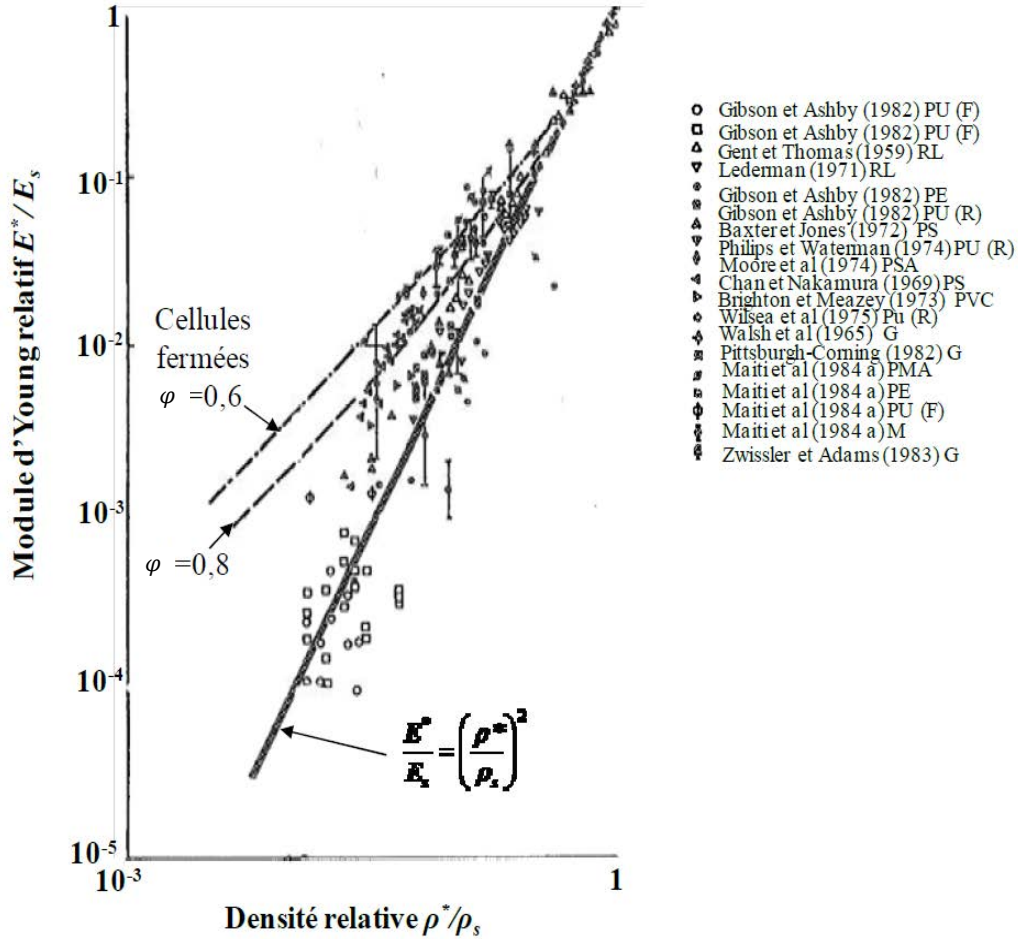


Figure 48 Représentation du module d'Young relatif en fonction de la densité relative pour différents types de mousses solides. La ligne continue représente l'équation {I-II/A.6} et les lignes discontinues représentent l'équation {I-II/A.7} ([17] adapté de [1]).

Pour des mousses à cellules fermées, il faut prendre en compte deux autres considérations : l'étirement du solide contenu dans les faces et la compression du fluide emprisonné dans les cellules. La relation {I-II/A.6} devient ainsi :

$$\frac{E}{E_s} \propto \varphi^2 \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^2 + (1 - \varphi) \frac{\rho}{\rho_s} + \frac{P_0(1 - \nu)}{E_s(1 - \frac{\rho}{\rho_s})} \quad \text{{I-II/A.7}}$$

avec  $\varphi$  le pourcentage de solide contenu uniquement dans les brins,  $P_0$  la pression initiale de gaz à l'intérieur des cellules, et  $\nu$  le coefficient de Poisson de la mousse. Le troisième terme, correspondant à l'influence du gaz piégé, ne sera pas pris en compte dans la suite de l'étude car les mousses considérées sont ici à cellules complètement ou partiellement ouvertes.

## II/A.2.b. Domaine non linéaire - plateau de compression

- **Effondrement élastique**

Dans le cas d'un matériau élastomère, les brins perpendiculaires au sens de compression travaillent en flexion jusqu'à un chargement critique pour lequel les cellules se tassent par flambage des brins parallèles au sens de compression. On trouve alors de manière similaire aux calculs précédents la relation suivante :

$$\frac{\sigma_{el}}{E_s} = C_1 d_r^2 \quad \{\text{I-II/A.8}\}$$

où  $\sigma_{el}$  est la contrainte de limite d'élasticité de la mousse. D'après les valeurs expérimentales [1],  $C_1 \approx 0.05$  pour les mousses à cellules ouvertes. Dans le cas de mousses à cellules fermées, la contribution due à la compression du gaz doit être prise en compte mais celle due à la présence de membranes est négligeable.

- **Effondrement plastique**

Dans le cas d'un matériau plastique, à partir d'un certain chargement en flexion, le moment exercé devient trop important et des charnières plastiques apparaissent au niveau des jonctions des brins. La mousse se déforme donc de façon plastique au niveau de ces jonctions. Pour une section carrée, ce moment maximum est défini comme :

$$M_{pl} = \frac{\sigma_{ys} t^3}{4} \quad \{\text{I-II/A.9}\}$$

$$\sigma_{pl} \propto \frac{M_{pl}}{l^3} \quad \{\text{I-II/A.10}\}$$

où  $\sigma_{ys}$  et  $\sigma_{pl}$  sont la contrainte de limite d'élasticité du matériau constitutif et la contrainte d'effondrement plastique, respectivement. A partir des relations {I-II/A.9} et {I-II/A.10}, on trouve, pour les mousses à cellules ouvertes:

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_{ys}} = C_2 d_r^{3/2} \quad \{\text{I-II/A.11}\}$$

avec  $C_2 \approx 0.3$  pour  $d_r \leq 0.3$ . Une relation légèrement modifiée, qui ne sera pas détaillée ici a aussi été décrite par Ashby et Gibson pour des mousses de plus hautes densités ( $d_r > 0.3$ ).

Pour les mousses à cellules fermées, il faut idéalement prendre en compte l'étirement des membranes et la compression du gaz. Si la contribution du gaz est négligée, l'équation devient simplement :

$$\frac{\sigma_{pl}}{\sigma_{ys}} \approx 0.3(\varphi d_r)^{\frac{3}{2}} + 0.4(1 - \varphi)d_r \quad \{\text{I-II/A.12}\}$$

- **Rupture fragile**

Les mousses constituées de matériaux tels que le carbone vitreux ont un mode de rupture fragile. Lorsque le moment dû à la flexion sur les brins perpendiculaires à l'effort de

compression devient supérieur au moment  $M_f$ , les brins se cassent. Pour une section carrée,  $M_f$  est lié au module de rupture du matériau par :

$$M_f = \frac{\sigma_{fs} t^3}{6} \quad \{\text{I-II/A.13}\}$$

où  $\sigma_{fs}$  est la contrainte à la rupture des brins, et comme précédemment on a :

$$\sigma_{fr} \propto \frac{M_f}{l^3} \quad \{\text{I-II/A.14}\}$$

où  $\sigma_{fr}$  est la contrainte à la rupture de la mousse. D'où une relation similaire à l'effondrement plastique pour les mousses à cellules ouvertes et fragiles:

$$\frac{\sigma_{fr}}{\sigma_{fs}} = C_3 d_r^{3/2} \quad \{\text{I-II/A.15}\}$$

La constante  $C_3$  est beaucoup plus difficile à estimer que pour les autres types de rupture. Une des principales raisons est la dispersion des données expérimentales (Figure 49) qui semblerait être liée à la difficulté à déterminer précisément le module de rupture des brins  $\sigma_{fs}$  à cause d'une mauvaise estimation de la taille des défauts au sein des brins. La valeur de  $C_3$  a été estimée à environ 0.2. De plus, on peut remarquer que pour l'effondrement plastique et la rupture fragile, les contraintes relatives évoluent avec la même loi de puissance de la densité relative, mais leur différence provient des coefficients des moments  $M_f$  et  $M_{pl}$ , respectivement 1/6 et 1/4. On peut donc s'attendre à ce que le coefficient  $C_3$  soit 2/3 de  $C_2$ , soit effectivement environ 0.2 comme déterminé par indentation.

De la même manière que pour les mousses plastiques, la contrainte relative à la rupture des mousses à cellules fermées est :

$$\frac{\sigma_{fr}}{\sigma_{fs}} \approx 0.2(\varphi d_r)^{\frac{3}{2}} + (1 - \varphi) d_r \quad \{\text{I-II/A.16}\}$$

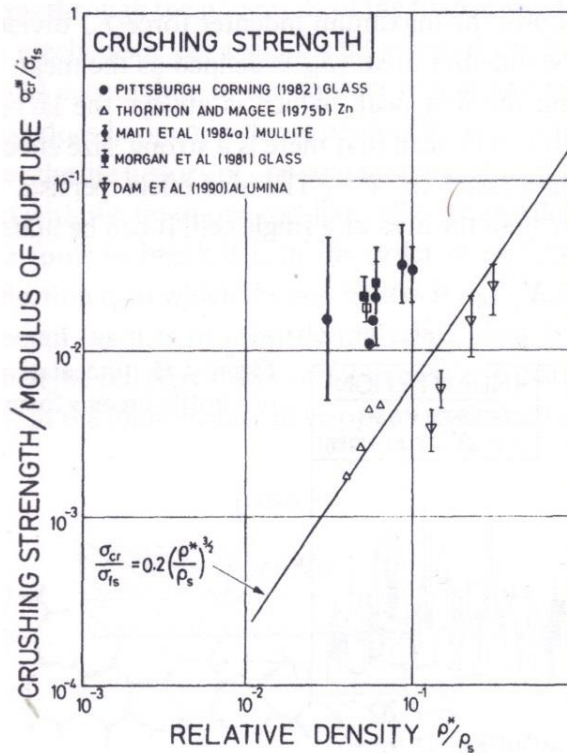


Figure 49 Représentation de la contrainte de rupture relative en fonction de la densité relative pour différents types de mousses solides. La ligne continue représente l'équation {I-II/A.15} [1].

### II/A.2.c. La densification des mousses

A l'extrême fin du plateau de compression commence la phase de densification. La mousse se compacte et son module tend progressivement vers celui du solide constitutif. La déformation de densification  $\epsilon_d$  est généralement déterminée comme l'intersection de l'asymptote à la partie la plus verticale de la courbe avec l'axe des abscisses.  $\epsilon_d$  se calcule simplement à l'aide de la formule suivante [97] :

$$\epsilon_d = 1 - \frac{d_r}{d_{rc}} \quad \text{\{I-II/A.17\}}$$

où  $d_{rc}$  est la densité relative à laquelle la structure commence à se compacter. Cette valeur est couramment estimée à environ 0.6. Elle a cependant été estimée à 0.15-0.16 pour des mousses de tannins et à 0.32-0.33 pour leurs homologues carbonées [9]. La détermination de la déformation de densification peut être grandement influencée par l'expulsion de débris lors de la compression. Ceci peut se produire parfois pour des mousses plastiques, mais cela affecte par contre toujours les mousses fragiles telles que les mousses carbonées. La plupart des études concernant des mousses fragiles ne s'attachent pas à cette partie des essais, mais celle-ci peut être cependant examinée avec précision si l'on utilise un système pour confiner la mousse durant le test [98].



## II/A.3. Autres modèles et approches

Beaucoup d'autres modèles que celui, classique, de Gibson et Ashby, décrivent le comportement mécanique des mousses. Parmi ceux-ci, nombreux sont ceux reposant en partie sur le modèle d'Ashby et Gibson mais adaptant différents paramètres comme la forme des cellules ou des brins. D'autres modèles utilisant le phénomène de percolation ont démontré leur pertinence pour décrire le comportement mécanique des milieux poreux. Les méthodes numériques sont aussi abondantes, et permettent de décrire des structures irrégulières comme avec le modèle de Voronoi [1]. La démocratisation de la tomographie RX a permis quant à elle l'obtention de maillages par éléments finis des structures réelles des mousses et ainsi des simulations très proches de la réalité [99].

### II/A.3.a. Modifications du modèle de Gibson et Ashby

L'empilement cubique du modèle de Gibson et Ashby correspond à une structure très simplifiée qui certes permet de bien appréhender et modéliser les phénomènes mis en jeu, mais qui reste loin de la structure réelle. Des auteurs se sont alors intéressés à l'utilisation d'autres types de structures comme les tétraèdres, les dodécaèdres ou les tétrakaidécaèdres. De nombreuses études [7,8,12,100-102] se sont penchées sur la modélisation à base de tétrakaidécaèdres, notamment à l'aide d'éléments finis. Cette forme de cellule est en effet un bon choix entre représentabilité de la structure réelle et facilité de mise en œuvre (surtout comparé au modèle de Wheaire et Phelan).

Dans la première étude concernant le comportement élastique de mousses à cellules tétrakaidécaédriques ouvertes [103], les brins étaient considérés de longueur  $l$  et de section carré avec une arête  $t$ . La relation suivante a été obtenue :

$$\frac{E}{E_s} = \frac{2 + \frac{t}{l}}{18} d_r \quad \{\text{I-II/A.18}\}$$

Pour n'avoir que le seul paramètre  $d_r$  dans l'équation, la relation suivante peut être utilisée pour un tétrakaidécaèdre ouvert à base de brins à section carré [1]:

$$d_r = 1.06 \left(\frac{t}{l}\right)^2 \quad \{\text{I-II/A.19}\}$$

Cette relation a par la suite été démontrée pour des brins à section triangulaire, puis pour une forme encore plus proche de la réalité : la section de type Plateau-Gibbs [12].

$$\frac{E}{E_s} = \frac{1.009d_r^2}{1 + 1.514d_r} \quad \{\text{I-II/A.20}\}$$

Concernant les mousses à cellules fermées, il a été montré, dans l'étude par éléments finis de mousses métalliques fragiles à cellules tétrakaidécaédriques [104], que la déformation est plus grande au niveau des membranes recouvrant les faces qu'au niveau des brins. Il en résulte qu'une augmentation du pourcentage de solide contenu dans les brins n'entraîne pas de changement considérable du module mais diminue la contrainte à la rupture.

### II/A.3.b. Modèles liés à la percolation

Des modèles phénoménologiques utilisant le phénomène de percolation pour décrire le module élastique de solides poreux ont été amplement étudiés (voir références dans [9]). La percolation prédit en effet bien les lois en puissance trouvées expérimentalement et utilisées dans le modèle de Gibson et Ashby [105]. Certains de ces modèles ont été adaptés aux mousses et le modèle de Sudduth [106] s'est notamment révélé être pertinent pour décrire l'évolution du module en fonction de la porosité pour les mousses de tannins, organiques et carbonisées [9]. Ce modèle initialement utilisé pour des céramiques poreuses est défini de façon générale par :

$$\ln\left(\frac{E}{E_s}\right) = \left(\frac{[E]\Phi_c}{\xi - 1}\right) \left\{ \left(\frac{\Phi_c - \Phi}{\Phi_c}\right)^{1-\xi} - 1 \right\} \quad \text{si } \xi \neq 1$$

{I-II/A.21}

$$\ln\left(\frac{E}{E_s}\right) = -[E]\Phi_c \ln\left(\frac{\Phi_c - \Phi}{\Phi_c}\right) \quad \text{si } \xi = 1$$

Avec  $[E]$  le module intrinsèque,  $\xi$  le coefficient d'interaction de porosité et  $\Phi_c$  la porosité critique pour laquelle  $E = 0$ .  $[E]$  et  $\xi$  sont des paramètres ajustables, déterminés expérimentalement. Pour les mousses de carbone dérivées de tannins, les coefficients d'interactions dans les directions Z et XY ont été trouvés égaux à 3.02 et 1.34, respectivement. Ces valeurs sont élevées comparé à celles trouvées pour des mousses de verre [107]. Elles peuvent être expliquées par un mauvais alignement des cellules (désordre élevé) provoquant l'apparition de cisaillement et de flexion au sein de celles-ci.

### II/A.3.c. Absorption d'énergie et résistance à l'impact

L'absorption de l'énergie de chocs mécaniques est une des applications les plus répandues pour les mousses. En effet, lors d'un choc, celles-ci vont se déformer, réversiblement ou non selon leur nature, tout en absorbant l'énergie mécanique qui ne sera ainsi pas transmise ou restituée.

L'énergie absorbée par unité de volume par déformation de la mousse peut simplement être calculée en déterminant l'aire sous la courbe contrainte-déformation ( $\sigma$ - $\varepsilon$ ) jusqu'à une certaine déformation. (Figure 50, [17] adapté de [1]) On remarque alors que seulement très peu d'énergie est absorbée en régime linéaire élastique, mais que l'effondrement des cellules par flambage, effondrement plastique ou fragile, permet une grande dissipation d'énergie à contrainte quasi-constante. Le plateau de compression explique donc la grande absorption d'énergie mécanique par les mousses comparée à celle d'un solide non poreux.

L'énergie absorbée par unité de volume jusqu'à une déformation donnée  $\varepsilon$  s'exprime alors comme :

$$W = \int_0^{\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad \{\text{I-II/A.22}\}$$

Lorsque le plateau est horizontal, i.e., que la contrainte est quasi-constante et égale à  $\sigma_{pl}$ , on a approximativement :

$$W \approx \sigma_{pl} \varepsilon \quad \{\text{I-II/A.23}\}$$

En fonction du matériau utilisé, la contrainte et donc l'énergie absorbée peuvent dépendre de la vitesse de déformation et de la température.

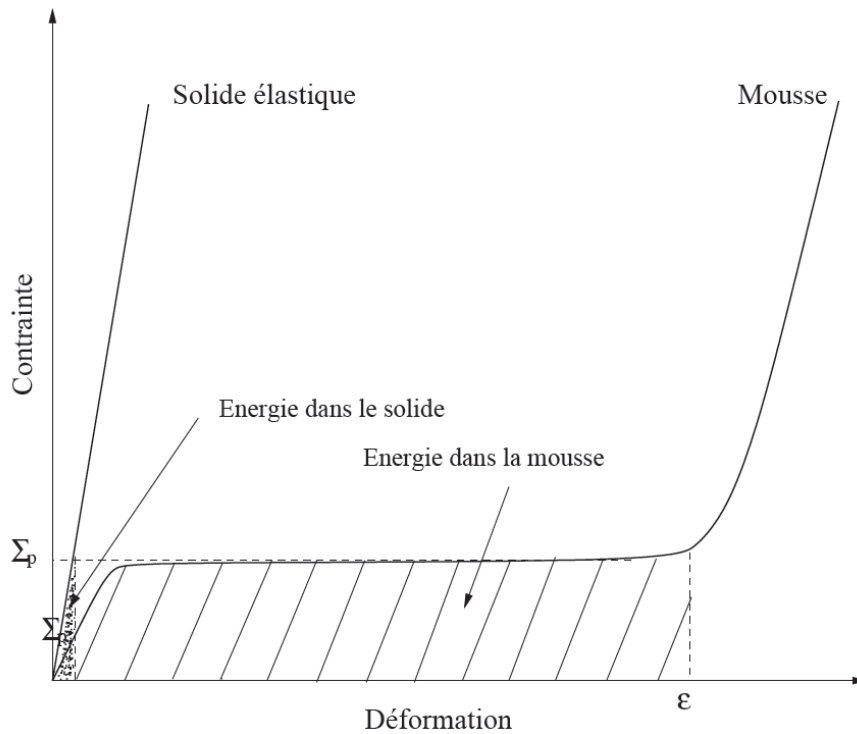


Figure 50 Comparaison de l'énergie absorbée à une même contrainte pour une mousse préparée à partir d'un solide élastique, et pour ce même solide non poreux ([17] adapté de [1]).

## II/A.4. Influence des paramètres structuraux et expérimentaux

La densité est très utilisée dans les modèles, et son influence est donc maintenant bien établie. Pour la connectivité, les états extrêmes (porosité complètement ouverte ou fermée) sont eux aussi bien connus, mais même si les travaux ont montré l'influence d'états intermédiaires (par ex. semi-réticulé comme les mousses de tannins), leur modélisation reste à approfondir. L'effet de la taille des cellules, ainsi que celui des conditions expérimentales, ont cependant déjà été bien étudiés, et les principaux résultats sont exposés dans cette partie.

### II/A.4.a. Influence de la taille des cellules

L'influence de la taille des cellules est un sujet complexe qui, malgré un certain nombre de travaux dédiés, est encore étudié. En effet, l'influence exercée par ce paramètre dépend grandement du matériau, notamment de ce dont il est constitué et de son mode de rupture.

La théorie de Gibson et Ashby elle-même ne prévoit pas de dépendance entre le module de compression et la taille des cellules. De plus, des études ont confirmé cette absence de corrélation pour différents types de matériaux, notamment des mousses de carbone vitreux réticulées [108]. D'autres travaux ont cependant révélé une influence, souvent faible mais pouvant être non négligeable, sur le module et parfois sur la contrainte à la rupture [109-111]. Lorsque ces comportements sont expliqués, les auteurs décrivent ces différences par des changements au sein de la microstructure du matériau constitutif. Ceglia [109] dans sa thèse adapte le modèle de Gibson et Ashby en considérant des brins composés de deux matériaux constitutifs possédant des propriétés mécaniques légèrement différentes. Cette différence entre le polymère de surface et celui du cœur des brins pourrait être expliquée par une concentration plus importante de tensioactif dans le polymère de surface.

Dans le cas des matériaux fragiles, les effets de taille de cellules sont liés à la contrainte à la rupture des brins. En effet, il est connu que les matériaux fragiles se brisent à cause de défauts (fissures, plis de surface, ...) préexistant dans le matériau et créés lors de leur fabrication, ou ayant cause de la corrosion ou de l'abrasion (comme lors de l'usinage). La résistance à la traction d'un brin fragile peut alors être exprimée en fonction de la longueur  $2c$  de ces défauts par [1]:

$$\sigma_{fs} = \frac{K_{ICS}}{\sqrt{\pi c}} \quad \{\text{I-II/A.24}\}$$

avec  $K_{ICS}$  la ténacité, qui représente la capacité du matériau à résister à la propagation d'une fissure.

Pour obtenir des céramiques ou des verres résistants, il faut donc réussir à réduire au maximum la taille des défauts lors de leur fabrication. Selon Gibson et Ashby, la difficulté à prédire les résistances des mousses fragiles proviendrait de la difficulté à déterminer la taille des défauts au sein des matériaux. Brezny et Green ont étudié l'influence des défauts à la surface des mousses de carbone réticulées en les oxydant jusqu'à 500°C dans l'air et en

réalisant une analyse de la fracture des brins [112]. Ils ont alors confirmé que la résistance des brins est contrôlée par les défauts, et que celle-ci contrôle la résistance et la ténacité de la mousse. Ces défauts sont majoritairement présents en surface, contrairement au cas des céramiques qui s'effondrent à cause de fissures présentes dans le volume solide. La nature et les effets de ces défauts de surface ont été analysés récemment pour des fibres de carbone [113]. La théorie de Weibull a été grandement utilisée pour exprimer la résistance des matériaux fragiles en fonction de leurs défauts et notamment pour les mousses de carbone réticulées [108,114]. Les matériaux fragiles suivant une distribution de Weibull présentent des effets d'échelles : ils se rompent à des contraintes plus faibles lorsque leurs tailles augmentent, car la probabilité qu'il existe un défaut de structure capable de provoquer l'effondrement est aussi plus grande. Ce phénomène peut être décrit de façon simple en considérant deux brins de volumes  $V_1$  et  $V_2$  s'effondrant aux contraintes  $\sigma_{fs1}$  et  $\sigma_{fs2}$ . La relation entre ces paramètres peut alors être exprimée en fonction du module de Weibull  $m_w$  par :

$$\frac{\sigma_{fs1}}{\sigma_{fs2}} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{1}{m_w}} \quad \{\text{I-II/A.25}\}$$

Pour deux mousses à cellules ouvertes constituées du même matériau fragile et présentant des tailles de cellules  $l_1$  et  $l_2$ , le rapport de leurs contraintes à la rupture en compression peut être exprimé par [1] :

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^{\frac{3}{m_w}} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^{\frac{1}{m_w} - \frac{3}{2}} \quad \{\text{I-II/A.26}\}$$

Il est alors clair que pour des mousses à cellules ouvertes de même densité relative, la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation de la taille de cellule. Pour des mousses de carbone réticulées, le module de Weibull a été trouvé entre 4.5 et 6.2 par Huang et Gibson [114]. Mais une relation linéaire entre contraintes et tailles de cellules ( $m_w = 3$ ) a été trouvée par Brezny et Green [108]. De plus, en considérant que la variation de résistance des brins suit une distribution de Weibull, Huang et Gibson [115] ont déterminé la contrainte de rupture moyenne des brins selon :

$$\bar{\sigma}_{fs} = \sigma_0 \Gamma \left[ 1 + \frac{1}{m_w} \right] (2(m_w + 1)^2)^{1/m_w} d_r^{-1/m_w} l^{-3/m_w} \quad \{\text{I-II/A.27}\}$$

avec  $\sigma_0$  et  $m_w$  les propriétés du matériau caractérisant les défauts présents dans les brins, et  $\Gamma$  la fonction gamma. Les auteurs de [116] ont ajusté cette équation {I-II/A.27} aux valeurs de  $\sigma_{fs}$  trouvées par Brezny et Green pour déterminer les paramètres  $\sigma_0$  et  $m_w$ . Ils ont ainsi calculé la résistance des brins de leurs mousses de carbone réticulées en fonction de la taille de cellule et de la densité relative.  $\sigma_{fs}$  varie alors entre 543 et 1176 MPa pour des densités apparentes comprises entre 36 et 56 kg m<sup>-3</sup>. De ces travaux on peut conclure que le modèle de Gibson et Ashby (avec prise en compte de la variabilité de la résistance des brins) prédit bien la plupart des résultats expérimentaux, mais que des écarts peuvent être trouvés selon les conditions expérimentales (détaillées dans la partie suivante II/A.4.b).

Récemment, Delettrez [98] n'a pas utilisé cette distribution de Weibull mais a confirmé que l'augmentation de la taille de cellule diminue la contrainte du palier de compression et augmente les fluctuations de la contrainte sur ce plateau (pour des mousses de carbone réticulées recouvertes de SiC). L'augmentation des fluctuations sur le palier de compression peut alors s'expliquer dans la théorie de Weibull par une distribution plus large de tailles de défauts lorsque la taille des cellules augmente, ce qui entraîne alors une plus grande variabilité sur la valeur de la contrainte nécessaire à rompre un ensemble de cellules.

#### **II/A.4.b. Effets des paramètres expérimentaux**

Mora et Waas [116] ont étudié spécifiquement l'influence des effets d'échelle sur les propriétés mécaniques en compression de mousses de carbone réticulées. Ces effets sont liés à deux paramètres : la manière de transférer l'effort à l'échantillon, et la taille de l'échantillon.

L'effort peut être transmis de différentes manières à un échantillon, et la distribution de la charge, donc la rupture des brins au sein de celui-ci, est alors variable. Deux méthodes de transfert de charge ont été testées par le passé : la compression « classique » où la mousse est directement en contact avec les plateaux de compression, et une autre où les échantillons sont collés aux plateaux à l'aide d'une résine époxy de haute résistance. Dans le premier cas, il n'y a pas de rupture franche de l'échantillon : des brins se rompent progressivement (notamment aux surfaces de contact) jusqu'à provoquer des fractures successives d'ensembles de cellules correspondant au plateau de compression. Lorsque la mousse a préalablement été collée à ses extrémités, le transfert de charge s'effectue de manière bien plus uniforme sur toute la surface, et elle s'effondre alors avec un comportement purement fragile : la contrainte chute brutalement, et quasiment 100% de l'énergie est libérée. Cette méthode permet de déterminer la charge maximale admise par la structure, qui a été trouvée jusqu'à quatre fois supérieure à celle mesurée sans collage des faces. Brezny et Green [117] ont aussi utilisé cette méthode mais couplée à une analyse d'émission acoustique qui leur a permis d'observer des ruptures internes de brins avant l'effondrement de la structure et apparaissant dès le début de la compression. Cette dernière constatation prouve bien que la rupture en compression apparaît par une accumulation progressive de dommages. De plus, des effets de bords dus à la découpe des échantillons ont aussi été constatés [116,118], provoquant la rupture des cellules en surface. Ces effets sont difficiles à quantifier mais on peut considérer qu'une rangée de cellules (présentes à la surface) est déjà fracturée et qu'elle ne participe donc pas à l'effort global. Cette sous-estimation des propriétés mécaniques des mousses peut être minimisée en testant des échantillons ayant au moins 15 à 20 cellules dans toutes les directions. Le transfert de l'effort, et donc le contact entre la mousse et les plateaux de compression, conditionnent alors largement le comportement mécanique mesuré.

Les défauts des brins suivent une distribution de Weibull et sont donc sujets à des effets de volume. Lorsque la taille de l'échantillon augmente, la probabilité de présence d'un défaut pouvant provoquer sa rupture à une contrainte donnée augmente. La résistance des mousses de carbone vitreux réticulées étudiées varie en fonction du volume de l'échantillon, et particulièrement en fonction du rapport de l'aire de contact sur l'aire moyenne d'une



cellule. Mora et Waas ont divisé ces effets d'échelle en trois domaines : discret, continu, et un domaine de transition entre les deux précédents, correspondant à trois manières différentes de décrire le comportement de la mousse. Le domaine continu représente le cas général où la taille de l'échantillon est grande devant la taille de cellule, et la mousse peut donc être représentée comme un solide continu. Ces mêmes auteurs ont étudié ce domaine par trois modèles : l'indentation selon Gibson et Ashby, la mécanique linéaire élastique de la rupture, et une approche énergétique de la rupture (en utilisant l'énergie de surface). Le modèle de Gibson et Ashby donne une bonne approximation de la contrainte à la rupture, ce qui a été confirmé par Delettrez [98]. Mais les deux autres modèles donnent des résultats plus précis. De plus, l'approche énergétique permet de connaître le nombre de ruptures de brins nécessaire à l'effondrement de la structure. La rupture de 3 à 12% du nombre total de brins est nécessaire pour provoquer la rupture des mousses de carbone réticulées de Mora et Waas. Les domaines où la mousse se comporte comme un solide discret ou discret-continu (domaine de transition) ont été décrits à l'aide des notions de distributions de contraintes et de défauts non-uniformes au sein des échantillons. Il a alors été montré que la contrainte à la rupture augmente avec le volume de l'échantillon dans le domaine discret pour atteindre un maximum dans le domaine de transition, puis diminue dans le domaine continu. Il existerait donc une taille d'échantillon optimale maximisant la contrainte à la rupture.

## II/B. Propriétés acoustiques

### II/B.1. Introduction : l'utilisation des mousses en acoustique

Le contrôle des bruits et des vibrations est utile dans de nombreux domaines, des machines industrielles aux bâtiments, voitures et autres véhicules de transports. Depuis plusieurs dizaines d'années, la demande en matériaux et en systèmes isolants acoustiques s'est grandement accrue. Le nombre et l'efficacité des matériaux disponibles ont donc fortement augmenté et ont conduit à différents types de matériaux : des fibres (naturelles, minérales ou synthétiques) jusqu'à des mousses (polymères, métalliques ou céramiques) en passant par des matériaux granulaires (sable, graviers, ...) et composites divers (bétons poreux, bétons légers, ...). Selon les propriétés recherchées, ils peuvent être optimisés en variant la composition, l'épaisseur, l'état de surface et la mise en œuvre.

Les matériaux les plus utilisés pour obtenir une forte absorption acoustique sont poreux, qu'ils soient de type cellulaire (mousse), fibreux ou granulaire. Les mousses et les matériaux fibreux sont les plus utilisés pour les utilisations intérieures du fait de leur faible masse volumique. Les mousses polymères combinent une facilité de production, d'optimisation et de mise en œuvre, ainsi que de relativement faibles coûts, et sont donc les plus répandues. Parmi celles-ci, les mousses polyuréthane (partiellement jusqu'à complètement réticulées) et mélamine (complètement réticulées) sont les plus courantes sur le marché. Elles sont souvent combinées avec différents additifs pour obtenir des propriétés particulières comme une bonne résistance au feu, ainsi que des motifs de surface venant améliorer l'absorption aux basses fréquences.

D'autres types de mousses ont été développés pour résister à des environnements agressifs. Des mousses métalliques sont ainsi utilisées lorsque sont nécessaires à la fois une grande rigidité, un poids relativement faible, de bonnes tenues aux hautes températures et aux attaques (bio)chimiques. Des mousses minérales (comme en gypse [119]), en céramique [120,121] ou en carbone [122-124]) peuvent aussi être utilisées dans ces conditions extrêmes. Bien que très utiles dans ces conditions particulières, elles ne sont pas toujours aussi efficaces que les mousses polymères du point de vue de l'absorption acoustique.

Les matériaux acoustiques, notamment les mousses polyuréthanes et mélamines, ont déjà été très étudiés et optimisés, et la tendance actuelle est à l'obtention de performances similaires à l'aide de matériaux biosourcés [125-127]. Les matériaux acoustiques sont en effet majoritairement issus de l'industrie pétrochimique. Ce domaine est donc en plein cœur de la problématique actuelle qui est de prendre en compte tout le cycle de vie des matériaux et de considérer une production à partir de ressources renouvelables. Pour ces raisons, les mousses de tannins et leurs dérivées carbonées sont de bonnes prétendantes que cela soit pour une utilisation courante ou dans des environnements agressifs dans le cas des mousses de carbone. Les mousses dites « standard » ont déjà été étudiées par le passé dans ce but [128]. Il avait alors été observé que l'on peut appliquer le principe de double porosité en perforant les mousses pour augmenter l'absorption acoustique et moduler celle-ci à des fréquences ciblées. Pour aller plus loin dans cette étude, la bibliographie suivante ainsi que le

travail issu de cette thèse se sont alors focalisés sur le lien entre absorption acoustique et microstructure des mousses.

## II/B.2. L'absorption acoustique dans les milieux poreux

Les matériaux poreux sont constitués de deux phases : une phase solide et l'espace de pores, généralement saturé par un fluide (sauf mousses sous vide). Dans le cas de mousses ouvertes, ces deux phases sont complètement interconnectées. Le squelette plus ou moins rigide est donc entouré d'une phase fluide, généralement l'air, qui peut se mouvoir au sein de cette structure.

L'onde acoustique qui décrit les variations de pression se propageant dans le milieu va donc se propager tout d'abord dans la phase fluide, qui est le constituant majoritaire des mousses acoustiques (porosité généralement supérieure à 90%), mais aussi au sein du squelette solide. Pour une même onde initiale, il y a donc une double propagation simultanée s'effectuant de manière différente dans chaque phase. Différents mécanismes d'interaction entre le fluide et le squelette solide provoquent alors la dissipation d'une partie de l'énergie acoustique incidente. Ces mécanismes peuvent être classés en trois catégories :

- **Les effets visco-inertiels**

Les effets visqueux et inertiels sont de natures différentes mais proviennent tous deux du fait que le fluide ne se meut pas en phase avec la structure. L'un ou l'autre de ces deux phénomènes prédomine selon que la fréquence est inférieure ou supérieure à une fréquence angulaire critique dite fréquence angulaire de transition visqueuse  $\omega_v$  (Figure 51 de [129]). Aux basses fréquences, des interactions visqueuses sont fortement présentes à l'interface fluide-solide, et dépendent principalement de la vitesse relative du fluide par rapport au solide mais aussi de la fréquence, de la géométrie locale, et de la viscosité du fluide. Ces effets prennent place dans une couche limite visqueuse dont l'épaisseur  $\delta_v$  a été déterminée par Kirchhoff [130] selon :

$$\delta_v = \sqrt{\frac{\eta}{\rho 2\pi f}} \quad \{\text{I-II/B.1}\}$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide interstitiel,  $\rho$  est la densité de l'air au repos, et  $f$  est la fréquence de l'onde incidente.

Lorsque la fréquence augmente, l'épaisseur de cette couche limite diminue jusqu'à tendre vers zéro aux hautes fréquences. Les effets inertiels créés par les mouvements du fluide au sein des pores deviennent alors dominants. Ceux-ci ne vont pas être davantage détaillés ici, car les expérimentations menées dans cette présente étude ne se sont pas déroulées dans le domaine des hautes fréquences. Dans ce cas, l'écoulement peut alors être considéré comme étant en régime visqueux.

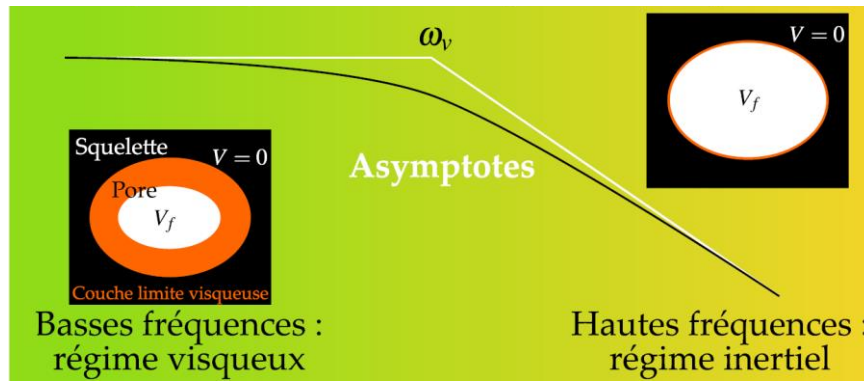


Figure 51 Effets visco-inertiels en fonction de la fréquence (tiré de [129]).

- **Les effets thermiques**

Le déplacement de l'onde acoustique peut être décrit comme une succession de cycles de compression - décompression provoquant des échanges de chaleur avec le milieu environnant. Il en résulte une dissipation de l'énergie acoustique par transfert thermique entre le fluide et le squelette. Ces phénomènes sont généralement bien moins importants que les effets visco-inertiels mais ils participent cependant de manière non-négligeable à l'absorption acoustique. De façon similaire aux effets visco-inertiels, les effets thermiques se comportent différemment selon la fréquence, et deux domaines, isotherme et adiabatique, existent de part et d'autre de la fréquence angulaire de transition thermique  $\omega_t$  (Figure 52). Aux hautes fréquences, le cycle de compression - décompression est si rapide que l'échange thermique n'a pas le temps d'avoir lieu : ce domaine est alors appelé régime adiabatique, en opposition au régime isotherme des basses fréquences. L'épaisseur de la couche limite thermique  $\delta_t$  a aussi été décrite par Kirchhoff selon :

$$\delta_t = \sqrt{\frac{K}{\rho C_p 2\pi f}} \quad \{\text{I-II/B.2}\}$$

avec  $K$  la conductivité thermique de l'air et  $C_p$  sa capacité calorifique à pression constante. Dans le domaine audible,  $\delta_t$  est alors comprise entre 13  $\mu\text{m}$  et 410  $\mu\text{m}$ .

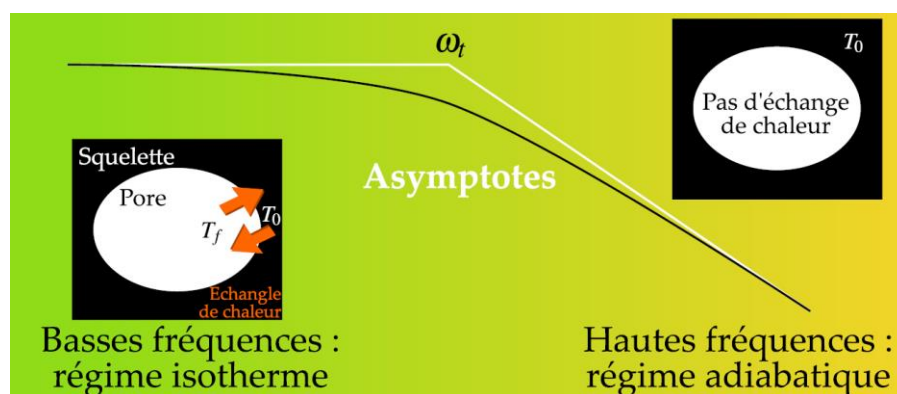


Figure 52 Effets thermiques en fonction de la fréquence (tiré de [129]).

- **Les effets de structure**

Le squelette solide de la mousse est aussi parcouru par des ondes provoquant des déformations suivies de phases de relaxation. Une dissipation élastique de l'énergie acoustique apparaît alors au sein de la structure lorsque celle-ci est déformable.

Du fait de la grande rigidité des mousses de carbone et de la faible densité du fluide (l'air), les déformations prenant place au sein de la structure lors du passage des ondes acoustiques peuvent être négligées. Ces effets de structure ne seront donc pas pris en compte dans la suite de l'étude et le squelette sera donc toujours considéré comme immobile.

## II/B.3. Des propriétés macroscopiques à la microstructure

### II/B.3.a. L'évolution des théories

Le domaine de l'acoustique des milieux poreux a été beaucoup étudié depuis les premiers modèles performants de Zwikker et Kosten en 1949, puis de Biot en 1956 [131,132], jusqu'aux modèles plus contemporains et précis comme celui de Johnson-Champoux-Allard-Pride-Lafarge (JCAPL) [133]. La différence majeure entre les modèles de Zwikker - Kosten et de Biot est la prise en compte des effets de cisaillement dans la structure du milieu poreux. Le modèle de Biot est alors plus général et requiert donc en plus des paramètres sur le comportement visco-élastique du milieu poreux saturé par le fluide. Les modèles qui ont suivi se sont appuyés sur ces deux premiers modèles de base en les modifiant pour élargir leurs domaines d'applications.

Avant de choisir un modèle, il faut d'abord s'assurer de deux choses. Tout d'abord, comme expliqué précédemment, les phénomènes mis en jeu ne sont pas les mêmes selon la fréquence d'étude, et les modèles changent. Aux basses fréquences, quand les longueurs d'onde des ondes incidentes sont largement supérieures à l'épaisseur de l'échantillon, on peut considérer que la pression exercée par l'onde incidente est identique en tout point du milieu. De plus, s'il n'y a pas de déformations structurales pouvant apparaître sous excitation acoustique, la phase solide peut alors être considérée comme immobile. Dans ces conditions, on considère que les ondes se propagent uniquement dans le fluide et le milieu poreux saturé par le fluide interstitiel est alors modélisé comme un « fluide équivalent ».

Les modèles peuvent être classés en quatre catégories selon leurs méthodologies :

**Empiriques :** Ils utilisent un faible nombre de paramètres ajustables et sont donc très pratiques, mais restent limités à un domaine restreint et ne prodiguent que peu d'information entre la structure des matériaux et leurs propriétés acoustiques. Le plus connu est celui de Delany et Bazley [134], créé en 1970 à partir d'un grand nombre de mesures sur des matériaux fibreux. Ces auteurs ont alors obtenu des relations empiriques exprimées en lois de puissance entre les différents paramètres mesurés. Ces relations seront décrites plus loin dans cette partie.

**Analytiques :** Ils permettent de connaître le comportement acoustique global, mais restent limités à des géométries simples avec des fonctions de formes connues.

**Semi-phénoménologiques** : Ils fonctionnent pour des géométries complexes mais ne permettent de déterminer de façon exacte que les comportements asymptotiques à hautes et basses fréquences. Ce sont les modèles les plus répandus depuis celui de Zwikker et Kosten.

**Hybrides** : Ils consistent en un couplage entre des modèles semi-phénoménologiques et des simulations par éléments finis permettant d'obtenir des résultats sur une gamme de fréquences complète. Ces méthodes sont beaucoup plus récentes, et plus d'informations peuvent être trouvées dans les travaux de Hoang [135].

Les modèles semi-phénoménologiques qui sont les plus couramment utilisés et qui permettent de relier la microstructure des milieux poreux aux propriétés acoustiques vont maintenant être brièvement détaillés. L'évolution des principaux modèles, en considérant un squelette indéformable et en complexifiant la modélisation du milieu, est décrite dans la Figure 53. Les milieux poreux ayant rarement des géométries simples, l'amélioration des modèles est passée par la complexification des modèles de structure depuis celle, très idéale de Zwikker et Kosten (pores cylindriques, droits et parallèles), jusqu'aux pores non uniformes avec constrictions du modèle JCAPL. Comme souvent, une plus grande précision nécessite un nombre croissant de paramètres d'entrée : de 1 à 8, pour ces modèles. Le comportement acoustique est alors modélisé par un couple de fonctions complexes dépendant de ces variables et de la pulsation  $\omega = 2\pi f$ , telles que la densité effective  $\tilde{\rho}(\omega)$  et le module d'incompressibilité effectif  $\tilde{K}(\omega)$ .

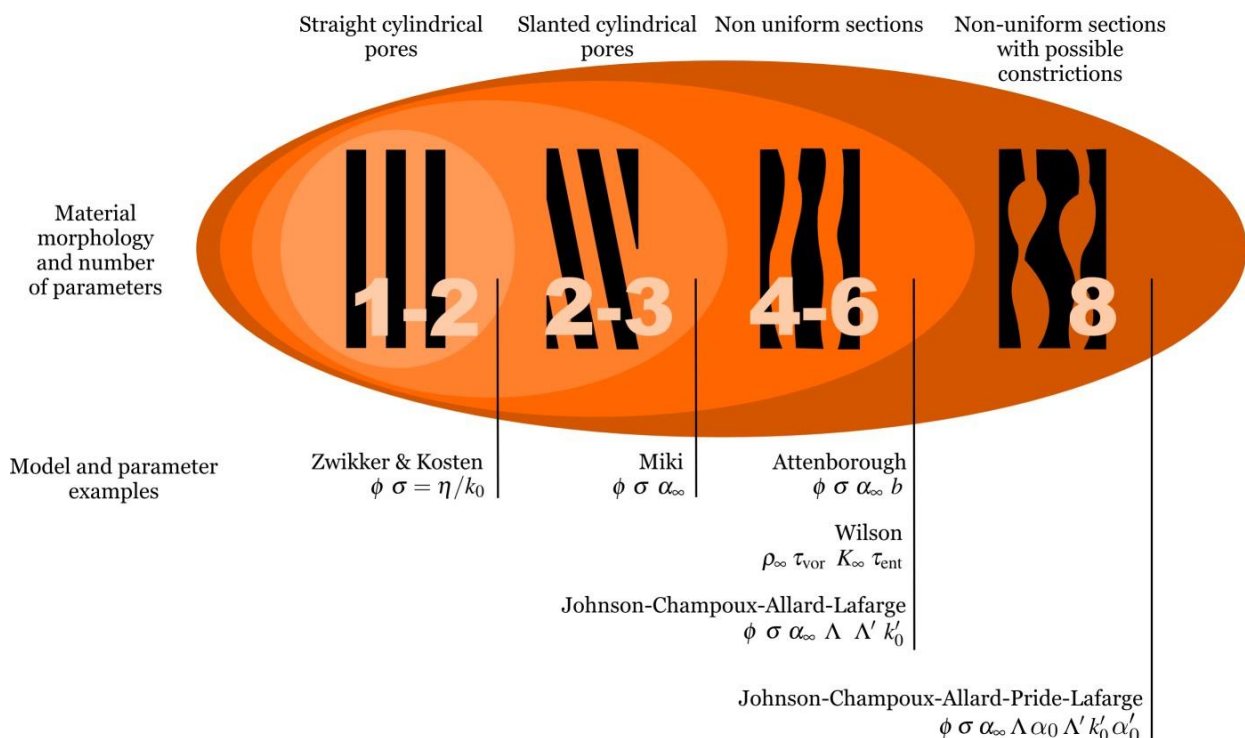


Figure 53 Evolution des modèles semi-phénoménologiques en fonction de la complexité du milieu (tiré de [129]).



### II/B.3.b. Principaux paramètres macroscopiques utilisés

- **Porosité ouverte  $\varphi$**  (sans dimension)

La porosité ouverte est généralement supérieure à 0.9 voire 0.95 pour les mousses acoustiques. Dans le contexte acoustique, cette grandeur est toujours désignée par  $\varphi$  dans la littérature (d'où son utilisation ici). Elle est donc évidemment différente du pourcentage de solide contenu uniquement dans les brins, désigné par le même symbole, rencontré dans les parties mécanique et électromagnétique de ce mémoire.

- **Résistivité statique à l'air  $\sigma$**  en [N s m<sup>-4</sup>]

C'est le paramètre le plus important, avec la porosité, permettant de décrire le comportement acoustique et il est utilisé dans la plupart des modèles. Darcy a défini ce paramètre de manière générale par  $\sigma = \frac{S \Delta(P)}{U h}$ , où  $\Delta(P)$  est la différence de pression provoquée par l'écoulement laminaire d'un fluide de débit  $U$  à travers un matériau poreux de section  $S$  et d'épaisseur  $h$  [136]. Elle est liée à la perméabilité statique  $k_0$  par  $k_0 = \frac{\eta}{\sigma}$  avec  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide (environ  $1.84 \times 10^{-5}$  N s m<sup>-2</sup> pour l'air dans les conditions standard). La résistivité statique à l'air est directement liée à la géométrie du milieu. Là encore, l'utilisation du symbole  $\sigma$  pour désigner la résistivité à l'air est habituelle dans le contexte acoustique et la littérature associée, et n'a évidemment rien à voir avec la contrainte appliquée lors de tests mécaniques.

- **Limite haute fréquence de la tortuosité  $\alpha_\infty$**  (sans dimension)

Le terme « tortuosité » est utilisé dans d'autres domaines de la physique des milieux poreux pour désigner le désordre au sein d'un matériau. Il a été théorisé par Johnson, Koplik et Dashen [137] en utilisant une fonction complexe pour décrire spécifiquement les effets visco-inertiels : la tortuosité dynamique  $\tilde{\alpha}(\omega)$ . Comme il a été décrit précédemment, aux hautes fréquences, les effets visqueux sont négligeables et le fluide équivalent peut alors être considéré comme parfait et incompressible. Son comportement peut alors être décrit selon l'équation de Laplace comme pour la conductivité électrique. Dans ce cas, la tortuosité dynamique ne dépend que de la géométrie du milieu et est appelé  $\alpha_\infty$ .

- **Longueur caractéristique visqueuse  $\Lambda$  et thermique  $\Lambda'$**  en [m]

La longueur caractéristique visqueuse a aussi été introduite par Johnson, Koplik et Dashen [137] pour mieux séparer et décrire les effets visqueux aux moyennes et hautes fréquences. La dissipation visqueuse est importante lorsque la couche limite visqueuse est du même ordre de grandeur que les pores, c'est pourquoi  $2\Lambda$  est environ égal au plus petit diamètre des pores (voir Figure 54). Ce paramètre est donc lié à l'interconnexion des pores.

La longueur caractéristique thermique a été introduite de façon similaire à  $\Lambda$  par Champoux et Allard [138] pour mieux décrire les effets thermiques aux moyennes et hautes fréquences.  $\Lambda'$  dépend du volume total de fluide interconnecté  $\Omega_f$  et de la surface de contact fluide-solide disponible pour les échanges thermiques  $\Omega_w$ . On peut l'exprimer à l'aide de la

relation suivante :  $\Lambda' = \frac{2\Omega_f}{\Omega_w}$ . La plus grande dimension des pores est environ égale à  $2\Lambda'$  (voir Figure 54). La relation suivante est alors toujours vérifiée :  $\Lambda' \geq \Lambda$ .

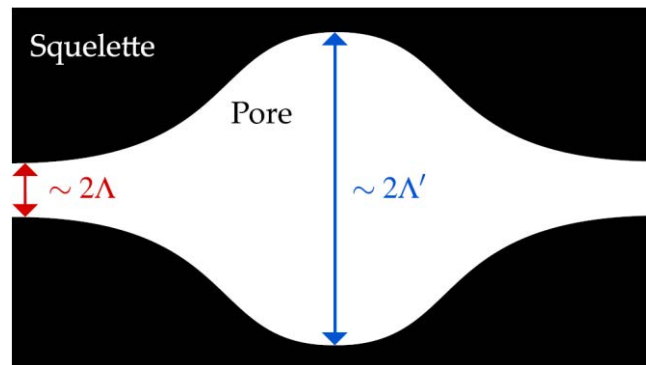


Figure 54 Longueurs caractéristiques comparées aux dimensions de la structure poreuse (d'après [129]).

- **Perfectionnements du modèle**

Au modèle de Johnson, Champoux et Allard utilisant les paramètres précédents, Lafarge [133] a introduit la perméabilité thermique statique  $k'_0$  en  $[m^2]$  qui permet de mieux décrire les effets thermiques aux basses fréquences. C'est un paramètre géométrique défini par similitude avec la perméabilité (visqueuse) et qui vérifie  $k'_0 \geq k_0$ .

La tortuosité visqueuse statique  $\alpha_0$  a été introduite par Pride, Morgan et Gangi [139] pour améliorer le comportement asymptotique aux basses fréquences des effets visqueux. Ces auteurs ont en effet remarqué que dans le cas d'un milieu poreux ayant de fortes variations de sections, la partie imaginaire de la tortuosité dynamique est sous-estimée. Lafarge a finalement de la même manière introduit la tortuosité thermique statique  $\alpha_0'$ .

### II/B.3.c. Méthodologies et techniques expérimentales

Comme il a été décrit précédemment, le comportement acoustique est modélisé par un couple de fonctions complexes, elles-mêmes exprimées en fonction de paramètres macroscopiques caractérisant le milieu poreux. Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer ces paramètres :

- **Détermination directe :  $\varphi, \sigma, \alpha_\infty$**

La porosité ouverte est déterminée classiquement par pycnométrie.

La résistivité statique à l'air (et donc la perméabilité) est déterminée à l'aide de la loi de Darcy en appliquant un débit d'air contrôlé sur une face d'un échantillon poreux et en mesurant la différence de pression de chaque côté de celui-ci. Cette méthode sera décrite au chp III-II/B.

La limite haute fréquence de la tortuosité dynamique peut être déterminée par mesure électrique en saturant le matériau d'un liquide conducteur, mais ceci implique que le squelette solide soit isolant [140]. Cette méthode est donc inadaptée aux mousses de carbone.

- **Méthodes indirecte et inverse :  $\varphi, \sigma, \alpha_{\infty}, \Lambda, \alpha_0, \Lambda', k'_0, \alpha_0'$**

Différentes méthodes ont été étudiées pour déterminer ces paramètres à partir de mesures effectuées au tube d'impédance (voir chp III-II/B.), aux ultrasons, ou avec d'autres dispositifs spécifiques. Pour plus d'informations sur la partie concernant les mesures par ultrasons, on se référera aux études de Leclair et al. [141] et de Groby et al. [142].

Olny, Panneton et Tran-Van [143] puis Panneton et Olny [144] ont développé une méthode d'inversion analytique consistant tout d'abord à mesurer directement  $\varphi$  et  $\sigma$  puis à effectuer une mesure au tube d'impédance. Cette dernière permet de déterminer les fonctions complexes ( $\tilde{\rho}(\omega), \tilde{K}(\omega)$ ). Une inversion du modèle de JCAL (donc sans prise en compte des tortuosités visqueuse et thermique statiques) permet d'exprimer les paramètres  $\alpha_{\infty}, \Lambda, \Lambda'$  et  $k'_0$  en fonction de  $\tilde{\rho}(\omega)$  et  $\tilde{K}(\omega)$ , ainsi que de  $\varphi$  et  $\sigma$ , sur toute la gamme de fréquences mesurée. L'avantage de cette méthode est de pouvoir valider le procédé en calculant les paramètres sur toute la gamme de fréquences et en vérifiant que les valeurs soient bien constantes.

Une méthode inverse basée sur une méthode d'optimisation pour trouver les paramètres manquants du modèle (non mesurables directement) est souvent utilisée. Comme pour la méthode d'inversion analytique, on commence par effectuer une mesure expérimentale et par déterminer les paramètres que l'on peut trouver directement. Puis on cherche alors à minimiser la distance entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique par optimisation numérique des paramètres recherchés à l'aide d'algorithmes adaptés [145]. Des comparaisons de ces méthodes peuvent être trouvées dans les études de Bonfiglio et Pompoli [146] et de Doutres et al. [147]. Sadouki et al. [148] déterminent ainsi  $\varphi, \sigma, \alpha_0, k'_0, \alpha_0'$  avec ce type de méthode inverse et un dispositif expérimental adapté.

- **Méthode « hybride » :  $\varphi, \sigma, \alpha_{\infty}, \Lambda, \alpha_0, \Lambda', k'_0, \alpha_0'$**

Comme expliqué précédemment, la méthode hybride consiste à coupler l'utilisation de modèles semi-phénoménologiques avec la simulation numérique ([135] et références incluses). La structure du milieu poreux est déterminée soit par reconstruction 3D en utilisant la microtomographie RX, soit en déterminant un volume élémentaire représentatif qui simplifie la microstructure. Il faut ensuite déterminer géométriquement la porosité ouverte et la longueur caractéristique thermique. Cette dernière peut être déterminée comme le rapport de deux fois le volume total de fluide interconnecté sur la surface de contact fluide-solide. Pour obtenir les autres paramètres, il faut alors résoudre trois équations de transport dans la structure modèle choisie :

- La résistivité à l'air et la tortuosité visqueuse statique sont déterminées par résolution de l'équation de Navier-Stokes en régime permanent avec un fluide incompressible.

- La limite haute fréquence de la tortuosité dynamique et la longueur caractéristique visqueuse sont déterminées par résolution de l'équation de Laplace (problème identique à la conductivité électrique).
- La perméabilité thermique statique et la tortuosité thermique statique sont déterminées par résolution de l'équation de la chaleur en régime permanent.

### II/B.3.d. Les méthodes empiriques

Outre les différentes méthodes, assez complexes, décrites précédemment, les méthodes empiriques ont largement été utilisées pour décrire de façon globale le comportement acoustique des matériaux poreux. Même si elles ne sont pas aussi perfectionnées que les autres, elles peuvent procurer des résultats précis pour certains types de matériaux et dans des domaines limités de fréquences.

Delany et Bazley [134] ont introduit en 1970 un modèle qui a été très utilisé et modifié par différents auteurs (notamment Miki [149]). A partir d'un grand nombre de mesures réalisées sur des matériaux fibreux, ils ont établi deux relations empiriques pour calculer l'impédance caractéristique  $Z_c$  et le nombre d'onde  $k_c$  du matériau en fonction de la résistivité à l'air  $\sigma$ . De plus amples descriptions de ces modèles peuvent être trouvées dans [150,151] et la bibliographie correspondante. Les paramètres de ces relations ont été adaptés pour différents types de mousses par Dunn et Davern ([152] mousses polyuréthanes à faibles résistivités), Qunli ([153] mousses polymères), Cummings ([154] polyuréthanes réticulées), et Muehleisen et al. ([122] carbone vitreux réticulé). Bies et Hansen [151] ont résumé ces travaux par les formules générales suivantes:

$$\tilde{Z}_c = \rho_0 C_0 [1 + C_1 X^{-C_2} - j C_3 X^{-C_4}] \quad \{\text{I-II/B.3}\}$$

$$\tilde{k}_c = \frac{\omega}{C_0} [1 + C_5 X^{-C_6} - j C_7 X^{-C_8}] \quad \{\text{I-II/B.4}\}$$

$$X = \frac{\rho_0 f}{\sigma} \quad \{\text{I-II/B.5}\}$$

Avec  $\rho_0$  et  $C_0$  la densité de l'air et la vitesse du son dans l'air, respectivement. Les valeurs des coefficients  $C_1$  à  $C_8$  ont été calculés pour différents matériaux et sont répertoriées dans [150]. La partie imaginaire de  $Z_c$  représente l'énergie conservée et la partie imaginaire de  $k_c$  représente l'énergie dissipée dans le milieu. Ces deux paramètres sont reliés aux grandeurs complexes utilisées dans les modèles précédents, la densité effective  $\tilde{\rho}(\omega)$  et le module d'incompressibilité effectif  $\tilde{K}(\omega)$ , par les relations suivantes :

$$\tilde{Z}_c = \sqrt{\tilde{K} \tilde{\rho}} \quad \{\text{I-II/B.6}\}$$

$$\tilde{k}_c = \omega \sqrt{\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{K}}} \quad \{\text{I-II/B.7}\}$$

Le principal défaut de ces méthodes, hormis le fait qu'elles ne donnent pas un lien direct entre la structure du milieu et le comportement acoustique, est qu'elles sont applicables uniquement pour une porosité proche de 1 et pour des plages limitées de

fréquences et de résistivités. Bien que leurs validités aient été étendues par certains auteurs [149,151], Delany et Bazley ont restreint leur étude aux conditions suivantes :

$$0.01 < X < 1$$

$$1000 < \sigma < 5000$$

Allard et Champoux [155] ont aussi réalisé un autre type de modèle empirique prenant en compte les changements des effets thermiques avec la fréquence. Celui-ci est basé sur la détermination de  $\tilde{\rho}(\omega)$  et  $\tilde{K}(\omega)$  avec uniquement  $\sigma$  comme paramètre d’entrée. Ce modèle fonctionne mieux que les précédents aux basses fréquences.

Voronina [156] a réalisé un modèle basé sur le diamètre de pore moyen, la fréquence et la porosité, et l’a appliqué à des matériaux possédant un squelette rigide et de grandes porosités. Ce modèle utilise un paramètre de structure caractéristique  $Q$  qui représente une estimation des pertes d’énergie au sein du milieu. Voronina a montré que l’impédance caractéristique et le nombre d’onde caractéristique peuvent alors être déterminés à partir de  $Q$  et d’équations simplifiées. Cette méthode est cependant plus complexe à mettre en œuvre et est moins utilisée.

### **II/B.3.e. Influence des paramètres structuraux sur le comportement acoustique**

Comme expliqué plus haut, les méthodes et modèles se sont largement perfectionnés ces dernières années pour essayer d’affiner la compréhension de l’impact de la microstructure sur le comportement acoustique global des mousses. Les premières études poussées ont tout d’abord été menées sur des mousses réticulées présentant des structures assez facilement modélisables, puis sur des mousses cellulaires présentant des structures plus variées.

En se basant sur les effets de dissipation de l’énergie acoustique décrits précédemment, Hoang [135] a conclu dans sa thèse qu’il y a deux conditions importantes pour qu’un milieu poreux soit un bon absorbant acoustique. Il faut :

- Un réseau interconnecté de grand volume (c.à.d. une porosité élevée) pour accroître les interactions fluide/solide
- Une taille de pores du même ordre de grandeur que les couches limites visqueuses et thermiques. Dans le domaine audible [20-20 000 Hz] on peut calculer que :  
 $11 \mu m \leq \delta_v \leq 350 \mu m$ , et  $13 \mu m \leq \delta_t \leq 410 \mu m$ .

Des études récentes [6,119,157-161] ont alors montré que, outre la porosité, deux paramètres principaux dominent le comportement acoustique global des mousses ouvertes et rigides : majoritairement la connectivité des cellules (influence des rétrécissements et/ou la présence de membranes), puis dans une moindre mesure la taille des cellules.

Dès 1999, Lu et al. [162] ont étudié les propriétés acoustiques de mousses métalliques Alporas à cellules fermées (d’environ 3 mm de diamètre) dont on a ouvert les cellules par la

méthode de « rolling ». Ils ont remarqué que les effets visqueux liés aux fissures et trous des parois cellulaires contrôlent l'absorption, contrairement aux effets visqueux et thermiques présents au sein des cellules. Li et al. [163], qui ont étudié expérimentalement des mousses d'aluminium ayant des cellules sphériques de diamètre compris entre 0.9 et 1.9 mm, avec des diamètre de fenêtres compris entre 260 et 310  $\mu\text{m}$ , ont aussi observé qu'une augmentation du diamètre de fenêtre diminue la résistivité à l'air, ce qui a pour conséquence d'augmenter le pic d'absorption maximale et de décaler celui-ci vers les plus hautes fréquences. Mais dans leur étude, et pour une taille de fenêtre donnée, l'augmentation du diamètre des cellules n'a cependant pas d'influence notable sur la résistivité à l'air et sur le coefficient d'absorption.

L'étude numérique de Perrot et al. [157] simulant le comportement acoustique de structures hexagonales constituées uniquement de brins (en cela similaires à des mousses réticulées) dans le domaine de fréquences [10-10 000 Hz], examine l'influence des tailles de fenêtres et de cellules, et de la forme des brins. Il a été montré que la taille de fenêtre contrôle directement la résistivité statique à l'air (donc la perméabilité statique visqueuse), qui est elle-même directement liée à l'absorption acoustique globale. Si elle est trop petite, les ondes acoustiques sont réfléchies. Si au contraire elle est trop grande, la couche limite visqueuse ne recouvre seulement qu'une petite partie de la surface ouverte et les interactions visqueuses dissipant l'énergie acoustique en sont donc amoindries. Il s'en suit une diminution de l'absorption et une augmentation du signal transmis. Pour une taille de cellule fixée à 200  $\mu\text{m}$ , une taille de fenêtre optimale a été déterminée à 70  $\mu\text{m}$ . Concernant la taille de cellule, il a été montré que son effet principal, à diamètre constant de fenêtre (70  $\mu\text{m}$ ), est de moduler en fréquence le pic d'absorption alors que le niveau global d'absorption reste inchangé. Pour une mousse réticulée et une taille de fenêtre optimale, il est alors possible d'obtenir soit une large bande d'absorption, soit un pic relativement restreint aux basses fréquences en contrôlant la taille de cellules.

Chevillote et al. [161] ont étudié des mousses métalliques à cellules fermées et perforées, et ont trouvé qu'elles se comportent de la même façon qu'un solide perforé avec une absorption modulée par la microstructure, notamment par les diamètres des perforations et des cellules. Ils ont observé, comme dans l'étude précédente, qu'une augmentation de la taille des cellules décroît la fréquence du pic d'absorption. Il a alors été expliqué que l'augmentation de la taille de cellule augmente la tortuosité donc l'épaisseur effective de la mousse, qui elle-même entraîne une diminution de la fréquence du pic d'absorption.

Duval et al. [164] ont exposé une méthode d'optimisation micro-macro partant des performances acoustiques souhaitées et remontant à la création d'un matériau adapté. Ils ont ainsi montré que pour améliorer les performances d'absorption d'une mousse polyuréthane réticulée dans les moyennes fréquences, il est efficace d'augmenter la résistivité à l'air et la tortuosité (et donc de diminuer  $\Lambda$ , qui suit la taille des rétrécissements). La tortuosité ne devrait pas être trop élevée ( $\alpha_\infty < 2$ ) pour éviter une diminution de l'absorption aux plus hautes fréquences. Ces auteurs ont alors constaté que l'ajout de membranes (perforées) fermant partiellement les cellules permet d'atteindre cet objectif. L'influence de ces membranes avait déjà été constatée dans [165], puis approfondi par simulation et



expérimentation dans [166] et [160] où des membranes avaient été implémentées numériquement pour recouvrir en partie les fenêtres et ainsi en réduire la section. Il a aussi été expliqué dans ces dernières études que l'épaisseur des membranes, bien qu'ayant une influence sur les propriétés élastiques, n'affecte pas les phénomènes de transport et donc n'affecte pas les propriétés acoustiques si l'on considère une structure rigide indéformable.

Les membranes seraient alors le paramètre de structure le plus intéressant à contrôler pour augmenter l'absorption. La méthode utilisée par Duval et al. est basée sur le modèle et les résultats établis dans [159], et dont la pertinence est discutée dans [6]. Ce modèle est basé sur l'étude de mousses polyuréthanes ayant différentes tailles de cellules et degrés de réticulation. Dans ce cas, les mousses partiellement réticulées possèdent des membranes couvrant totalement certaines fenêtres. Le degré de réticulation est alors défini comme le rapport entre le nombre de fenêtres ouvertes sur le nombre de fenêtres complètement fermées. Le modèle présenté dans ces travaux est basé sur la répétition d'une cellule représentative isotrope de type tétrakaidécaèdre avec l'utilisation soit de 3 paramètres (longueur et largeur moyenne des brins, taux de réticulation  $R_w$ ), soit de 2 (diamètre de la cellule  $D$  et taux de réticulation  $R_w$ ). L'étude récemment réalisée [6] de la sensibilité de ces modèles a montré que l'utilisation de seulement deux paramètres est à la fois beaucoup plus facile à mettre en œuvre pour des chimistes et plus robuste pour des mousses présentant des inhomogénéités et une anisotropie. Ces inhomogénéités doivent cependant rester modérées pour ne pas obtenir une trop grande variabilité dans les paramètres calculés. Pour ce modèle simplifié, les différents paramètres acoustiques et non-acoustiques peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes qui ont été adaptées à des mousses polyuréthanes partiellement réticulées :

$$\Phi = 1 - \frac{C_t^\rho}{B^2} \quad \{\text{I-II/B.8}\}$$

$$\Lambda' = \frac{8D}{3A} \frac{1 - \frac{2\sqrt{3} - \pi}{B^2\sqrt{2}}}{(1 + 2\sqrt{3}) - R_w \left(1 + 2\sqrt{3} - \frac{4\pi}{B\sqrt{3}}\right)} \quad \{\text{I-II/B.9}\}$$

$$\sigma = C^\beta \left(C_r^\rho \frac{A\sqrt{2}}{B}\right)^2 \left(\frac{1}{D}\right)^2 \left(\frac{1}{R_w}\right)^{1.1166} \quad \{\text{I-II/B.10}\}$$

$$\Lambda = \frac{\Lambda'}{1.55} \left(\frac{1}{R_w}\right)^{-0.6763} \quad \{\text{I-II/B.11}\}$$

$$\alpha_\infty = 1.05 \left(\frac{1}{R_w}\right)^{0.3802} \quad \{\text{I-II/B.12}\}$$

avec  $C_t^\rho = \frac{(2\sqrt{3}-\pi)}{\sqrt{2}}$  pour des brins de section triangulaire concave,  $C_r^\rho = \frac{3\pi}{8\sqrt{2}}$ , et  $C^\beta = 128\eta$ .

A et B sont des paramètres de forme reliant le diamètre de la cellule à la cellule modèle de type tétrakaidécaèdre, et ont été déterminés expérimentalement pour les mousses polyuréthanes. Pour une cellule isotrope de forme tétrakaidécaédrique, la longueur d'un brin  $l$  s'exprime par  $l = \frac{D}{A\sqrt{2}}$  avec  $A = 2$ . La valeur expérimentale trouvée dans [159] de  $A = 2.33 \pm 0.36$  confirme l'utilisation de cette forme de cellule.  $B$  représente l'élongation des brins qui

est égale à  $3.78 \pm 0.53$  pour les mousses PU dans les gammes de porosité et de densité  $96.8\% < \Phi < 99\%$  et  $21.5 \text{ kg m}^{-3} < \rho < 29 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivement. Doutres et al. [6] expliquent que ce modèle simplifié à deux paramètres peut être appliqué à d'autres types de mousses si tant est qu'elles soient de haute porosité et caractérisées par une cellule représentative isotrope de type tétrakaidécaèdre. Dans ce cas, le coefficient B peut être déterminé par méthode inverse à partir de la mesure de la porosité et de l'équation {I-II/B.8}. Ce modèle passe alors de deux à trois paramètres d'entrées.

L'étude de sensibilité [6] du modèle à deux paramètres montre que l'impact des paramètres d'entrée sur les résultats obtenus varie selon le type de mousse étudié. En effet, si la mousse est modérément à complètement réticulée ( $R_w > 30\%$ ), la taille de cellule est le paramètre dominant car il impacte fortement  $\sigma$ ,  $\Lambda$  et  $\Lambda'$ . La taille de cellule doit donc être mesurée précisément et la présence d'anisotropie peut affecter de façon importante les résultats.  $\alpha_\infty$  ne varie que légèrement et semble égal à 1.05 pour toutes les mousses complètement réticulées.

Pour les mousses faiblement réticulées ( $R_w < 30\%$ ), le taux de réticulation est le paramètre clé qui contrôle majoritairement  $\sigma$ ,  $\Lambda$ ,  $\alpha_\infty$ , ainsi que le coefficient d'absorption dans tout le domaine des moyennes fréquences (voire des basses fréquences si  $R_w$  est très faible). Dans ce cas, la fréquence de transition thermique est faible et celle de transition visqueuse élevée, les effets thermiques sont alors négligeables devant les effets visqueux. A cause de la difficulté de mesurer précisément  $R_w$ , l'incertitude sur les paramètres peut être élevée.

Ce modèle à deux paramètres peut aussi être pertinent pour déterminer le taux de réticulation par méthode inverse à partir de la taille de cellule et de la mesure de la résistivité à l'air. Cette dernière présente généralement une faible variabilité, mais la taille de cellule doit être assez homogène et être mesurée précisément. L'impact de la taille de cellule est cependant encore une fois limité lorsque le taux de réticulation est faible.

## II/C. Propriétés thermiques

### II/C.1. Généralités

Les propriétés thermiques intéressantes des matériaux poreux, et notamment des mousses, sont l'une des principales raisons de leur utilisation. L'optimisation de la structure poreuse des mousses permet en effet de créer des matériaux aux propriétés et applications thermiques variées. Ces mousses présentent généralement de fortes porosités mais elles peuvent être à cellules fermées ou ouvertes selon les caractéristiques recherchées.

De bons isolants thermiques sont obtenus par exemple avec des mousses polymères à cellules fermées remplies de gaz de faible conductivité thermique. Des mousses de carbone sont utilisées en tant qu'isolant à haute température notamment du fait de leurs grandes résistances aux chocs thermiques. Diverses études ont déjà été réalisées sur des mousses de carbone dérivées de mousses phénoliques ou de brais de pétrole pour des applications dans des systèmes de protection thermique utilisés en aérospatiale [52,167-169]. Une étude a aussi été réalisée pour incorporer ces mousses de carbone dans des tenues de pompiers [51]. Les mousses métalliques à cellules ouvertes ont été très étudiées pour leur utilisation en tant qu'échangeurs ou réservoirs de chaleurs [170]. Les mousses de carbone sont aussi de bonnes candidates à ces applications [171]. Il a notamment déjà été montré que des mousses de carbone dérivées de tannin où du graphite a été incorporé au sein de la matrice peuvent être couplées à des matériaux à changement de phase pour des applications en stockage thermique saisonnier [172]. Les mousses carbonées et céramiques sont aussi utilisées pour de l'absorption volumétrique de rayonnement solaire [173], de la photocatalyse [174] ou comme support de combustion [175] (pour les céramiques). Dans toutes ces applications, il est nécessaire de connaître précisément les propriétés thermiques des matériaux afin d'optimiser les systèmes.

Dans cette partie, les propriétés thermiques des mousses et les mécanismes sous-jacents seront détaillés avec une attention toute particulière quant à l'influence de la structure sur ces propriétés. Seul un bref état de l'art sera donné ici, car une très large documentation avec de récentes publications résumant les différents modèles et méthodes peut être aisément trouvée par ailleurs. Les propriétés thermiques des mousses sont en effet le domaine traité dans cette thèse qui a été le plus étudié par le passé, et il n'a pas été possible de passer en revue l'ensemble des travaux réalisés. Les mécanismes mis en jeu et les modèles les plus communs seront cependant rappelés pour pouvoir comprendre les enjeux et les phénomènes intervenant dans les présents travaux. La dernière sous-partie de cette section II/C. concerne tout particulièrement les matériaux carbonés et l'évolution de leurs propriétés thermiques avec la température.

## II/C.2. Conductivité thermique et mécanismes

### II/C.2.a. Bases théoriques

Le transfert de chaleur à travers un solide est caractérisé par deux grandeurs : la conductivité thermique  $\lambda$  [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] et la diffusivité thermique  $a$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]. Les matériaux sont généralement caractérisés par leur conductivité thermique mesurée, qui englobe plusieurs contributions et pas seulement la conduction. La conductivité thermique mesurée est liée à la diffusivité thermique déterminée par méthode Flash à travers la capacité calorifique massique  $C_p$  et la densité apparente du matériau  $\rho$  selon :

$$\lambda = a \rho C_p \quad \{\text{I-II/C.1}\}$$

La conductivité thermique est définie d'après la loi de Fourier où un flux de chaleur  $q$  induit un gradient température :

$$q = -\lambda \text{grad}(T) \quad \{\text{I-II/C.2}\}$$

La conduction thermique monodimensionnelle en régime transitoire dans la direction de propagation  $z$  est alors décrite par l'équation de la chaleur selon:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad \{\text{I-II/C.3}\}$$

Suite à ce bref rappel des bases du transfert thermique, il est primordial de s'intéresser à la nature des phénomènes mis en jeu. En effet, dans le cas d'un milieu non poreux opaque, un seul mode de propagation existe : la conduction à travers le solide qui s'effectue au travers du mouvement des électrons libres et/ou des phonons. Mais dans le cas d'un milieu poreux, d'autres phénomènes doivent être considérés. La conductivité totale ou effective du milieu, correspondant donc à celle mesurée expérimentalement, est alors décrite comme la somme des contributions émanant de quatre phénomènes différents : la conduction à travers le solide  $\lambda_s$ , la conduction à travers le gaz  $\lambda_g$ , la convection à l'intérieur de la mousse  $\lambda_c$  et les rayonnements échangés entre les parois et les brins  $\lambda_r$  [176]:

$$\lambda^* = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_c + \lambda_r \quad \{\text{I-II/C.4}\}$$

Dans [1], il est expliqué que la convection peut en général être négligée dans les mousses. Cela se conçoit facilement lorsque l'on calcule le nombre de Grashof caractérisant la convection libre dans un fluide (rapport des forces de gravité sur les forces visqueuses). Celui-ci doit être supérieur à 1000 pour que la convection ait un rôle notable. La longueur caractéristique de convection calculée dans le cas de l'air dans les conditions standard est de l'ordre de 10 mm, soit environ 10 fois plus grande que la plupart des tailles des cellules les plus grandes. Le terme  $\lambda_c$  peut donc généralement être supprimé de la relation {I-II/C.4}. Cette constatation a été confirmée expérimentalement (voir références dans [1]) mais la convection naturelle n'est pas toujours négligeable si l'on utilise d'autres fluides plus denses, comme l'eau. L'équation {I-II/C.4} est alors souvent simplifiée en considérant uniquement la conductivité effective du milieu liée à la conduction  $\lambda_{cond}$  et celle liée au rayonnement selon [176,177]:

$$\lambda^* = \lambda_{cond} + \lambda_r \quad \{\text{I-II/C.5}\}$$

### II/C.2.b. Conductivité liée à la conduction

La conductivité du gaz est généralement le terme le plus simple à déterminer car la conduction dans le gaz inclus dans les cellules se comporte la plupart du temps comme celle d'un gaz libre. Mais dans le cas de très petites tailles de cellules, la conductivité peut diminuer du fait de transferts d'énergie entre les molécules de gaz et les parois cellulaires. D'après la théorie cinétique des gaz, elle s'exprime en fonction de la porosité  $\Phi$ , de la conductivité thermique du gaz libre  $\lambda_{0,gaz}$ , d'un coefficient  $\zeta$  qui dépend de la nature du gaz et du nombre de Knudsen  $K_n$  qui est défini comme le rapport du libre parcours moyen du gaz sur la taille de cellule, selon :

$$\lambda_g = \frac{\Phi \lambda_{0,gaz}}{1 + 2 \zeta K_n} \quad \{\text{I-II/C.6}\}$$

Le nombre de Knudsen est très faible pour les mousses de tailles de cellules supérieures à 10  $\mu\text{m}$  [178]. Dans ce cas, et à pression atmosphérique, la conductivité du gaz est quasiment identique à celle du gaz libre. On peut donc réduire l'équation {I-II/C.6} à :

$$\lambda_g = \Phi \lambda_{0,gaz} = (1 - d_r) \lambda_{0,gaz} \quad \{\text{I-II/C.7}\}$$

Concernant la conductivité due au solide et au rayonnement, un grand nombre de modèles ont été développés mais seulement quelques-uns seront brièvement détaillés ici. Un état de l'art récent de ces modèles et des techniques les plus modernes peut cependant être trouvé dans [177]. Les phénomènes thermiques ont été essentiellement analysés à travers des structures simplifiées des mousses, en utilisant des modèles empiriques ou analytiques. Mais de manière similaire à ce qui est observé pour la caractérisation acoustique, la tendance actuelle penche pour le développement de la tomographie et des méthodes numériques (voir [177]). La structure réelle des mousses est donc utilisée pour résoudre numériquement les problèmes de transports et déterminer les propriétés des mousses (par exemple [179]). Ces techniques n'ont pu être utilisées ici, et elles ne seront donc pas détaillées.

Les modèles analytiques traitant de la conduction thermique du solide sont nombreux et leur comparaison a été effectuée en détail dans [180] pour des mousses métalliques. Un grand nombre de modèles tels que ceux de Russel, Mismar, Maxwell, Doherty, Eucken, Bruggeman et Progellhoff (voir [180]) ne considèrent qu'un seul paramètre de structure : la porosité. Ces modèles ne présentent pas un grand intérêt pour la présente étude car ils ne permettent pas d'observer les différences induites par des changements de structure. Le modèle qui est le plus reconnu et qui est encore actuellement le plus utilisé est celui de Glicksman et Schuetz [176]. Ces auteurs ont modélisé les mousses comme des ensembles de cubes alignés et de réseaux de résistances en négligeant les contributions des faces des cubes perpendiculaires au flux de chaleur. Pour des mousses de haute porosité à cellules fermées, la conductivité due au solide peut alors être exprimée en faisant intervenir la conductivité du solide non poreux,  $\lambda_{0,s}$ , sous la forme :

$$\lambda_s = \frac{2}{3}(1 - \Phi)\lambda_{0,s} = \frac{2}{3}d_r \lambda_{0,s} \quad \{\text{I-II/C.8}\}$$

Cette équation a été aussi décrite par Gibson et Ashby (G&A dans la suite) [1], et c'est l'une des plus utilisées. Glicksman et Schuetz en ont cependant proposé une version plus raffinée prenant en compte les différences de conduction entre les brins et les parois cellulaires. Ils ont utilisé, comme dans les modèles mécaniques pour les mousses à cellules fermées de G&A, un paramètre  $\varphi$  exprimant le pourcentage de solide contenu uniquement dans les brins selon :

$$\lambda_s = \frac{(2 - \varphi)}{3}d_r \lambda_{0,s} \quad \{\text{I-II/C.9}\}$$

Ainsi pour une mousse complètement réticulée,  $\varphi = 1$ , et la conductivité due à la conduction dans le solide est plus faible à densité équivalente que celle d'une mousse à cellules fermées. Ce modèle a aussi été étendu pour des cellules cubiques allongées ou ellipsoïdales présentant une petite dimension  $a$  et une grande  $b$  :

$$\lambda_s = \frac{d_r \lambda_{0,s}}{3} \left[ \varphi \sqrt{\frac{a}{b}} + 2(1 - \varphi) \left(\frac{a}{b}\right)^{1/4} \right] \quad \{\text{I-II/C.10}\}$$

Ahern et al. [181] ont montré que ce modèle de Glicksman et Schuetz n'est valable que pour de hautes porosités, ce qui est le cas de la présente étude. Ils ont alors modélisé les cellules des mousses sous la forme de tétrakaidécaèdres et adapté le modèle de Maxwell pour présenter un nouveau modèle plus à même de décrire les mousses de faible porosité. Mais comme il été constaté dans [177], ces modèles utilisent des structures relativement simplifiées et ne prennent pas en compte par exemple la concentration de solide qui varie le long des brins (et qui est plus importante au niveau des intersections), ou encore les diverses irrégularités provenant des procédés de moussages (dispersion des tailles de cellules,...). D'autres modèles ont alors été proposés en implémentant notamment une variation de la section des brins, mais ils sont pour la plupart plus complexes d'utilisation (divers paramètres structuraux à déterminer) et limités à certains types de mousses (voir par exemple [182]). En effet, un grand nombre de ces modèles sont appliqués à des mousses métalliques réticulées de haute porosité (voir [170,177]). Ces modèles ont de plus été généralement développés en négligeant les phénomènes radiatifs.

### II/C.2.c. Conductivité liée au rayonnement

Les propriétés radiatives sont les plus complexes à déterminer car elles dépendent fortement du matériau constitutif, qui peut être par exemple opaque ou semi-transparent, et ce différemment selon les longueurs d'onde utilisées, mais aussi de la structure cellulaire. Pour des mousses polymères de faible densité à cellules fermées, le rayonnement peut compter pour 20 à 30% du transfert thermique total [176]. Les rayonnements sont des ondes électromagnétiques (dans l'infrarouge moyen, principalement, et dans l'IR proche) et se comportent donc selon les mécanismes exposés à la partie II/D.2.a. En résumé, les ondes subissent deux types de dissipations notables : l'absorption lors de la traversée du matériau solide, et la réflexion à sa surface. Par analogie avec la théorie cinétique des gaz, l'extinction du rayonnement peut être représentée par le libre parcours moyen  $l_{mf}$  qui correspond à la



distance moyenne parcourue par un photon avant d'être absorbé ou diffusé. Ce libre parcours moyen est l'inverse du coefficient d'extinction (aussi appelé « coefficient d'atténuation ») à la longueur d'onde considérée. Ce coefficient mesure donc la perte d'énergie de ce rayonnement lors de la traversé du milieu poreux. Si l'on considère un coefficient d'extinction effectif  $e_\lambda$  pour une mousse d'épaisseur  $h$  à une longueur d'onde donnée, la transmittance  $T$  est alors définie comme :

$$T = e^{-e_\lambda h} \quad \{\text{I-II/C.11}\}$$

Si le matériau constitutif de la mousse peut être considéré comme un corps noir et si la mousse est optiquement épaisse, l'approximation de Rosseland peut être utilisée [176]. Cette dernière condition est généralement vérifiée si l'épaisseur optique (le coefficient d'extinction intégré sur l'épaisseur) est supérieure à 5 [170]. D'après Glicksman [176], des effets de bord peuvent influencer la conductivité si les échantillons ne sont pas assez épais, ce qui donnerait une variation de la conductivité avec l'épaisseur. Il note cependant que ces effets sont insignifiants si le libre parcours moyen est inférieur au dixième de l'épaisseur de la mousse. La conductivité radiative est alors usuellement calculée en utilisant cette approximation de Rosseland qui considère la propagation du rayonnement comme un phénomène de diffusion et s'exprime selon [176]:

$$\lambda_r = \frac{16 n^2 \sigma_B T^3}{3 e_r} \quad \{\text{I-II/C.12}\}$$

où  $\sigma_B$  est la constante de Stefan-Boltzmann égale à  $5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^2 \text{ K}^4$ , et  $n$  est l'indice de réfraction effectif du milieu, qui est généralement considéré égal à un (valeur de l'air) dans le cas de mousses de haute porosité.  $e_r$  est le coefficient d'extinction moyen qui s'exprime selon [183]:

$$\frac{1}{e_r} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{e_\lambda} \frac{\partial i_B(\Lambda, T)}{\partial i_{B,t}(T)} d\lambda}{\int_0^\infty \frac{\partial i_B(\Lambda, T)}{\partial i_{B,t}(T)} d\lambda} \quad \{\text{I-II/C.13}\}$$

avec  $\frac{\partial i_B(\Lambda, T)}{\partial i_{B,t}(T)}$  la fonction de Rosseland, dans laquelle  $i_B(\Lambda, T)$  est l'intensité spectrale émise par un corps noir à une longueur d'onde donnée et à une température donnée, et  $i_{B,t}(T)$  est l'intensité totale (somme des intensités à toutes les longueurs d'ondes émises) émise par le corps noir à la même température.

Le coefficient d'extinction moyen et donc la conductivité radiative peuvent alors être déterminés à l'aide de mesures de la transmittance d'échantillons optiquement épais par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La précision sur la transmittance dépend grandement des conditions de mesures et notamment du domaine de longueur d'ondes étudié. Il est pertinent d'utiliser le domaine de longueurs d'ondes de 1.4 à 35  $\mu\text{m}$  qui correspond à 97% de l'énergie émise à température ambiante par un corps noir [183]. L'étude expérimentale de l'évolution des propriétés radiatives avec la température est cependant très complexe et nécessite des équipements spécifiques, et l'influence de la température est alors généralement déterminée par des moyens numériques (voir [177]).

De manière similaire à ce qui a été expliqué pour la conductivité, Glicksman [176] a développé un modèle analytique exprimant le coefficient d'extinction effectif pour des mousses avec des cellules sous forme de dodécaèdres réguliers, en séparant les apports des brins opaques et des fenêtres optiquement très fines:

$$e_r = 4.1 \frac{\sqrt{\varphi d_r}}{D} + (1 - \varphi) d_r e_s \quad \{\text{I-II/C.14}\}$$

où  $D$  est la taille de cellule,  $\varphi$  la fraction de solide contenu uniquement dans les brins, et  $e_s$  est le coefficient d'extinction du solide constitutif. Il faut noter qu'une autre version de ce modèle existe pour des parois qui ne sont pas optiquement fines.

### II/C.2.d. Bilan sur l'influence de la structure

Il a été montré dans [184] que le modèle de Glicksman, utilisant les relations {I-II/C.7}, {I-II/C.9}, {I-II/C.12} et {I-II/C.14}, procure une bonne estimation de la conductivité totale pour des mousses dérivées de tannin (non carbonisées). Ce modèle est d'un grand intérêt ici, car bien qu'il soit basé sur plusieurs approximations et sur une structure simplifiée, il permet d'étudier relativement aisément les effets des principaux paramètres de structure. Les paramètres clés de ce modèle sont ainsi la densité relative, la taille de cellule moyenne, la fraction de solide contenu dans les brins et l'anisotropie (rapport  $a/b$ ). La conductivité totale s'exprime alors selon :

$$\lambda^* = (1 - d_r) \lambda_{0,gaz} + \frac{d_r \lambda_{0,s}}{3} \left[ \varphi \sqrt{\frac{a}{b}} + 2(1 - \varphi) \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{4}} \right] + \frac{16 n^2 \sigma_B T^3}{12.3 \frac{\sqrt{\varphi d_r}}{D} + 3(1 - \varphi) d_r e_s} \quad \{\text{I-II/C.15}\}$$

On voit tout d'abord que le paramètre le plus important est la densité relative. Son augmentation diminue l'influence de la conductivité du gaz et augmente celle du solide. Elle diminue aussi l'influence du rayonnement, et ce d'autant plus que la fraction de solide dans les brins est faible. L'augmentation de la taille de cellule augmente la contribution de la conductivité radiative, et ce d'autant plus que la mousse se rapproche d'une mousse réticulée. Elle n'a cependant pas d'influence sur les phénomènes de conduction pour des tailles de cellules environ supérieures à 10  $\mu\text{m}$  (voir II/C.2.b.). Les mousses présentant des cellules plus allongées (anisotropes) présentent des conductivités dues à la conduction à travers le solide plus faibles.

La Figure 55 et la Figure 56 permettent d'observer l'influence de ces paramètres de structure sur la conductivité thermique globale de mousses polyuréthane à cellules fermées remplies d'air où de gaz CFC isolant [176]. Comme on peut l'observer sur la Figure 55 lorsque la densité augmente, la conductivité diminue jusqu'à un minimum puis augmente. Ce minimum est dû à la combinaison de la baisse de la contribution radiative et de l'augmentation de la conduction à travers le solide avec l'augmentation de densité. Pour des tailles de cellules plus grandes, le minimum de conductivité apparaît pour des densités plus élevées car les phénomènes radiatifs sont alors plus importants à densité égale.

La Figure 56 quant à elle permet d'observer l'influence de la fraction de solide contenue uniquement dans les brins,  $\phi$ , en fonction de la taille de cellule. Le paramètre  $\phi$  influe sur la conduction dans le solide et sur le rayonnement. De  $\phi = 0$  à  $\phi = 1$ , on passe d'une structure avec des parois à une structure réticulée. La conductivité augmente linéairement avec la taille de cellules pour les mousses réticulées. Pour les faibles tailles de cellules, quand  $\phi$  diminue, le solide est réparti dans les parois cellulaires et la conductivité augmente avec la taille des cellules. Cependant, la conductivité augmente alors de plus en plus faiblement avec l'augmentation de la taille de cellule. Ces évolutions s'expliquent par le fait que, pour de faibles tailles de cellules, les brins sont plus efficaces que les parois cellulaires pour bloquer le rayonnement. Et quand la taille de cellule augmente, ce sont les parois cellulaires qui bloquent majoritairement le rayonnement. Avec l'augmentation de la taille de cellule, le rayonnement est plus important et l'impact de  $\phi$  sur celui-ci devient alors plus important que celui sur la conduction du solide.

Pour conclure, la conductivité thermique des mousses est minimale lorsque leur densité est basse, et qu'elles sont constituées de cellules fermées de faible diamètre et remplies de gaz isolant. Aux faibles diamètres, la conductivité est aussi d'autant plus faible que  $\phi$  est élevé et donc que les parois cellulaires sont fines. Pour des mousses ouvertes (réticulées ou partiellement réticulées), telles que les mousses étudiées dans cette présente étude, aucun gaz isolant ne peut être substitué à l'air et la conductivité est donc supérieure. Les mêmes tendances liées aux paramètres structuraux sont cependant valables, et la conductivité thermique est donc minimale quand la mousse est complètement réticulée ( $\phi = 1$ ).

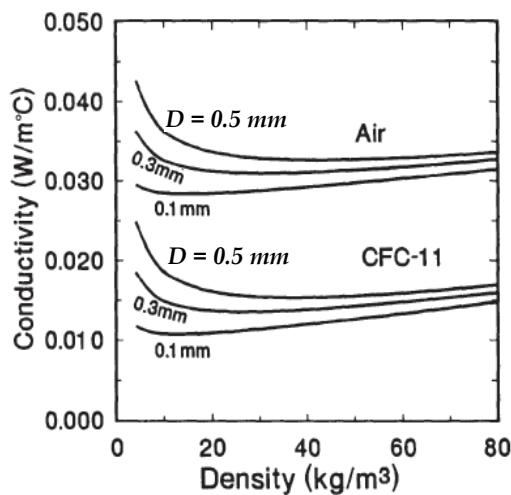


Figure 55 Evolution de la conductivité thermique de mousses polyuréthanes à cellules fermées remplies d'air et de gaz isolant CFC-11 en fonction de la densité et de la taille de cellule.  $\Phi=0.8$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $e_s=600\text{ cm}^{-1}$  [176].

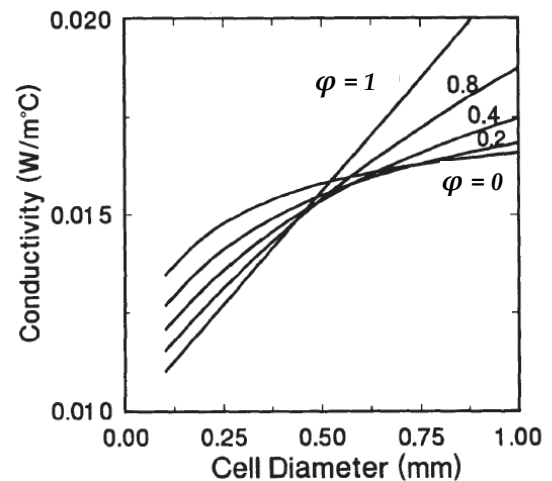


Figure 56 Evolution de la conductivité thermique de mousses polyuréthanes à cellules fermées remplies de gaz isolant CFC-11 en fonction de la fraction de solide contenu dans les brins,  $\phi$ , et de la taille de cellule [176]  $d=0.032\text{ g cm}^{-3}$ .

### II/C.3. Propriétés thermiques des mousses de carbone

Les propriétés thermiques des mousses de carbone ont déjà été relativement bien étudiées par le passé, que ce soit par des études expérimentales ou numériques [51,52,167-169,171,172,185-192]. Les mousses de carbone présentent des comportements qui diffèrent des mousses polymères, notamment par une plus importante conduction à travers le solide. On peut constater, suite à la présentation des différents mécanismes, que les propriétés radiatives sont les plus difficiles à modéliser, et qu'elles dépendent grandement de la nature du matériau et de sa structure. Les propriétés radiatives des mousses de carbone sont d'autant plus complexes à analyser que ce sont des milieux semi-transparents qui absorbent, émettent et diffusent le rayonnement dans l'ensemble de leur structure. Le rayonnement est relativement peu important à la température ambiante mais augmente avec la température (décrit par la loi de Planck) et devient alors le principal mécanisme aux hautes températures.

Face à l'importance du rayonnement, en particulier pour les mousses ouvertes, et devant la difficulté pour analyser et modéliser son influence, un grand nombre de travaux se sont focalisés sur l'influence des propriétés radiatives (voir entre autres [177,185,192-204]). Ces études utilisent différentes méthodes telles que la méthode flash, des mesures de réflectance et transmittance infrarouge, et des simulations numériques sur des structures simplifiées ou provenant de reconstruction 3D par tomographie. Zhao et al. [193] et Loretz et al. [194,195] se sont particulièrement attachés à la détermination et à la modélisation de l'influence des propriétés optiques et de la microstructure sur les transferts radiatifs. Une comparaison de modèles utilisant différents types de structures cellulaires (cellules dodécaédriques pentagonales ou tétrakaidécaédriques) et différentes formes de brins pour prédire les propriétés radiatives de mousses métalliques réticulées est présentée dans [194]. Li et Wang [202] ont aussi décrit récemment les propriétés de mousses céramiques ouvertes aux hautes températures avec un modèle de cellule cubique à faces centrées. Coquard et al. [199,200] ont utilisé des images issues de tomographie RX et des modèles numériques pour déterminer les propriétés radiatives de mousses métalliques et céramiques. Zhao et al. [193] ont montré, à partir d'un modèle analytique pour des mousses métalliques réticulées, que la conductivité radiative effective augmente linéairement avec l'augmentation de la taille de cellule à densité fixe (Figure 57 (a)), alors que pour une taille de cellule donnée, la variation de la densité n'a seulement qu'un effet modéré sur le rayonnement à cause de l'augmentation combinée des propriétés d'émission et d'extinction (Figure 57 (b)). Et de manière opposée, la conductivité liée à la conduction dans le solide augmente linéairement avec la densité mais ne varie pas avec la taille de cellule.

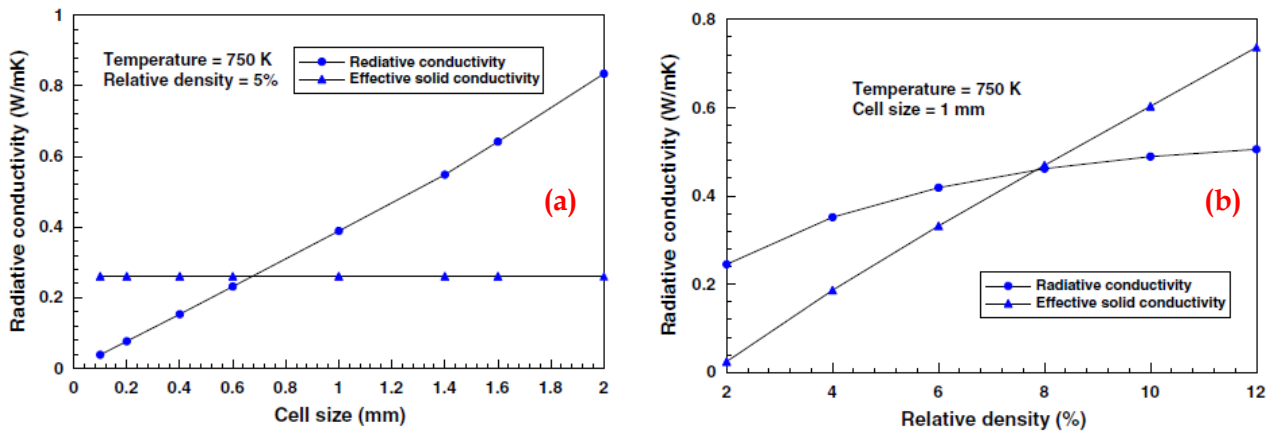


Figure 57 Evolution des conductivités liées au rayonnement (cercles) et à la conduction à travers le solide (triangles) à 750 K en fonction de la taille de cellule (a), et de la densité relative (b). Ces valeurs sont issues du modèle analytique de [193] pour des mousses métalliques réticulées.

De nombreux travaux se sont attachés à caractériser le couplage conducto-radiatif existant dans les milieux semi-transparents à travers la méthode flash [185,196–198,201]. En effet cette méthode de caractérisation présente l'avantage de pouvoir être effectuée à haute température, là où le rayonnement est important. Lors d'un test par laser flash, une impulsion laser est absorbée par une face d'un échantillon et un capteur infrarouge mesure la température de la face opposée en fonction du temps. La diffusivité thermique est alors déterminée par méthode inverse en ajustant un modèle théorique à ces données expérimentales. Le modèle utilisé est alors primordial et se doit de prendre en compte les différents phénomènes mis en jeu. Ainsi, ces travaux ont montré que la diffusivité peut être largement surestimée si le modèle ne prend pas en compte le couplage conducto-radiatif. Niezgodna [196] a réalisé récemment une étude approfondie de ce couplage conducto-radiatif pour la méthode flash en fonction de la température. Il a développé une méthode basée sur l'obtention de la structure 3D du matériau par tomographie, puis sur la simulation de la méthode flash sous différentes conditions. Cette méthode est probablement une des plus performantes à l'heure actuelle mais elle demande cependant un travail et des moyens de calcul relativement importants. Le modèle conducto-radiatif développé a été utilisé dans [185] pour caractériser avec succès la diffusivité d'une mousse de carbone réticulée de porosité 85%, de taille de cellule 100 PPI et d'épaisseur 7 mm. Il a été montré que le couplage conducto-radiatif doit être pris en compte pour obtenir une bonne concordance entre l'expérience et la théorie à 20°C. La diffusivité effective a alors été trouvée égale à  $0.65 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Delettrez [98] a aussi utilisé un modèle couplé conducto-radiatif multicouches (avec les faces de la mousse recouvertes de colle graphite) pour étudier les propriétés de mousses de carbone vitreux réticulé densifiées à l'aide de pyrocarbone ou de carbure de silicium. Elle a montré qu'outre l'influence de la densité relative, le paramètre principal influençant la diffusivité thermique de ces mousses réticulées est la taille de cellule. Ainsi, que cela soit sous air ou sous vide, la mousse de taille de cellule 100 PPI avait toujours une diffusivité plus

faible que celle de 60 PPI malgré une densité relative supérieure (respectivement 0.038 et 0.023). Les diffusivités sous air étaient respectivement 0.89 et 1.6 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

Baillis et al. [189] ont utilisé un modèle basé sur des mesures de transmittance et de réflectance et l'ont comparé au modèle de Glicksman pour des mousses de carbone vitreux réticulé. Malgré l'hypothèse du modèle de Glicksman qui stipule qu'il n'y a pas de diffusion liée aux brins, la méthode donne une estimation de la conductivité qui est relativement correcte si le paramètre  $\varphi$  est ajusté aux valeurs expérimentales. Une erreur inférieure à 8% a ainsi été constatée par rapport aux valeurs expérimentales, trouvées à partir de la méthode de la plaque chaude pour des températures entre 1000 et 2200 K. Il est bon de préciser que ces mesures ont été effectuées à des températures supérieures à 1000 K pour que le rayonnement ait une influence sur la conductivité globale largement supérieure à celle de la conduction totale (gaz et solide). A partir de mesures de réflectivité et de la méthode de la plaque chaude, ils ont trouvé que  $\varphi = 0.336 \pm 0.011$ . Ces valeurs sont alors similaires à la valeur théorique de 1/3 prévue par Glicksman. La bonne cohérence des valeurs trouvées avec le modèle de Glicksman peut être expliquée par le fait que la diffusion des photons est faible devant leur absorption dans les mousses de carbone réticulées.

Bourret et al. [187] ont étudié la conductivité thermique de mousses de carbone réticulées (Ultramet, pyrolysées à 900°C) à partir de la méthode flash sous vide et sous atmosphère gazeuse contrôlée jusqu'à 600°C, ainsi que par simulation. Les mousses ont été recouvertes d'une couche de colle de graphite opaque de 10 µm sur chaque face pour avoir une absorption de l'impulsion laser sur une fine couche homogène. L'impact de cette couche sur la conductivité est considéré comme négligeable. Le point le plus important découlant de cette étude est que la diffusivité équivalente augmente avec l'épaisseur des échantillons (comprise entre 5 et 27 mm), et ce d'autant plus que la taille de cellule est importante (entre 20 et 100 PPI). Ce phénomène s'explique par le fait que les échantillons ne sont pas suffisamment épais comparés au libre parcours moyen optique, ils sont alors dits optiquement minces. Les auteurs ont montré par simulation qu'un photon est arrêté en moins de dix cellules mais que des effets de bords sont cependant présents, et il faut donc que l'échantillon soit plus grand. Ils sont arrivés à la conclusion qu'il faudrait une épaisseur minimum de 50 mm pour mesurer la conductivité effective d'une mousse de carbone réticulée de taille de cellule 20 PPI. Il a aussi été confirmé en variant les atmosphères (gaz et pressions) qu'à température ambiante le transfert de chaleur s'effectue essentiellement par conduction à travers le gaz alors qu'aux hautes températures (570 et 820 K) le transfert radiatif est prédominant.

Klett et al. [169] ont étudié des mousses de carbone à l'aide de la méthode flash, mais celles-ci étaient des mousses graphitiques dérivées de brais. La conductivité thermique a alors été modélisée simplement en fonction d'une loi de puissance dépendant de la densité et de la conductivité du squelette solide. Ces mousses sont cependant différentes de celles des mousses de carbone vitreux et leurs comportements sont proches de celui du graphite naturel. Grujicic et al. [191] ont aussi étudié précisément les propriétés thermiques jusqu'à 2273 K de mousses de type CFOAM graphitées à différentes températures.



On peut remarquer que dans toutes les études précédentes où les phénomènes radiatifs ont été étudiés, les mousses sont de type réticulé, i.e., uniquement constituée de brins. Mais Feng et al. [190] ont comparé les propriétés thermiques d'aérogels de carbone dérivés de gels résorcinol-formaldéhyde avec celles de mousses cellulaires dérivées de mousses phénoliques pyrolysées dans les mêmes conditions à 1000°C. La mousse et l'aérogel de carbone avaient des densités apparentes respectives de 0.054 et 0.052 g cm<sup>-3</sup> et des tailles de cellules moyennes respectives de 134 μm et 227 nm. Les diffusivités effectives ont été mesurées par laser flash sous vide et sous argon. Les différentes contributions à la conductivité ont ensuite été découplées à l'aide de relations analytiques (Figure 58). Ces auteurs ont de plus calculé la conductivité due à la conduction gazeuse et aux effets de couplage pouvant exister entre les différentes contributions à la conductivité (ce couplage est cependant généralement négligé, et par exemple n'est pas pris en compte dans la relation {I-II/C.4}) en soustrayant les valeurs mesurées sous vide à celles trouvées sous argon (Figure 59). Cette méthode permet de décrire efficacement l'évolution des propriétés thermiques avec la température.

Concernant le comportement de la mousse de carbone, on peut observer d'après les Figure 58 et Figure 59 qu'aux basses températures jusqu'à environ 500-600°C la conductivité due au gaz est plus importante que celle due au cumul des contributions de la conduction et du rayonnement. La conductivité liée à la conduction du solide est largement supérieure à celle due au rayonnement à 200°C. Mais tandis que celle liée à la conduction solide n'augmente que légèrement avec la température, la conductivité radiative augmente rapidement et devient la principale contribution à partir de 600°C. On peut aussi remarquer que la conduction gazeuse a toujours un impact plus important sur la conductivité effective totale que celle à travers du solide.

Les aérogels de carbone présentent des tendances similaires mais toutes les conductivités sont inférieures à celles observées pour la mousse de carbone. La différence la plus marquée est sous argon à haute température, car la contribution due au gaz est faible comparée à celle de la mousse de carbone. Cela s'explique aisément par la très faible taille de cellule qui est comparable au libre parcours moyen de l'argon à 1000°C (230 nm) et qui limite donc les interactions entre les molécules de gaz. La conductivité du solide est plus faible du fait de la grande surface spécifique et de la nanostructure nodulaire du gel qui augmente les effets de résistance de contact et limite la propagation des phonons. Et du fait de la faible taille de cellule, le libre parcours moyen des photons à l'intérieur de l'aérogel est plus faible que dans la mousse car, pour une même épaisseur de matériau, le photon voit plus d'interfaces solide/gaz. Contrairement aux travaux décrits en [189], il a été constaté dans [205] que la conduction à travers le solide est le mécanisme dominant jusqu'à 1773 K pour des aérogels de carbone de densité largement plus élevée (0.225 g cm<sup>-3</sup>). Dans ce cas, un haut coefficient d'extinction a été observé, ce qui limite fortement le rayonnement même à des températures élevées.

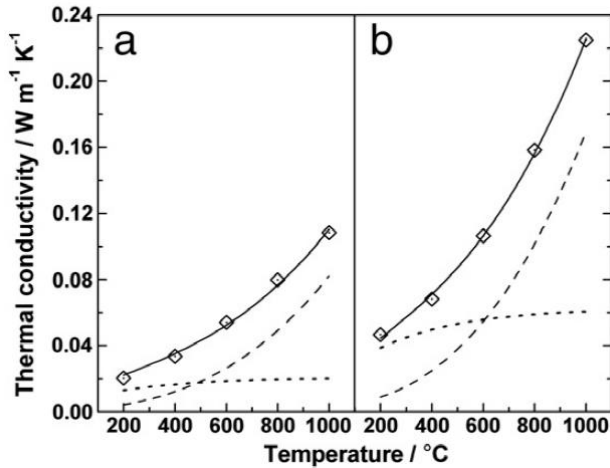


Figure 58 Comparaison des conductivités thermiques d'un aérogel de carbone (a) et d'une mousse de carbone cellulaire (b) sous vide. Le trait plein correspond aux données expérimentales. Les pointillés et tirets correspondent aux conductivités liées au solide et au rayonnement, respectivement [190].

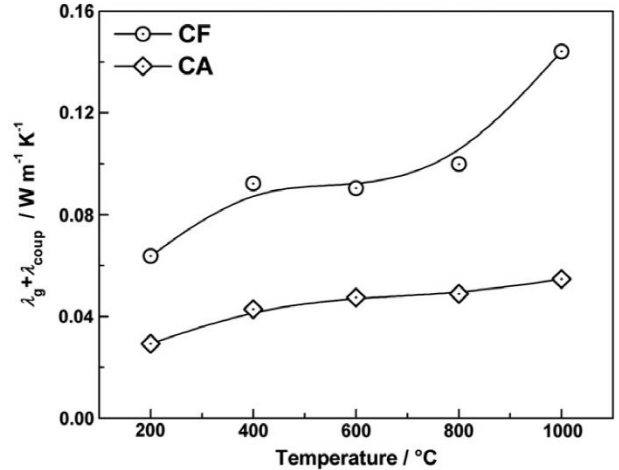


Figure 59 Conductivités liées à la conduction gazeuse et aux effets de couplage d'une mousse de carbone (CF) et d'un aérogel de carbone (CA) [190].

Celzard et al. [192] ont étudié les propriétés thermiques de mousses organiques et carbonées dérivées de tannin de type standard. Cette étude a cependant porté essentiellement sur les propriétés radiatives telles que l'épaisseur optique, l'albédo, les coefficients d'absorption et de diffusion, ainsi que l'absorbance, calculées à partir des transmittance et réflectance mesurées. Deux mousses de carbone, nommées *carbon 1* et *2*, ont été analysées par laser flash (et calorimétrie pour le  $C_p$ ) jusqu'à 900°C et présentent les caractéristiques suivantes : densités 0.07 et 0.05 g cm<sup>-3</sup>, tailles de cellules 250 et 370 μm et épaisseurs d'échantillon 5.15 et 5.20 mm, respectivement. Les conductivités radiatives ont été calculées en soustrayant les contributions dues à la conduction à partir du modèle de Glicksman en choisissant  $\varphi = 1$ , donc en considérant les mousses comme réticulées. Les valeurs expérimentales et calculées sont présentées dans la Figure 60. Les propriétés de la mousse *carbon 2* sont très similaires à celles de la mousse de la Figure 58. La mousse *carbon 1* présente une densité plus élevée et une taille de cellule plus faible, la contribution du rayonnement est donc largement plus faible et la conductivité totale augmente moins vite avec la température.

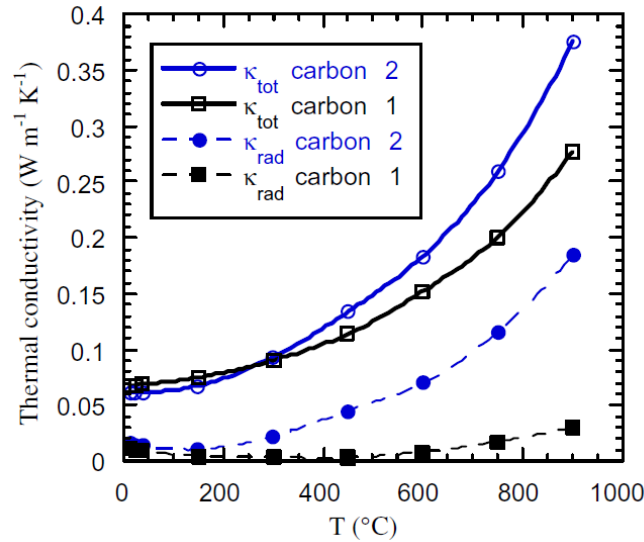


Figure 60 Conductivités thermiques totales mesurées et radiatives calculées de mousses de carbone standard dérivées de tannin en fonction de la température [192].

Dans [206], il a été montré que pour des aérogels de carbone dérivés de résorcinol-formaldéhyde, la conductivité thermique dépend de la température maximale de pyrolyse qui a été variée entre 800 et 2500°C. La conductivité thermique, déterminée à partir de mesures au laser flash à 300°C sous vide, est multipliée par huit avec l'augmentation de la température de pyrolyse de 800 à 2500°C. Les contributions dues au rayonnement et aux électrons de conduction dans le solide sont très faibles (calculées à partir de la loi de Wiedemann–Franz, voir [206]), et la conductivité globale est ici complètement dominée par les phonons à travers le solide. L'augmentation de la température de pyrolyse permet alors de réduire les défauts de structure qui limitent le libre parcours moyen des phonons au sein de la structure.

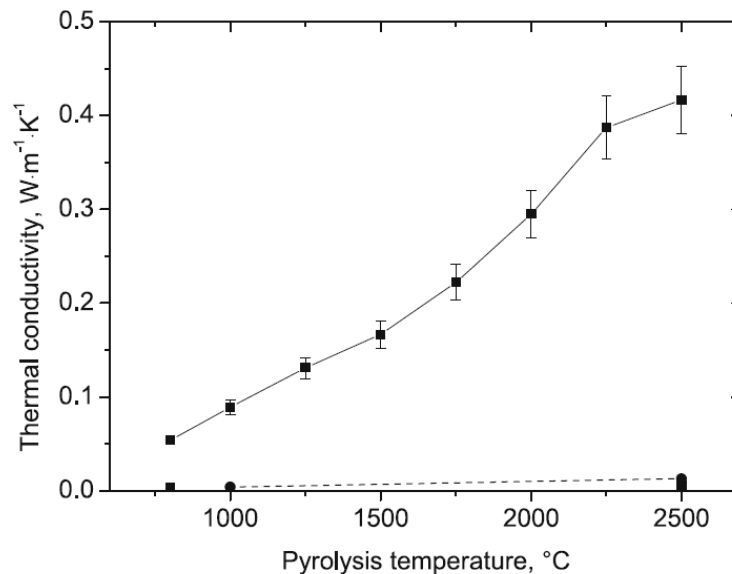


Figure 61 Conductivité thermique d'aérogels de carbone mesurés sous vide à 300°C en fonction de la température de pyrolyse. La ligne en tirets représente la contribution électrique à la conductivité. La contribution des radiations est trop faible pour être visible ici [206].

## II/D. Propriétés électromagnétiques

Contrairement aux propriétés précédemment abordées, les propriétés électromagnétiques des mousses de carbone n'ont été que peu étudiées. Cette partie qui lui est consacrée est donc plus succincte que les précédentes mais le contexte et les notions nécessaires à la compréhension des travaux effectués dans cette thèse y sont détaillées.

### II/D.1. Généralités

#### II/D.1.a. Contexte et domaines fréquentiels

Ce que l'on appelle propriétés électromagnétiques regroupe un très vaste domaine d'étude : des réponses électriques et magnétiques des matériaux en régime statique jusqu'à de manière plus globale les comportements de ces matériaux face à un quelconque rayonnement électromagnétique. Ces propriétés peuvent être très variées et dépendent notamment de la composition et de la structure des matériaux. Cependant elles sont aussi fortement liées à la nature des ondes électromagnétiques incidentes. Les phénomènes mis en jeu et les techniques nécessaires à leur étude sont si nombreux et différents que seule une partie du spectre électromagnétique (Figure 62) sera étudiée ici. Le domaine qui nous intéresse est celui des rayonnements peu énergétiques (non-ionisants) qui régissent toute l'électronique et les moyens de communication qui nous entoure, donc essentiellement les ondes radioélectriques ou « hertziennes » (3 Hz-300 MHz) et les microondes (300 MHz-300 GHz), mais aussi les ondes submillimétriques ou térahertz (300 GHz-3 THz) et infrarouges (300 GHz-384 THz). Selon les classifications fréquentielles, le domaine des térahertz est inclus ou non dans l'infrarouge mais il s'en distingue notamment par des technologies et propriétés particulières. Une classification des différentes bandes fréquentielles couramment utilisées est présentée en Table 3.

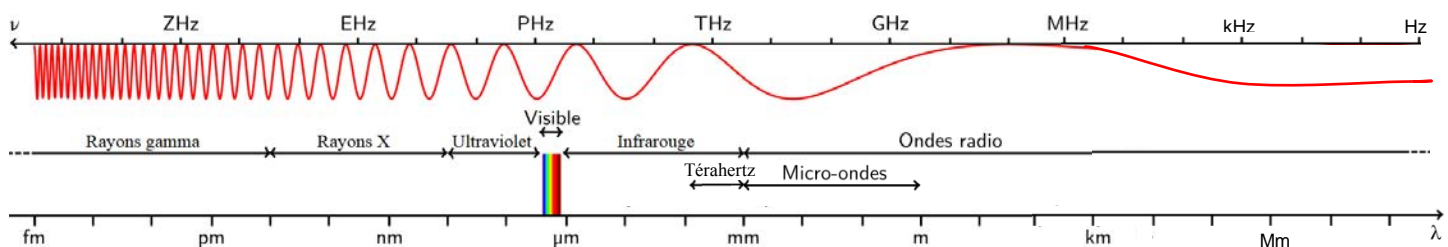


Figure 62 Domaines approximatifs du spectre électromagnétique. Adapté de [207].

Dans le domaine des radiofréquences et microondes, on peut trouver la plupart des équipements électriques nous entourant en passant de quelques dizaines de hertz pour le réseau électrique (50 Hz en France) aux signaux de radiodiffusion, télédiffusion, téléphonie, liaisons Wi-Fi, les radars, satellites ou encore les fours micro-ondes. L'infrarouge est aussi déjà largement utilisé pour des applications telles que les fibres optiques, les télécommandes, les détecteurs de mouvements, la vision nocturne ou encore pour l'analyse chimique et l'identification de composés par spectroscopie. L'utilisation du domaine des térahertz qui fait la jonction entre les micro-ondes et l'infrarouge est cependant assez récente car il était alors très difficile d'obtenir des sources émettant dans ce domaine. De nombreuses

recherches sont actuellement en cours et des applications en imagerie (notamment pour la sécurité dans certains aéroports), communication, médecine et recherche (spectroscopie) apparaissent déjà depuis quelques années.

Désignation du domaine	Fréquences [GHz]	Longueur d'onde
<b>Bande P</b>	0.23 - 1 GHz	130 - 30 cm
<b>Bande L</b>	1 - 2 GHz	30 - 15 cm
<b>Bande S</b>	2 - 4 GHz	15 - 7.5 cm
<b>Bande C</b>	4 - 8 GHz	7.5 - 3.75 cm
<b>Bande X</b>	8.2 - 12.5 GHz	3.75 - 2.4 cm
<b>Bande Ku</b>	12.5 - 18 GHz	2.4 - 1.67 cm
<b>Bande K</b>	18 - 26.5 GHz	1.67 - 1.13 cm
<b>Bande Ka</b>	26.5 - 40 GHz	1.13 - 0.75 cm
<b>Millimétriques</b>	40 - 300 GHz	0.75 cm - 1 mm
<b>Submillimétriques ou Térahertz</b>	300 GHz - 3 THz	1 - 0.1 mm
<b>IR lointain (LIR ou IR-C)</b>	300 GHz - 100 THz	1 mm - 3 $\mu$ m
<b>IR moyen (MIR ou IR-B)</b>	100 - 214 THz	3 - 1.4 $\mu$ m
<b>IR proche (PIR ou IR-A)</b>	214 - 384 THz	1.4 - 0.78 $\mu$ m

Table 3 Classifications du domaine des microondes communément utilisées dans le domaine de l'électronique [208] et du domaine de l'infrarouge selon la Commission Internationale de l'Eclairage [209].

Le nombre d'équipements et d'applications utilisant ces domaines fréquentiels sont toujours plus importants, et d'autant plus dans le domaine des microondes. Deux questionnements importants se posent alors de nos jours : d'une part la gestion du réseau et des interférences électromagnétiques, et d'autre part l'impact de ces rayonnements sur notre santé. Tout d'abord, des perturbations importantes d'équipements ou de composés électroniques peuvent provoquer par exemple des pertes d'information lors de télécommunications voire la mise hors service d'un appareil avec toutes les conséquences en découlant. De plus, l'impact des radiofréquences sur notre santé est une question sociétale actuellement très prise au sérieux. L'Organisation Mondiale de la Santé a créé le projet international EMF en 1996 pour évaluer les possibles effets sur la santé du rayonnement électromagnétique entre 0 et 300 GHz. Bien que les seuls effets des radiofréquences sur le corps humain qui aient été clairement mis en évidence soient le réchauffement de la peau et des tissus superficiels, on manque de recul pour pouvoir conclure sur les conséquences réelles de longues expositions [210]. Et le fait que l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer ait récemment classé (2011) les téléphones mobiles comme possiblement cancérogènes est la preuve de ce questionnement international. Pour ces raisons, le domaine de la protection ou blindage électromagnétique est actuellement en pleine expansion.

### II/D.1.b. Théories et paramètres électromagnétiques

La théorie de l'électromagnétisme est complexe et ne sera pas rappelée ici, mais les paramètres utilisés par la suite se doivent d'être décrits. L'influence du champ magnétique et les variations de perméabilités sont très faibles dans le cas des mousses de carbone et ne

seront donc pas abordés. Si chacun est plus ou moins familier avec la notion de conductivité, ou de résistivité, électrique en régime statique, qui quantifie la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique, il est cependant plus complexe d'aborder la dispersion diélectrique.

La dispersion diélectrique est définie à travers la relation existant entre le vecteur déplacement électrique  $D$ , le vecteur polarisation électrique  $P$  et le champ électrique appliqué  $E$ . La permittivité relative  $\epsilon_r$  (ou constante diélectrique) et la susceptibilité électrique  $\chi = \epsilon_r - 1$  décrivent alors comment  $D$  et  $P$ , respectivement, dépendent (en fonction de la fréquence) de  $E$ , selon :

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad \{\text{I-II/D.1}\}$$

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad \{\text{I-II/D.2}\}$$

avec  $\epsilon_0 = 8.854187 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$  la permittivité diélectrique du vide. D'où :

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon E \quad \{\text{I-II/D.3}\}$$

La permittivité complexe  $\epsilon$  décrit notamment la manière dont le champ électrique influe sur l'organisation des charges au sein du matériau (déplacement et réorientation des dipôles). Ce paramètre est généralement complexe et s'exprime sous la forme suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i \epsilon''(\omega) \quad \{\text{I-II/D.4}\}$$

La partie réelle  $\epsilon'(\omega)$  est une mesure de la polarisabilité du milieu exposé à un champ électrique en fonction de la fréquence. La polarisation peut être de quatre grands types: interfaciale, dipolaire, ionique et électronique [211]. Le type de polarisation dépend de la nature du matériau mais aussi de la fréquence du rayonnement incident. Lorsque la fréquence augmente, les intensités des différentes polarisations diminuent, et  $\epsilon'(\omega)$  diminue donc avec la fréquence pour converger vers la permittivité du vide à des fréquences supérieures à celles des ultraviolets (Figure 63).

Aux basses fréquences, des polarisations interfaciales (ou *space charge polarizations*) peuvent intervenir pour les matériaux possédant des charges mobiles. Ces dernières sont facilement mises en mouvement lorsqu'un champ électrique est appliqué, mais leurs déplacements peuvent être entravés comme par exemple à cause d'un changement brusque de la permittivité du milieu (changement conducteur/isolant à la surface du matériau).

A de plus hautes fréquences et notamment dans les microondes, la polarisation dipolaire est importante. Elle consiste au changement d'orientation sous l'effet d'un champ électrique du moment dipolaire de molécules possédant des moments dipolaires permanents (exemple de l'eau dans le four microondes).

La polarisation ionique consiste aux déplacements d'ions positifs par rapport aux ions négatifs (ou inversement). Des phénomènes de résonance peuvent apparaître dans le domaine de l'infrarouge, notamment dans l'infrarouge lointain.



Les polarisations prenant place aux plus hautes fréquences concernent le déplacement des nuages électroniques par rapport aux noyaux atomiques et ont lieu dans l'ultraviolet, voire dans le domaine visible.

Comme les matériaux carbonés ne possèdent pas de dipôles permanents, la polarisation prédominante aux basses fréquences et microondes est la polarisation interfaciale. Dans [212], des pics de  $\varepsilon''(\omega)$  ont été observés entre 2 et 6.8 GHz pour des poudres de charbon actif et de noir de carbone graphité, alors que dans [211] aucun pic n'a pu être observé entre 1 et 10 GHz pour différentes poudres de carbone (graphites, noir de carbone et charbons). Dans cette dernière étude, il est mentionné que ces fréquences de résonance peuvent dépendre des paramètres du matériau tels que la taille et l'empilement des particules ou encore la conductivité.

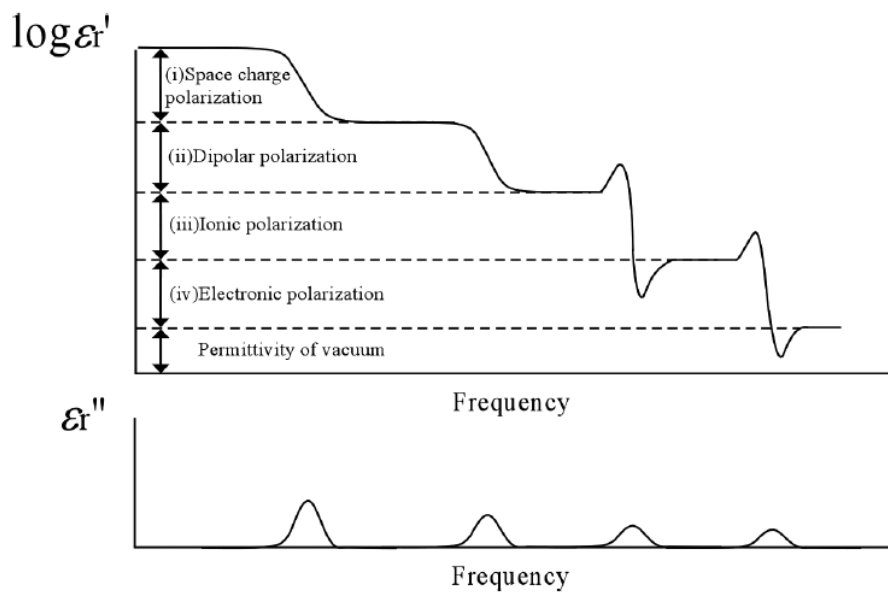


Figure 63 Représentation schématique de la dépendance en fréquence de la permittivité complexe [211].

La partie imaginaire  $\varepsilon''(\omega)$  est liée aux pertes d'énergie et définit la puissance moyenne absorbée par unité de volume. Elle est reliée à la conductivité électrique par :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad \{\text{I-II/D.5}\}$$

Les matériaux sont classés selon leur rapport  $\varepsilon''/\varepsilon'$ . Ce dernier est égal à 0 ou à l'infini si le matériau est respectivement un diélectrique ou un conducteur parfait. Si ce rapport est environ égal à un, le matériau est un conducteur avec pertes. Les pertes diélectriques ou pertes tangentielles du milieu sont décrites par :

$$\tan \delta_e = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \{\text{I-II/D.6}\}$$

Les parties réelles et imaginaires ne sont pas complètement indépendantes et elles sont reliées par les relations intégrales de Kramers-Kronig [208]. Différents modèles tels que celui de Debye ou de Cole-Cole [208] décrivent les relaxations diélectriques produites par ces

changements de polarisation et permettent ainsi d'exprimer la permittivité complexe en fonction de la fréquence.

Pour aller plus loin dans la description de ces phénomènes et notamment pour décrire la conductivité de structures cristallines, il faut rentrer dans la physique du solide avec des modèles complexes dépendant de la nature des matériaux. Pour les matériaux carbonés, trois principaux mécanismes de conduction ont été déterminés [213] en fonction du polymorphisme et de l'état de cristallinité : le transport par sauts (cokes d'antracène, carbones vitreux), le transport diffusif (pyrocarbones, fibres de carbone) et le transport balistique (nanotubes, graphènes). Les transports diffusif et balistique n'étant pas pertinents dans le cadre de cette étude, ils ne seront donc pas décrits ici. Pour le carbone vitreux, qui possède une structure très désordonnée, la conduction correspond à un mécanisme de collisions des électrons avec les défauts de structure. Mott [214] a développé un mécanisme d'effet tunnel avec sauts assistés par des vibrations locales (*variable range hopping*) qui décrit la conduction par des sauts d'électrons entre des sites proches en énergie même s'ils sont spatialement éloignés. Dans [215], le modèle de Mott a été adapté pour décrire la conductivité de carbones amorphes carbonisés à trois différentes températures (600, 650 et 730°C). Il a été montré que la conductivité de ces carbones augmente avec la fréquence jusqu'à  $10^8$  Hz selon  $\sigma(\omega) \propto \omega^s$  avec  $s$  un paramètre dépendant de l'organisation des carbones et qui tend vers 0 quand la température de carbonisation et donc l'organisation augmente. La conductivité des carbones dépend grandement de leur nature, et des carbones vitreux commerciaux chauffés à 1000°C fournis par Mersen [216] et HTW [217] ont des conductivités statiques aussi élevées que 18 000 et 20 000 S m<sup>-1</sup>, respectivement.

## II/D.2. Le blindage électromagnétique

### II/D.2.a. Description des mécanismes

Lorsque des ondes électromagnétiques rencontrent un matériau conducteur, tel qu'un métal ou un matériau carboné, elles peuvent être en partie réfléchies, absorbées ou transmises. Au contraire, d'autres matériaux organiques tels que les polymères sont non conducteurs et transparents aux ondes électromagnétiques. On parle alors de blindage lorsque l'on cherche à isoler du champ électromagnétique un volume de l'espace soit en le réfléchissant, soit en l'absorbant et en le restituant sous forme de chaleur. L'efficacité du blindage électromagnétique, généralement appelée « *Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness* - EMI SE ou SE » [218,219], est définie comme le rapport des champs électriques et magnétiques transmis,  $E_t$  et  $H_t$ , et incidents,  $E_i$  et  $H_i$ , et s'exprime selon :

$$SE = 20 \log \left( \frac{E_t}{E_i} \right) \quad \{\text{I-II/D.7}\}$$

$$SE = 20 \log \left( \frac{H_t}{H_i} \right) \quad \{\text{I-II/D.8}\}$$

Une efficacité de 30 dB, correspondant à 99.9% d'atténuation du rayonnement électromagnétique, est considérée comme suffisante pour de nombreuses applications (voir [220]). Ce blindage est usuellement décrit sous la forme de trois mécanismes différents [219]:

l'atténuation des ondes au sein du milieu ou absorption  $SE_A$ , la réflexion des ondes à la surface du matériau  $SE_R$ , et les pertes par réflexions multiples au sein des interfaces du matériau  $SE_M$  (voir Figure 64). D'où on peut écrire :

$$SE = SE_A + SE_R + SE_M \quad \{I-II/D.9\}$$

L'intensité des ondes traversant un matériau s'atténue selon plus ou moins selon l'impédance du milieu. Dans un matériau conducteur compact, les pertes par absorption peuvent être exprimées en fonction de l'épaisseur du milieu traversé  $l$ , de la perméabilité magnétique relative  $\mu_r$  par rapport au vide ( $\mu_r = \mu/\mu_0$ ), de la conductivité relative par rapport au cuivre  $\sigma_r$ , et de la fréquence  $f$ , selon [220,221]:

$$SE_A \approx 131.4 l \sqrt{\mu_r \sigma_r f} \quad \{I-II/D.10\}$$

La différence d'impédance existant entre un conducteur et l'air est généralement très élevée et provoque la réflexion d'une grande partie des ondes incidentes. C'est donc le mécanisme très largement prédominant dans les métaux jusque dans l'infrarouge. Pour un matériau conducteur compact on peut exprimer les pertes par réflexion selon [220,221]:

$$SE_R = 168 - 10 \log \left( \frac{f \mu_r}{\sigma_r} \right) \quad \{I-II/D.11\}$$

Dans [221], les mécanismes du blindage électromagnétique de mousses d'aluminium ont été analysés en détail et il a été montré qu'ils sont plus complexes que pour un matériau compact (voir Figure 64). L'équation {I-II/D.9} a donc été modifiée selon :

$$SE = SE_A + SE_R + SE_{M_p} + SE_{M_c} + SE_W + SE_F + SE_0 \quad \{I-II/D.12\}$$

où  $SE_{M_p}$  et  $SE_{M_c}$  correspondent aux réflexions multiples dans les parois cellulaires et les cellules, respectivement,  $SE_W$  est un facteur de fluctuation correspondant aux interactions des ondes transmises et réfléchies au sein de la mousse,  $SE_F$  correspond aux pertes par courants de Foucault et  $SE_0$  aux effets provoqués par des défauts de la microstructure.

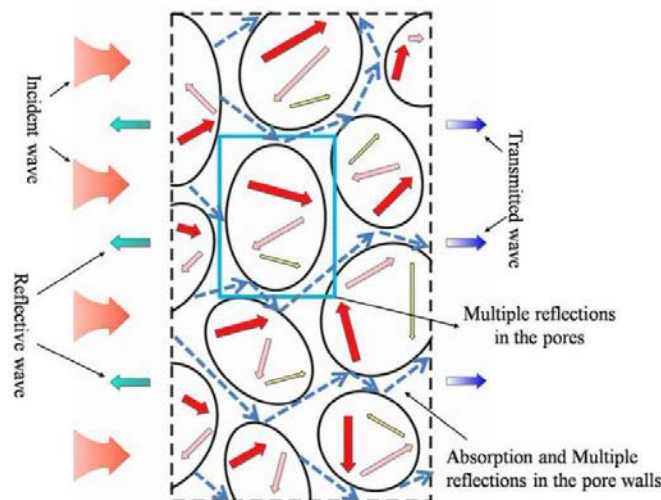


Figure 64 Schéma de la propagation d'ondes électromagnétiques au sein d'une mousse d'aluminium selon [221].

Si les deux précédentes équations {I-II/D.10} et {I-II/D.11} concernant l'absorption et la réflexion ne peuvent directement s'appliquer à une mousse, elles permettent de mettre en évidence qu'avec la fréquence la réflexion diminue alors que l'absorption augmente. Alors que l'augmentation de la conductivité permet d'accroître les deux phénomènes.

L'absorption au sein du solide augmente grâce aux réflexions multiples pouvant apparaître aux niveaux des interfaces conducteur - diélectrique dans les parois cellulaires et s'exprime selon [220] :

$$SE_{M_p} = 20 \log \left( 1 - e^{-2l\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \right) \quad \{\text{I-II/D.13}\}$$

avec  $l$  l'épaisseur du conducteur qui correspond ici à un brin ou une paroi cellulaire,  $\mu$  la perméabilité magnétique et  $\sigma$  la conductivité électrique. La relation {I-II/D.10} indique que ces réflexions diminuent très fortement avec l'épaisseur des conducteurs, avec leurs conductivités et avec la fréquence. Il a été montré que ces effets peuvent être ignorés pour des mousses d'aluminium dans la gamme 130-1800 MHz car la profondeur de peau des ondes EM, comprise entre 1.98 et 7.37  $\mu\text{m}$ , est faible devant l'épaisseur des parois cellulaires [221]. Il est cependant probable que ces phénomènes apparaissent dans les mousses de carbone pour des fréquences peu élevées, car les conductivités et les épaisseurs de membranes sont bien moins importantes que celles des mousses aluminium.

Les réflexions multiples au sein des cellules sont difficiles à décrire mais elles correspondent à des ondes transmises à l'intérieur de la mousse et qui se réfléchissent de nombreuses fois sur les parois des cellules. Ce type de mécanisme est similaire à ce que l'on peut observer dans des matériaux absorbants multicouches. L'augmentation du blindage comparé à un matériau compact est principalement due à l'accroissement des interfaces internes.

Du fait de la structure particulière des mousses d'aluminium, il est supposé dans [221] qu'un champ magnétique alternatif induit des courants de Foucault au sein de la structure conductrice. Ces courants induits provoquent donc des pertes par effet Joule qui deviennent plus importantes aux hautes fréquences. En approximant les cellules par des sphères creuses, ce phénomène peut s'approximer par :

$$SE_F \approx -20 \log \left( \frac{3\sqrt{2}}{D \sqrt{\pi f \mu \sigma} e^{d \sqrt{\pi f \mu \sigma}}} \right) \quad \{\text{I-II/D.14}\}$$

avec  $D$  le diamètre de la cellule et  $d$  l'épaisseur de la paroi cellulaire. Outre les effets de la fréquence et de la conductivité sur les pertes par courants induits, ces dernières sont plus importantes lorsque les cellules et les parois cellulaires sont grandes. Mais si ces pertes sont importantes aux hautes fréquences pour les mousses d'aluminium à cellules fermées, elles devraient être largement plus faibles dans le cas de mousses de carbones possédant à la fois des conductivités et des tailles de cellules plus faibles, mais aussi des cellules ouvertes et des parois très fines. Ces pertes magnétiques ont cependant été observées dans [222] pour des mousses de carbone réticulées. L'influence de la structure dans l'apparition de ces courants a été confirmée en observant la disparition des effets magnétiques lorsque les mousses sont

broyées en poudre. Cet effet ne sera pas pris en compte dans la suite car on ne s'intéresse pas ici aux propriétés magnétiques des mousses.

Les effets de fluctuation dus aux interactions des ondes entre elles à l'intérieur de la mousse, ainsi que les effets dus aux inhomogénéités, sont négligeables comparés aux autres effets [221]. Ils peuvent cependant être à l'origine d'une plus grande dispersion des valeurs.

D'après [221], les principaux mécanismes qui interviennent dans l'efficacité du blindage électromagnétique de mousses conductrices sont donc les pertes par réflexion sur la surface et par réflexions multiples à l'intérieur des cellules. Aux plus hautes fréquences, l'absorption devient plus importante, ainsi que les pertes par induction dans le cas de champs magnétiques variables. Comme il n'est pas évident de quantifier les pertes dues aux réflexions multiples au sein des cellules, celles-ci sont généralement incluses dans l'absorption. L'équation {I-II/D.12} est donc généralement réduite à :

$$SE = SE_A + SE_R \quad \text{\{I-II/D.15\}}$$

### **II/D.2.b. Caractérisations des matériaux pour le blindage EM**

La permittivité et la conductivité permettent de décrire le comportement des matériaux face à de quelconques rayonnements électromagnétiques, et notamment de déterminer leur capacité à les bloquer. Il n'est cependant pas aisé de produire les matériaux requis pour absorber ou réfléchir les interférences électromagnétiques. En effet, des structures métalliques sont très utilisées comme blindage électromagnétique et elles peuvent être très efficaces, mais généralement le rayonnement est pratiquement totalement réfléchi à cause des conductivités très élevées. Or, la réflexion des rayonnements n'est pas toujours souhaitée car ceux-ci peuvent par exemple affecter l'équipement émetteur. Une bonne absorption peut aussi être souhaitée dans le cas par exemple de la furtivité radar. Pour obtenir une bonne absorption, il a été montré [223] que la permittivité relative doit être aussi faible que possible (idéalement égale à un) et que la conductivité effective du milieu doit être comprise entre 0.1 et 10 S m<sup>-1</sup> pour des fréquences comprises entre 1 et 100 GHz. L'épaisseur doit aussi être augmentée lorsque l'on veut obtenir une absorption à de plus faibles fréquences. La Figure 65 montre qu'aucun matériau de base ne regroupe les caractéristiques souhaitées et ne permet d'obtenir une bonne absorption avec une épaisseur raisonnable. Des matériaux hybrides et architecturés tels que des composites polymère-charges conductrices, des nids d'abeilles, des mousses composées de conducteurs ou des combinaisons de ces matériaux sont alors actuellement étudiés (voir [223,224]).

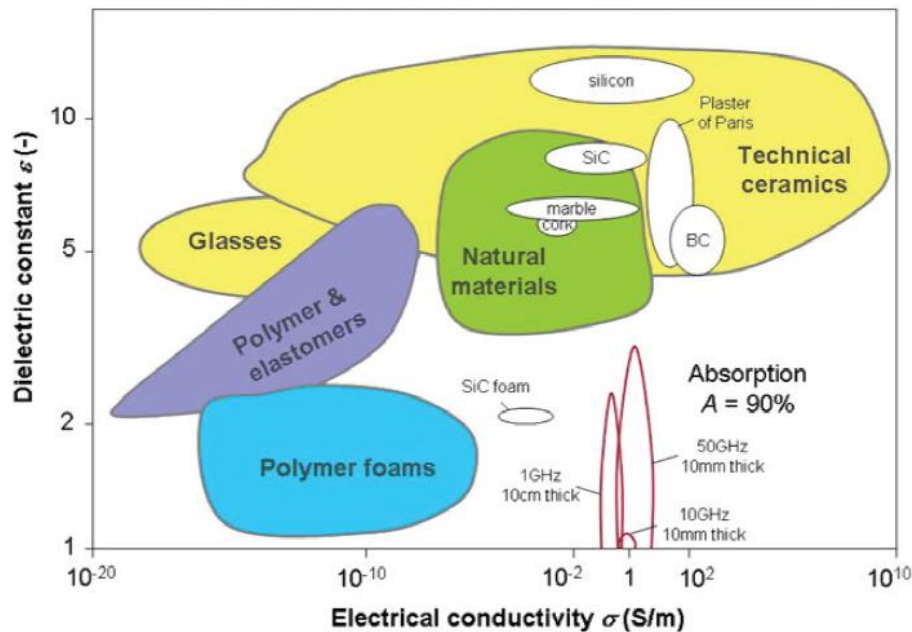


Figure 65 Schéma des familles de matériaux en fonction de leur conductivité et permittivité. Des contours indiquant une absorption de 90% à différentes fréquences et pour différentes épaisseurs sont présentés. (Figure tirée de [223], obtenue à partir des données de Edupack software et de [225]).

Les matériaux pour l'absorption électromagnétique les plus répandus sont des composites constitués d'une matrice polymère et de différentes charges carbonées. Ces matériaux ont été récemment très étudiés comme on peut le constater par le très grand nombre de publications (voir [211,223,226-232]). Le principe de base de ces matériaux est de partir d'une résine polymère de faible permittivité et dont les propriétés, notamment la conductivité, sont contrôlées à l'aide de particules conductrices. Dans [229], l'efficacité des charges carbonées ont été classées selon l'ordre suivant : noirs de carbone < fibres de carbone < nanotubes de carbone < feuillets de graphène. Néanmoins, même si ces matériaux ont pu être réalisés à petite échelle au sein de laboratoires, l'efficacité et le choix de ces charges dépend grandement de leur dispersion au sein de la matrice, de leur facilité de production et de leur coût. Le nombre de composites différents réalisés est déjà très important et un bon aperçu des différentes propriétés obtenues est donné dans [227]. Bien qu'encore difficilement utilisable en masse, le graphène présente les propriétés les plus prometteuses. Le papier de graphène léger, flexible et qui présente une atténuation de 55 dB à 18 GHz pour une épaisseur de seulement 18  $\mu\text{m}$  en est un bon exemple [233]. Mais pour ces composites, il est aussi difficile d'obtenir à la fois une faible transmission et une faible réflexion, et ils sont donc de plus en plus couplés à d'autres techniques et matériaux. Toujours selon [229], les matériaux architecturés les plus prometteurs pour réunir ces conditions seraient les mousses, les structures multicouches ou tissées, et l'incorporation de composites polymères au sein de nids d'abeilles métalliques. La formation de nanocomposites poreux basés sur du moussage par du  $\text{CO}_2$  supercritique ou des émulsions de ces composites polymère-charges carbonées permettent notamment de diminuer la partie réelle de la permittivité et donc de réduire la réflexion à la surface.



Gibson et Ashby [1] (G&A) ont montré que la permittivité et la conductivité électrique diminuent avec la densité relative  $d_r$  lors du moussage, simplement parce que la proportion de solide conducteur diminue dans un volume donné. La permittivité diélectrique de la mousse s'exprime donc en fonction de la permittivité relative du solide constitutif  $\varepsilon_{r,s}$  selon :

$$\varepsilon_r = 1 + (\varepsilon_{r,s} - 1) d_r \quad \{\text{I-II/D.16}\}$$

G&A ont aussi supposé par analogie avec la conductivité thermique que la conductivité électrique augmente linéairement avec la densité relative de la mousse. La conductivité de la mousse s'exprime alors en fonction de  $\sigma_s$ , la conductivité du solide constitutif, selon :

$$\sigma \propto \sigma_s d_r \quad \{\text{I-II/D.17}\}$$

Ils expliquent ce comportement par deux phénomènes qui augmentent la résistivité lorsque la densité diminue : la section moyenne des brins disponibles pour la conduction diminue, et la tortuosité du chemin que doit emprunter le courant augmente. La relation {I-II/D.17} a été établie et utilisée par [234] pour des mousses de carbone, mais G&A soulignent qu'une théorie quantitative cohérente avec cette relation est toujours manquante.

Concernant plus particulièrement les mousses de carbone, il n'y a pas eu autant d'études que pour les composites mais quelques travaux peuvent être cités [222,234-244]. La Table 4, adaptée de [241], regroupe les valeurs des efficacités de blindage électromagnétique de ces mousses dans la gamme des microondes. Les disparités des méthodes et des matériaux étudiés font qu'il est difficile d'effectuer une comparaison et d'obtenir une vision globale des phénomènes, mais ce tableau a le mérite de présenter l'état actuel des connaissances dans ce domaine.

Dans [222], il a été montré expérimentalement que la structure des mousses a un impact important sur les propriétés diélectriques, en comparant leurs propriétés à celles des mêmes mousses broyées et compactées à 2450 MHz. Comme attendu à travers la relation {I-II/D.16}, la partie réelle de la permittivité des mousses est bien inférieure à celle de leurs débris compactés. Il a de plus été trouvé que  $\varepsilon'$  augmente avec la conductivité statique des mousses alors que  $\varepsilon''$  et les pertes tangentielles présentent un maximum vers  $1 \text{ S m}^{-1}$ . Ce maximum peut être expliqué par le fait que bien que les pertes ohmiques augmentent avec la conductivité, si celle-ci devient trop élevée, les ondes incidentes sont en grande partie réfléchies. D'après la relation {I-II/D.16}, la conductivité est directement reliée à la densité relative des mousses, et on s'attend donc à ce qu'il existe une densité qui maximise les pertes pour une fréquence donnée.

Type de mousse	Température finale de carbonisation [°C]	Fréquences [GHz]	Epaisseur échantillon [mm]	SE max [dB]	SE <sub>R</sub> [dB]	SE <sub>A</sub> [dB]	Conductivité statique [S m <sup>-1</sup> ]	Référence
<b>CVC (Mesophase pitch)</b>	400 - 800	2 - 18	10	/	10	/	/	[235]
« RVC »	800	8.2 - 12.4	20	/	8 - 11	/	2.5	[236]
« RVC »	700 - 760	2.45	1 - 3	/	/	/	0.03 - 7	[222]
<b>GRAFOAM</b>	900 - 1000	1 - 4	2	40	/	/	126.5	[234]
<b>GRAFOAM + époxy - MWCNT</b>	/	2 - 3	/	/	17	/	/	[237]
/	/	0.4 - 18	/	40	/	/	/	[238]
<b>CVC (tannin)</b>	900	26 - 40	2	23	16	7	0.5 - 4.5	[73, 239,245]
<b>RVC (phénol)</b>	1000	8.2 - 12.4	2.75	22.3	11.3	11	20	[241]
<b>RVC (phénol) + nanoparticules</b>	1000	8.2 - 12.4	2.75	50	8	42	13.5 - 14.5	[241]

Table 4 Efficacité du blindage électromagnétique et conductivité statique de différentes mousses de carbone. Adapté de [241].

De plus, comme il a été expliqué précédemment, la conductivité du carbone dépend aussi de son organisation et peut être contrôlée à travers sa température maximale de pyrolyse. Il a été montré [236] pour des mousses de carbone réticulées (dérivées de polyimide) que la conductivité en régime statique augmente drastiquement pour passer d'un isolant à un conducteur lorsque la température de carbonisation finale passe de 700 à 800°C (Figure 66 (a)). La diffraction des rayons X de ces mêmes échantillons (Figure 66 (b)) montre que les bandes (002) et (101), relativement larges, deviennent légèrement plus intenses et étroites avec la température. Bien que ces courbes et évolutions typiques de carbone vitreux soient peu marquées, l'influence de ce changement de cristallinité a un impact très important sur la conductivité.

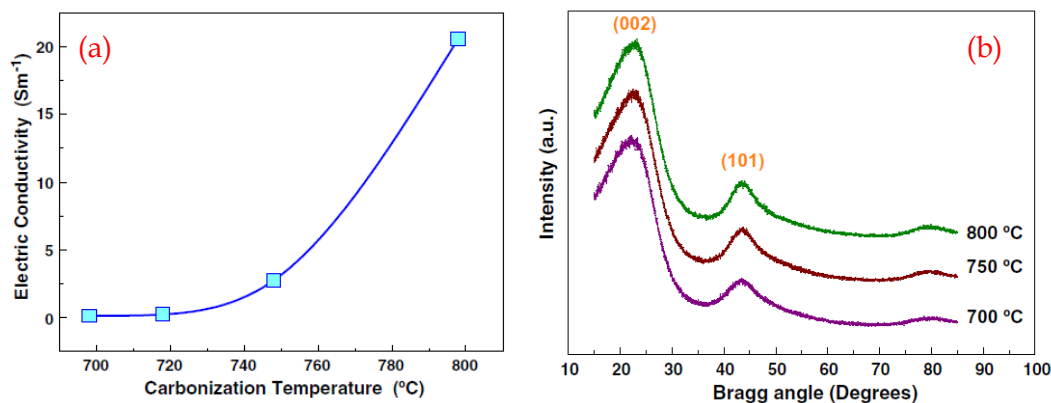


Figure 66 Evolution de la conductivité électrique en régime statique (a), et des diffractogrammes aux rayons X (b), en fonction de la température de pyrolyse de mousses de carbone vitreux réticulées [236].

Des mousses de carbone standard dérivées de tannins ont déjà été étudiées dans les microondes (bande Ka) et ont été comparées à des composites époxy – nanotubes de carbone [239]. Le blindage électromagnétique augmente avec la densité de plus de 10 dB à 23 dB à 24 GHz pour des densités respectives de 0.042 à 0.150  $\text{g cm}^{-3}$  et une épaisseur de 2 mm. Pour les mousses de densités comprises entre 0.054 et 0.150  $\text{g cm}^{-3}$ , la réflexion est le mécanisme dominant entre 60 et 75% avec des transmissions comprises entre 2.7 et 0.6%. Pour les mousses les plus légères, avec des densités de 0.042 et 0.047  $\text{g cm}^{-3}$ , l'absorption est supérieure, environ 54 – 58%, mais la transmission augmente à respectivement 13 et 6%.

Ces premiers résultats obtenus pour des mousses de carbone issues de tannin sont similaires aux valeurs obtenues pour d'autres types de mousses de carbone. Les propriétés électromagnétiques de ces mousses peuvent être contrôlées notamment au travers de leur densité et de la nature du carbone dont elles sont constituées. La taille des cellules, qui est petite devant la longueur d'onde dans les microondes, ne semble cependant pas avoir d'effet notable [222] mais ce point reste encore à vérifier. Les propriétés de ces mousses de carbone peuvent être encore améliorées par d'autres voies telles que l'insertion de composite à base de nanotubes de carbone au sein des cellules [237] ou par l'imprégnation/dépôt de nanoparticules magnétiques et diélectriques sur la surface [241]. Il est bon de noter pour finir que ces mousses de carbone sont déjà utilisées en tant qu'isolant à haute température dans des applications telles que l'aérospatiale où le contrôle des interférences électromagnétique est aussi d'un grand intérêt [243].

## Bibliographie

- [1] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1999.
- [2] W. Thomson, On the division of space with minimum partitional area, *Philos. Mag. Ser. 5*. 24 (1887) 503-514. doi:10.1080/14786448708628135.
- [3] D. Weaire, R. Phelan, A counter-example to Kelvin's conjecture on minimal surfaces, *Philos. Mag. Lett.* 69 (1994) 107-110. doi:10.1080/09500839408241577.
- [4] R.M. Sullivan, L.J. Ghosn, B.A. Lerch, A general tetrakaidecahedron model for open-celled foams, *Int. J. Solids Struct.* 45 (2008) 1754-1765. doi:10.1016/j.ijsolstr.2007.10.028.
- [5] J.. Richardson, Y. Peng, D. Remue, Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop, *Appl. Catal. Gen.* 204 (2000) 19-32. doi:10.1016/S0926-860X(00)00508-1.
- [6] O. Doutres, M. Ouisse, N. Atalla, M. Ichchou, Impact of the irregular microgeometry of polyurethane foam on the macroscopic acoustic behavior predicted by a unit-cell model, *J. Acoust. Soc. Am.* 136 (2014) 1666-1681. doi:10.1121/1.4895695.
- [7] L. Gong, S. Kyriakides, W.-Y. Jang, Compressive response of open-cell foams. Part I: Morphology and elastic properties, *Int. J. Solids Struct.* 42 (2005) 1355-1379. doi:10.1016/j.ijsolstr.2004.07.023.
- [8] L. Gong, S. Kyriakides, Compressive response of open cell foams Part II: Initiation and evolution of crushing, *Int. J. Solids Struct.* 42 (2005) 1381-1399. doi:10.1016/j.ijsolstr.2004.07.024.
- [9] A. Celzard, W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 4438-4446. doi:10.1016/j.msea.2010.03.091.
- [10] L. Maheo, P. Viot, D. Bernard, A. Chirazi, G. Ceglia, V. Schmitt, et al., Elastic behavior of multi-scale, open-cell foams, *Compos. Part B Eng.* 44 (2013) 172-183. doi:10.1016/j.compositesb.2012.06.006.
- [11] M. Kirca, A. Gül, E. Ekinci, F. Yardim, A. Mugan, Computational modeling of micro-cellular carbon foams, *Finite Elem. Anal. Des.* 44 (2007) 45-52. doi:10.1016/j.finel.2007.08.008.
- [12] H.X. Zhu, J.F. Knott, N.J. Mills, Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells, *J. Mech. Phys. Solids.* 45 (1997) 319-343. doi:10.1016/S0022-5096(96)00090-7.
- [13] E. Brun, *De l'imagerie 3D des structures à l'étude des mécanismes de transport en milieux cellulaires*, Université d'Aix-Marseille, 2009.
- [14] E. Maire, P. Colombo, J. Adrien, L. Babout, L. Biasetto, Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1973-1981. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.097.
- [15] M. Loretz, *Caractérisation des propriétés thermiques de mousses céramiques et métalliques à partir d'analyses tomographiques aux rayons X*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [16] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, M. Stauber, A. Celzard, Carbon meringues derived from flavonoid tannins, *Carbon.* 65 (2013) 214-227. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.017.
- [17] M. Laroussi, *Modélisation du comportement des mousses solides à porosité ouverte: une approche micromécanique*, ENPC, 2002.
- [18] M. BIRON, *Polymères alvéolaires: Présentation et propriétés*, Tech. Ing. Plast. Compos. (2003) AM3550-1.
- [19] J. Wu, C. Li, D. Wang, M. Gui, Damping and sound absorption properties of particle reinforced Al matrix composites foams, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 569-574.

- [20] G.L. Hao, Q.P. Xu, F.S. Han, W.D. Li, S.M. Bai, Processing and damping behaviour of porous copper, *Powder Metall.* 52 (2009) 145–150. doi:10.1179/003258908X356885.
- [21] E.J. Beckman, Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> processing, in: J.I. Boye, Y. Arcand (Eds.), *Green Technol. Food Prod. Process.*, Springer US, Boston, MA, 2012: pp. 239–271.
- [22] M. Inagaki, F. Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon*, 2nd edition, Elsevier, 2014.
- [23] T. Noda, M. Inagaki, The melting of glassy carbon, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) 1709–1710.
- [24] K. Kamiya, M. Inagaki, Formation of highly oriented layers of graphite in glass-like carbon heat-treated under pressure, *Carbon.* 19 (1981) 45–49. doi:10.1016/0008-6223(81)90103-2.
- [25] M. Inagaki, K. Horii, S. Naka, Graphitization of carbon beads under pressure, *Carbon.* 13 (1975) 97–101. doi:10.1016/0008-6223(75)90265-1.
- [26] Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura, S. Yamada, Graphitization of carbon fibre/glassy carbon composites, *Carbon.* 12 (1974) 249–258. doi:10.1016/0008-6223(74)90067-0.
- [27] D.D.L. Chung, Review Exfoliation of graphite, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 4190–4198.
- [28] M. Cai, D. Thorpe, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, Methods of graphite exfoliation, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 24992. doi:10.1039/c2jm34517j.
- [29] W.W. Focke, H. Badenhorst, S. Ramjee, H.J. Kruger, R. Van Schalkwyk, B. Rand, Graphite foam from pitch and expandable graphite, *Carbon.* 73 (2014) 41–50. doi:10.1016/j.carbon.2014.02.035.
- [30] B. Nagel, S. Pusz, B. Trzebicka, Review: tailoring the properties of macroporous carbon foams, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 1–17. doi:10.1007/s10853-013-7678-x.
- [31] S. Lei, Q. Guo, J. Shi, L. Liu, Preparation of phenolic-based carbon foam with controllable pore structure and high compressive strength, *Carbon.* 48 (2010) 2644–2646. doi:10.1016/j.carbon.2010.03.017.
- [32] A.F. Gross, A.P. Nowak, Hierarchical Carbon Foams with Independently Tunable Mesopore and Macropore Size Distributions, *Langmuir.* 26 (2010) 11378–11383. doi:10.1021/la1007846.
- [33] M. Liu, L. Gan, F. Zhao, X. Fan, H. Xu, F. Wu, et al., Carbon foams with high compressive strength derived from polyarylacetylene resin, *Carbon.* 45 (2007) 3055–3057. doi:10.1016/j.carbon.2007.10.003.
- [34] P. Jana, V. Ganesan, Synthesis, characterization and radionuclide (<sup>137</sup>Cs) trapping properties of a carbon foam, *Carbon.* 47 (2009) 3001–3009. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.049.
- [35] R.V.R.A. Rios, M. Martínez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Carbon foam prepared by pyrolysis of olive stones under steam, *Carbon.* 44 (2006) 1448–1454. doi:10.1016/j.carbon.2005.11.028.
- [36] S.T. Benton, C.R. Schmitt, Preparation of syntactic carbon foam, *Carbon.* 10 (1972) 185–190. doi:10.1016/0008-6223(72)90041-3.
- [37] M. Inagaki, T. Morishita, A. Kuno, T. Kito, M. Hirano, T. Suwa, et al., Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template, *Carbon.* 42 (2004) 497–502. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.080.
- [38] Y. Chen, B.-Z. Chen, X.-C. Shi, H. Xu, Y.-J. Hu, Y. Yuan, et al., Preparation of pitch-based carbon foam using polyurethane foam template, *Carbon.* 45 (2007) 2132–2134. doi:10.1016/j.carbon.2007.06.004.
- [39] S. Chen, G. He, H. Hu, S. Jin, Y. Zhou, Y. He, et al., Elastic carbon foam via direct carbonization of polymer foam for flexible electrodes and organic chemical absorption, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2435. doi:10.1039/c3ee41436a.
- [40] N.C. Gallego, J.W. Klett, Carbon foams for thermal management, in: Jeju Island, Korea, 2002.
- [41] <http://www.cfoam.com>.

- [42] V.E. Norvell, G. Mamantov, Optically transparent vitreous carbon electrode, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1470–1472. doi:10.1021/ac50017a049.
- [43] P. Hrnčirová, F. Opekar, K. Stulik, An amperometric solid-state NO<sub>2</sub> sensor with a solid polymer electrolyte and a reticulated vitreous carbon indicator electrode, *Sens. Actuators B Chem.* 69 (2000) 199–204. doi:10.1016/S0925-4005(00)00540-2.
- [44] C.P. De Leon, D. Pletcher, Removal of formaldehyde from aqueous solutions via oxygen reduction using a reticulated vitreous carbon cathode cell, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 307–314. doi:10.1007/BF00249648.
- [45] A. Alvarez-Gallegos, D. Pletcher, The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell, Part 1. The electro-synthesis of hydrogen peroxide in aqueous acidic solutions, *Electrochimica Acta.* 44 (1998) 853–861. doi:10.1016/S0013-4686(98)00242-4.
- [46] J. Wang, Reticulated vitreous carbon—a new versatile electrode material, *Electrochimica Acta.* 26 (1981) 1721–1726. doi:10.1016/0013-4686(81)85156-0.
- [47] H. Tsutsumi, S. Yamashita, T. Oishi, Preparation of polyaniline-poly (p-styrenesulfonic acid) composite by post-polymerization and application as positive active material for a rechargeable lithium battery, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 477–481.
- [48] M. Inagaki, T. Morishita, A. Kuno, T. Kito, M. Hirano, T. Suwa, et al., Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template, *Carbon.* 42 (2004) 497–502. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.080.
- [49] <http://www.ergaerospace.com>.
- [50] J. Sanchez-Coronado, D.D.L. Chung, Thermomechanical behavior of a graphite foam, *Carbon.* 41 (2003) 1175–1180.
- [51] A. Elgafy, S. Mishra, A heat transfer model for incorporating carbon foam fabrics in firefighter's garment, *Heat Mass Transf.* 50 (2014) 545–557. doi:10.1007/s00231-013-1259-z.
- [52] M. Grujicic, C.L. Zhao, S.B. Biggers, J.M. Kennedy, D.R. Morgan, Heat Transfer and Effective Thermal Conductivity Analyses in Carbon-Based Foams for Use in Thermal Protection Systems, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Mater. Des. Appl.* 219 (2005) 217–230. doi:10.1243/146442005X34485.
- [53] N.E. Meikleham, A. Pizzi, Acid- and Alkali-catalysed tannin-based rigid foams, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 1547–1556.
- [54] E. Haslam, *Plant polyphenols: vegetable tannins revisited*, Cambridge University Press, Cambridge [England]; New York, 1989.
- [55] C.T. Robbins, S. Mole, A.E. Hagerman, T.A. Hanley, Role of Tannins in Defending Plants Against Ruminants: Reduction in Dry Matter Digestion?, *Ecology.* 68 (1987) 1606–1615.
- [56] A. Cassano, J. Adzet, R. Molinari, M. Buonomenna, J. Roig, E. Drioli, Membrane treatment by nanofiltration of exhausted vegetable tannin liquors from the leather industry, *Water Res.* 37 (2003) 2426–2434. doi:10.1016/S0043-1354(03)00016-2.
- [57] J.F. Harbertson, G.P. Parpinello, H. Heymann, M.O. Downey, Impact of exogenous tannin additions on wine chemistry and wine sensory character, *Food Chem.* 131 (2012) 999–1008. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.101.
- [58] M.E. Carretero-Accame, Compuestos fenólicos: taninos, *Panor. Actual Medicam.* 24 (2000) 633–636.
- [59] A. Pizzi, *Advanced wood adhesives technology*, M. Dekker, New York, 1994.
- [60] A. Pizzi, *Wood adhesive chemistry and technology*, Dekker, New York, 1983.
- [61] A. Pizzi, K.L. Mittal, eds., *Handbook of adhesive technology*, 2nd ed., rev. and expanded, M. Dekker, New York, 2003.
- [62] J. Sánchez-Martín, J. Beltrán-Heredia, C. Carmona-Murillo, Adsorbents from *Schinopsis balansae*: Optimisation of significant variables, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 409–417. doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.038.



- [63] A. Arbenz, L. Avérous, Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures, *Green Chem.* (2015). doi:10.1039/C5GC00282F.
- [64] X. Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao, Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 233 (2002) 13–20. doi:10.1016/S0926-860X(02)00127-8.
- [65] B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju, et al., A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol, *Catal. Commun.* 4 (2003) 287–293. doi:10.1016/S1566-7367(03)00060-8.
- [66] L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, et al., Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes, *RSC Adv.* 2 (2012) 11184. doi:10.1039/c2ra21811a.
- [67] G. Rivero, L.A. Fasce, S.M. Ceré, L.B. Manfredi, Furan resins as replacement of phenolic protective coatings: Structural, mechanical and functional characterization, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 247–256. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.09.015.
- [68] Y. Xie, Q. Fu, Q. Wang, Z. Xiao, H. Militz, Effects of chemical modification on the mechanical properties of wood, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 71 (2013) 401–416. doi:10.1007/s00107-013-0693-4.
- [69] J.J. Gardikes, Y.D. Kim, Composition containing furfuryl alcohol and use thereof in foundry binders, US4371648 A, n.d.
- [70] L.Y. Foo, R.W. Hemingway, Condensed Tannins: Reactions of Model Compounds with Furfuryl Alcohol and Furfuraldehyde, *J. Wood Chem. Technol.* 5 (1985) 135–158. doi:10.1080/02773818508085184.
- [71] T. Gianluca, Développement de résines de polycondensation à base de tanins pour produits industriels écologiques et innovants – Mousses rigides et produits de préservation bois, Université Henri Poincaré Nancy 1.
- [72] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 175–182. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.062.
- [73] W. Zhao, V. Fierro, A. Pizzi, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 210–217. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.03.084.
- [74] X. Li, M.C. Basso, F.L. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams, *Carbon.* 50 (2012) 2026–2036. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.004.
- [75] M.C. Basso, S. Giovando, A. Pizzi, A. Celzard, V. Fierro, Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde, *Ind. Crops Prod.* 49 (2013) 17–22. doi:10.1016/j.indcrop.2013.04.043.
- [76] C. Lacoste, M.C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, V. Fierro, Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 245–250. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.039.
- [77] A. Martinez de Yuso, M.C. Lagel, A. Pizzi, V. Fierro, A. Celzard, Structure and properties of rigid foams derived from quebracho tannin, *Mater. Des.* 63 (2014) 208–212. doi:10.1016/j.matdes.2014.05.072.
- [78] G. Tondi, A. Pizzi, Tannin-based rigid foams: Characterization and modification, *Ind. Crops Prod.* 29 (2009) 356–363. doi:10.1016/j.indcrop.2008.07.003.
- [79] G. Tondi, W. Zhao, A. Pizzi, G. Du, V. Fierro, A. Celzard, Tannin-based rigid foams: A survey of chemical and physical properties, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 5162–5169. doi:10.1016/j.biortech.2009.05.055.
- [80] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tannin-based carbon foams, *Carbon.* 47 (2009) 1480–1492. doi:10.1016/j.carbon.2009.01.041.

- [81] A. Pizzi, G. Tondi, H. Pasch, A. Celzard, Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight structure determination of complex thermoset networks: Polyflavonoid tannin-furanic rigid foams, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 1451–1456. doi:10.1002/app.28545.
- [82] G. Tondi, A. Pizzi, H. Pasch, A. Celzard, K. Rode, MALDI-ToF investigation of furanic polymer foams before and after carbonization: Aromatic rearrangement and surviving furanic structures, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 2938–2943. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.06.029.
- [83] G. Tondi, S. Blacher, A. Léonard, A. Pizzi, V. Fierro, J.M. Leban, et al., X-Ray Microtomography Studies of Tannin-Derived Organic and Carbon Foams, *Microsc. Microanal.* 15 (2009) 384–394. doi:10.1017/S1431927609990444.
- [84] G. Tondi, A. Pizzi, L. Delmotte, J. Parmentier, R. Gadiou, Chemical activation of tannin-furanic carbon foams, *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 327–334. doi:10.1016/j.indcrop.2009.11.013.
- [85] W. Zhao, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Bimodal cellular activated carbons derived from tannins, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5778–5785. doi:10.1007/s10853-010-4651-9.
- [86] X. Li, A. Pizzi, C. Lacoste, V. Fierro, A. Celzard, Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents, *BioResources.* 8 (2013) 743–752.
- [87] X. Li, M. Basso, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Chemical Modification of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes, *Maderas Cienc. Tecnol.* (2012) 0–0. doi:10.4067/S0718-221X2012005000001.
- [88] A. Celzard, V. Fierro, A. Pizzi, Nouveaux matériaux poreux multifonctionnels dérivés du bois, *Techniques de l'Ingénieur N4203* (2012).
- [89] M.C. Basso, Green, formaldehyde-free, foams for thermal insulation, *Adv. Mater. Lett.* 2 (2011) 378–382. doi:10.5185/amlett.2011.4254.
- [90] M.C. Basso, A. Pizzi, A. Celzard, Influence of formulation on the dynamics of preparation of tannin-based foams, *Ind. Crops Prod.* 51 (2013) 396–400. doi:10.1016/j.indcrop.2013.09.013.
- [91] C. Lacoste, M.C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, D. Garcia, A. Celzard, Bioresourced pine tannin/furanic foams with glyoxal and glutaraldehyde, *Ind. Crops Prod.* 45 (2013) 401–405. doi:10.1016/j.indcrop.2012.12.032.
- [92] X. Li, A. Pizzi, M. Cangemi, V. Fierro, A. Celzard, Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams, *Ind. Crops Prod.* 37 (2012) 389–393. doi:10.1016/j.indcrop.2011.12.037.
- [93] C. Lacoste, A. Pizzi, M.-C. Basso, M.-P. Laborie, A. Celzard, Pinus pinaster tannin/furanic foams: PART I. Formulation, *Ind. Crops Prod.* 52 (2014) 450–456. doi:10.1016/j.indcrop.2013.10.044.
- [94] G. Ceglia, Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001. <http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00731266/> (accessed May 26, 2013).
- [95] S.K. Maiti, L.J. Gibson, M.F. Ashby, Deformation and energy absorption diagrams for cellular solids, *Acta Metall.* 32 (1984) 1963–1975. doi:10.1016/0001-6160(84)90177-9.
- [96] H. Hagiwara, D.J. Green, Elastic Behavior of Open-Cell Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 811–815. doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb05632.x.
- [97] M. Ashby, The properties of foams and lattices, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 364 (2006) 15–30. doi:10.1098/rsta.2005.1678.
- [98] S. Delettrez, Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium, Université Bordeaux 1, 2008.
- [99] S. Youssef, Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides, INSA Lyon, 2004.
- [100] L. Kucherov, M. Ryvkin, Fracture toughness of open-cell Kelvin foam, *Int. J. Solids Struct.* 51 (2014) 440–448. doi:10.1016/j.ijsolstr.2013.10.015.

- [101] K. Li, X.-L. Gao, A.K. Roy, Micromechanics model for three-dimensional open-cell foams using a tetrakaidecahedral unit cell and Castigliano's second theorem, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 1769–1781. doi:10.1016/S0266-3538(03)00117-9.
- [102] R.M. Sullivan, L.J. Ghosn, Shear moduli for non-isotropic, open cell foams using a general elongated Kelvin foam model, *Int. J. Eng. Sci.* 47 (2009) 990–1001. doi:10.1016/j.ijengsci.2009.05.005.
- [103] A.G. Dementjev, O.G. Tarakanova, Influence of the cellular structure of foams on their mechanical properties (in russian), *Mech. Polym.* 4 (1970) 594–602.
- [104] A.E. Simone, L.J. Gibson, Effects of solid distribution on the stiffness and strength of metallic foams, *Acta Metallurgica.* 46 (1998) 2139–2150.
- [105] M. Sahimi, Non-linear and non-local transport processes in heterogeneous media: from lon-range correlated percolation to fracture and materials breakdown, *Phys. Rep. Rev. Sect. Phys. Lett.* 306 (1998) 214–395.
- [106] R.D. Sudduth, A generalized model to predict the effect of voids on modulus in ceramics, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 4451–4462.
- [107] F. Méar, P. Yot, R. Viennois, M. Ribes, Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass, *Ceram. Int.* 33 (2007) 543–550. doi:10.1016/j.ceramint.2005.11.002.
- [108] R. Brezny, D.J. Green, The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 2517–2526.
- [109] C. Gaétane, Elaboration et caractérisation de matériaux polymères poreux modèles à base d'émulsions contrôlées, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2001. <http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00731266/>
- [110] C.Q. Dam, R. Brezny, D.J. Green, Compressive behavior and deformation-mode map of an open cell alumina, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 163–171. doi:10.1557/JMR.1990.0163.
- [111] W.-Y. Jang, A.M. Kraynik, S. Kyriakides, On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties, *Int. J. Solids Struct.* 45 (2008) 1845–1875. doi:10.1016/j.ijsolstr.2007.10.008.
- [112] R. Brezny, D.J. Green, Factors controlling the fracture resistance of brittle cellular materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1061–1065.
- [113] F. Vautard, J. Dentzer, M. Nardin, J. Schultz, B. Defoort, Influence of surface defects on the tensile strength of carbon fibers, *Appl. Surf. Sci.* 322 (2014) 185–193. doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.066.
- [114] J.-S. Huang, L.J. Gibson, Fracture toughness of brittle foams, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 1627–1636.
- [115] J.S. Huang, L.J. Gibson, Optimum cell size and density of brittle foams, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 602–604.
- [116] R.J. Mora, A.M. Waas, Strength scaling of brittle graphitic foam, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 458 (2002) 1695–1718. doi:10.1098/rspa.2001.0938.
- [117] R. Brezny, D.J. Green, Uniaxial Strength Behavior of Brittle Cellular Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2185–2192. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb07753.x.
- [118] R. Brezny, D.J. Green, Characterization of edge effects in cellular materials, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4571–4578.
- [119] F. Chevillotte, C. Perrot, E. Guillon, A direct link between microstructure and acoustical macro-behavior of real double porosity foams., *J. Acoust. Soc. Am.* (2013). [http://hal.inria.fr/docs/00/81/70/40/PDF/chevillotte\\_et\\_al.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/81/70/40/PDF/chevillotte_et_al.pdf).
- [120] D. Cuiyun, C. Guang, X. Xinbang, L. Peisheng, Sound absorption characteristics of a high-temperature sintering porous ceramic material, *Appl. Acoust.* 73 (2012) 865–871. doi:10.1016/j.apacoust.2012.01.004.
- [121] H. Takahara, The sound absorption characteristics of particulate porous ceramic materials, *Appl. Acoust.* 41 (1994) 265–274.

- [122] R.T. Muehleisen, C.W. Beamer, B.D. Tinianov, Measurements and empirical model of the acoustic properties of reticulated vitreous carbon, *J. Acoust. Soc. Am.* 117 (2005) 536. doi:10.1121/1.1850343.
- [123] H.-S. Roh, Characterization of the Acoustic Properties of Random Porous Media: Reticulated Vitreous Carbon and Aluminium Foam, *J. Korean Phys. Soc.* 53 (2008) 607–616.
- [124] J. Adeff, T.J. Hofler, A.A. Atchley, W.C. Moss, Measurements with reticulated vitreous carbon stacks in thermoacoustic prime movers and refrigerators, *J. Acoust. Soc. Am.* 100 (1996) 2845. doi:10.1121/1.416744.
- [125] S. Ghaffari Mosanenzadeh, O. Doutres, H.E. Naguib, C.B. Park, N. Atalla, A numerical scheme for investigating the effect of bimodal structure on acoustic behavior of polylactide foams, *Appl. Acoust.* 88 (2015) 75–83. doi:10.1016/j.apacoust.2014.08.011.
- [126] D.J. Oldham, C.A. Egan, R.D. Cookson, Sustainable acoustic absorbers from the biomass, *Appl. Acoust.* 72 (2011) 350–363. doi:10.1016/j.apacoust.2010.12.009.
- [127] P. Glé, E. Gourdon, L. Arnaud, Acoustical properties of materials made of vegetable particles with several scales of porosity, *Appl. Acoust.* 72 (2011) 249–259. doi:10.1016/j.apacoust.2010.11.003.
- [128] G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon.* 58 (2013) 76–86. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.033.
- [129] Acoustical Porous Material Recipes (APMR) de Matelys, (n.d.). <http://apmr.matelys.com/>.
- [130] G. Kirchhoff, Über den Einfluss der Wärmeleitung in einem gase auf die Schallbewegung, *Ann Phys Chem.* 134 (1868) 177–193.
- [131] M.A. Biot, Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. I. Low-Frequency Range, *J. Acoust. Soc. Am.* 28 (1956) 168. doi:10.1121/1.1908239.
- [132] M.A. Biot, Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. II. Higher Frequency Range, *J. Acoust. Soc. Am.* 28 (1956) 179. doi:10.1121/1.1908241.
- [133] D. Lafarge, P. Lemarinier, J.F. Allard, V. Tarnow, Dynamic compressibility of air in porous structures at audible frequencies, *J. Acoust. Soc. Am.* 102 (1997) 1995–2006.
- [134] M.E. Delany, E.N. Bazley, Acoustical properties of fibrous absorbent materials, *Appl. Acoust.* 3 (1970) 105–116.
- [135] M.T. Hoang, Modélisation et simulation multi-échelle et multi-physique du comportement acoustique de milieux poroélastiques: Application aux mousses de faible densité, Université Paris-Est, 2012. <http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00799779/>.
- [136] H. Darcy, *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris, 1856.
- [137] D.L. Johnson, J. Koplik, R. Dashen, Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid-saturated porous media, *J. Fluid Mech.* 176 (1987) 379. doi:10.1017/S0022112087000727.
- [138] Y. Champoux, J.-F. Allard, Dynamic tortuosity and bulk modulus in air-saturated porous media, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1975. doi:10.1063/1.349482.
- [139] S. Pride, F. Morgan, A. Gangi, Drag forces of porous-medium acoustics, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 4964–4978. doi:10.1103/PhysRevB.47.4964.
- [140] S.R. Brown, Transport of fluid and electric current through a single fracture, *J. Geophys. Res.* 94 (1989) 9429. doi:10.1029/JB094iB07p09429.
- [141] P. Leclaire, L. Kelders, W. Lauriks, M. Melon, N. Brown, B. Castagnede, Determination of the viscous and thermal characteristic lengths of plastic foams by ultrasonic measurements in helium and air, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 2009. doi:10.1063/1.363817.
- [142] J.-P. Groby, E. Ogam, L. De Ryck, N. Sebaa, W. Lauriks, Analytical method for the ultrasonic characterization of homogeneous rigid porous materials from transmitted and reflected coefficients, *J. Acoust. Soc. Am.* 127 (2010) 764. doi:10.1121/1.3283043.
- [143] X. Olny, R. Panneton, J. Tran-Van, An Indirect acoustic method for determining intrinsic parameters of porous materials, in: *Grenoble, 2002*: pp. 731–8.



- [144] X. Olny, R. Panneton, Acoustical determination of the parameters governing thermal dissipation in porous media, *J. Acoust. Soc. Am.* 123 (2008) 814. doi:10.1121/1.2828066.
- [145] Y. Atalla, R. Panneton, Inverse acoustical characterization of open cell porous media using impedance tube measurements, *Can. Acoust.* 33 (2005) 11-24.
- [146] P. Bonfiglio, F. Pompoli, Inversion Problems for Determining Physical Parameters of Porous Materials: Overview and Comparison Between Different Methods, *Acta Acust. United Acust.* 99 (2013) 341-351. doi:10.3813/AAA.918616.
- [147] O. Doutres, Y. Salissou, N. Atalla, R. Panneton, Evaluation of the acoustic and non-acoustic properties of sound absorbing materials using a three-microphone impedance tube, *Appl. Acoust.* 71 (2010) 506-509. doi:10.1016/j.apacoust.2010.01.007.
- [148] M. Sadouki, M. Fellah, Z.E.A. Fellah, E. Ogam, C. Depollier, others, Acoustic characterization of air saturated porous materials at audible frequencies, *Acoust. 2012 Nantes.* (2012). <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00810885/>.
- [149] Y. Miki, Acoustical properties of porous materials - Modifications of Delany-Bazley models, *J. Acoust. Soc. Jpn. E.* 11 (1990) 19-24.
- [150] L. Egab, X. Wang, M. Fard, Acoustical characterisation of porous sound absorbing materials: a review, *Int. J. Veh. Noise Vib.* 10 (2014) 129-149.
- [151] D.A. Bies, C.H. Hansen, *Engineering Noise Control: Theory and Practice* 4th ed., Spon Press, London and New York, 2009.
- [152] I.P. Dunn, W.A. Davern, Calculation of acoustic impedance of multi-layer absorbers, *Appl. Acoust.* 19 (1986) 321-34.
- [153] W. Qunli, Empirical relations between acoustical properties and flow resistivity of porous plastic open-cell foam, *Appl. Acoust.* 25 (1988) 141-148.
- [154] A. Cummings, Impedance tube measurements on porous media: the effects of air-gaps around the sample, *J. Sound Vib.* 151 (1991) 63-75.
- [155] J.-F. Allard, Y. Champoux, New empirical equations for sound propagation in rigid frame fibrous materials, *J. Acoust. Soc. Am.* 91 (1992) 3346. doi:10.1121/1.402824.
- [156] N. Voronina, An empirical model for rigid frame porous materials with high porosity, *Appl. Acoust.* 51 (1997) 181-198.
- [157] C. Perrot, F. Chevillotte, R. Panneton, Bottom-up approach for microstructure optimization of sound absorbing materials, *J. Acoust. Soc. Am.* 124 (2008) 940. doi:10.1121/1.2945115.
- [158] C. Perrot, M.T. Hoang, G. Bonnet, F. Chevillotte, F.-X. Bécot, L. Jaouen, et al., Microstructure - acoustic properties relationships: Application to membrane and bimodal pore-size distribution effects, in: *Leuven, Belgium, 2010*: pp. 4619-4630. <https://hal-upec-upem.archives-ouvertes.fr/hal-00732575>.
- [159] O. Doutres, N. Atalla, K. Dong, Effect of the microstructure closed pore content on the acoustic behavior of polyurethane foams, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064901. doi:10.1063/1.3631021.
- [160] M. Tan Hoang, C. Perrot, Identifying local characteristic lengths governing sound wave properties in solid foams, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 084905. doi:10.1063/1.4793492.
- [161] F. Chevillotte, C. Perrot, R. Panneton, Microstructure based model for sound absorption predictions of perforated closed-cell metallic foams, *J. Acoust. Soc. Am.* 128 (2010) 1766-1776. doi:10.1121/1.3473696.
- [162] T.J. Lu, A. Hess, M.F. Ashby, Sound absorption in metallic foams, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7528. doi:10.1063/1.370550.
- [163] Y. Li, Z. Li, F. Han, Air Flow Resistance and Sound Absorption Behavior of Open-celled Aluminum Foams with Spherical Cells, *Procedia Mater. Sci.* 4 (2014) 187-190. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.591.

- [164] A. Duval, M.T. Hoang, V. Marcel, C. Perrot, Development of acoustically effective foams: a new micro-macro optimization method *Entwicklung von akustisch wirksamen Schäumen: Eine neue Mikro-Makro Optimierungsmethode*, in: Germany, 2012: p. 15.
- [165] C. Perrot, F. Chevillotte, M. Tan Hoang, G. Bonnet, F.-X. Becot, L. Gautron, et al., Microstructure, transport, and acoustic properties of open-cell foam samples: Experiments and three-dimensional numerical simulations, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 014911. doi:10.1063/1.3673523.
- [166] M. Tan Hoang, C. Perrot, Solid films and transports in cellular foams, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 054911. doi:10.1063/1.4751345.
- [167] G. Pulci, J. Tirillò, F. Marra, F. Fossati, C. Bartuli, T. Valente, Carbon-phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1483-1490. doi:10.1016/j.compositesa.2010.06.010.
- [168] S. Sihn, S. Ganguli, D.P. Anderson, A.K. Roy, Enhancement of through-thickness thermal conductivity of sandwich construction using carbon foam, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 767-773. doi:10.1016/j.compscitech.2012.02.003.
- [169] J.W. Klett, A.D. McMillan, N.C. Gallego, C.A. Walls, The role of structure on the thermal properties of graphitic foams, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3659-3676.
- [170] C.Y. Zhao, Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells, *Int. J. Heat Mass Transf.* 55 (2012) 3618-3632. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.03.017.
- [171] Q. Wang, X.H. Han, A. Sommers, Y. Park, C. T' Joen, A. Jacobi, A review on application of carbonaceous materials and carbon matrix composites for heat exchangers and heat sinks, *Int. J. Refrig.* 35 (2012) 7-26. doi:10.1016/j.ijrefrig.2011.09.001.
- [172] P. Jana, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Thermal conductivity improvement of composite carbon foams based on tannin-based disordered carbon matrix and graphite fillers, *Mater. Des.* 83 (2015) 635-643. doi:10.1016/j.matdes.2015.06.057.
- [173] T. Fend, B. Hoffschmidt, R. Pitz-Paal, O. Reutter, P. Rietbrock, Porous materials as open volumetric solar receivers: Experimental determination of thermophysical and heat transfer properties, *Energy.* 29 (2004) 823-833. doi:10.1016/S0360-5442(03)00188-9.
- [174] L. Wei-min, Foam-structured Activated Carbon-ceramic as TiO<sub>2</sub> Supports for Photocatalytic Degradation of Phenol, *Chem. Res. Chin. Univ.* 29 (2013) 314-318. doi:10.1007/s40242-013-2233-5.
- [175] J. Randrianalisoa, Y. Bréchet, D. Baillis, Materials Selection for Optimal Design of a Porous Radiant Burner for Environmentally Driven Requirements, *Adv. Eng. Mater.* (2009) NA-NA. doi:10.1002/adem.200900089.
- [176] N.C. Hilyard, A. Cunningham, eds., Glicksman L.R. Heat Transfer in foams, in: *Low Density Cell. Plast.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994. Doi:10.1007/978-94-011-1256-7 .
- [177] J. Randrianalisoa, D. Baillis, Thermal conductive and radiative properties of solid foams: Traditional and recent advanced modelling approaches, *Comptes Rendus Phys.* 15 (2014) 683-695. doi:10.1016/j.crhy.2014.09.002.
- [178] P. Ferkl, R. Pokorný, M. Bobák, J. Kosek, Heat transfer in one-dimensional micro- and nano-cellular foams, *Chem. Eng. Sci.* 97 (2013) 50-58. doi:10.1016/j.ces.2013.04.018.
- [179] P. Kumar, F. Topin, J. Vicente, Determination of effective thermal conductivity from geometrical properties: Application to open cell foams, *Int. J. Therm. Sci.* 81 (2014) 13-28. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2014.02.005.
- [180] E. Solórzano, J.A. Reglero, M.A. Rodríguez-Pérez, D. Lehmhus, M. Wichmann, J.A. de Saja, An experimental study on the thermal conductivity of aluminium foams by using the transient plane source method, *Int. J. Heat Mass Transf.* 51 (2008) 6259-6267. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.062.



- [181] A. Ahern, G. Verbist, D. Weaire, R. Phelan, H. Fleurent, The conductivity of foams: a generalisation of the electrical to the thermal case, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 263 (2005) 275–279. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.026.
- [182] X.H. Yang, J.X. Bai, H.B. Yan, J.J. Kuang, T.J. Lu, T. Kim, An Analytical Unit Cell Model for the Effective Thermal Conductivity of High Porosity Open-Cell Metal Foams, *Transp. Porous Media.* 102 (2014) 403–426. doi:10.1007/s11242-014-0281-z.
- [183] M. Arduini-Schuster, J. Manara, C. Vo, Experimental characterization and theoretical modeling of the infrared-optical properties and the thermal conductivity of foams, *Int. J. Therm. Sci.* 98 (2015) 156–164. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2015.07.015.
- [184] C. Lacoste, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, Pinus pinaster tannin/furanic foams: Part II. Physical properties, *Ind. Crops Prod.* 61 (2014) 531–536. doi:10.1016/j.indcrop.2014.04.034.
- [185] M. NIEZGODA, D. ROCHAIS, B. ROUSSEAU, P. ECHEGUT, Analyse par méthode Flash du transfert thermique couplé conducto-radiatif au sein d'une mousse de carbone, in: 2010.
- [186] A.M. Druma, M.K. Alam, C. Druma, Analysis of thermal conduction in carbon foams, *Int. J. Therm. Sci.* 43 (2004) 689–695. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2003.12.004.
- [187] F. Bourret, C. Fort, G. Duffa, Conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone : mesures par méthode flash et interprétation, *Rev. Générale Therm.* 36 (1997) 510–519.
- [188] M.S. Anghelescu, Thermal and mechanical analysis of carbon foam, Ohio University, 2009.
- [189] D. Baillis, M. Raynaud, J.F. Sacadura, Determination of Spectral Radiative Properties of Open Cell Foam: Model Validation, *J. Thermophys. Heat Transf.* 14 (2000) 137–143. doi:10.2514/2.6519.
- [190] J. Feng, J. Feng, Y. Jiang, C. Zhang, Ultralow density carbon aerogels with low thermal conductivity up to 2000°C, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3454–3456. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.114.
- [191] M. Grujicic, C.L. Zhao, S.B. Biggers, D.R. Morgan, Experimental investigation and modeling of effective thermal conductivity and its temperature dependence in a carbon-based foam, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2309–2317. doi:10.1007/s10853-006-7169-4.
- [192] A. Celzard, G. Tondi, D. Lacroix, G. Jeandel, B. Monod, V. Fierro, et al., Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams, *Carbon.* 50 (2012) 4102–4113. doi:10.1016/j.carbon.2012.04.058.
- [193] C.Y. Zhao, S.A. Tassou, T.J. Lu, Analytical considerations of thermal radiation in cellular metal foams with open cells, *Int. J. Heat Mass Transf.* 51 (2008) 929–940. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.10.010.
- [194] M. Loretz, R. Coquard, D. Baillis, E. Maire, Metallic foams: Radiative properties/comparison between different models, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 109 (2008) 16–27. doi:10.1016/j.jqsrt.2007.05.007.
- [195] M. Loretz, Caractérisation des propriétés thermiques de mousses céramiques et métalliques à partir d'analyses tomographiques aux rayons X., Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [196] M. Niezgod, Modélisation du transfert thermique au sein de matériaux poreux multiconstituants, phdthesis, Université d'Orléans, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00829217/document>.
- [197] M. Lazard, S. André, D. Maillet, Diffusivity measurement of semi-transparent media: model of the coupled transient heat transfer and experiments on glass, silica glass and zinc selenide, *Int. J. Heat Mass Transf.* 47 (2004) 477–487. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2003.07.003.

- [198] M. Lazard, S. André, D. Maillet, A. Degiovanni, Radiative and conductive heat transfer: a coupled model for parameter estimation, *High Temp.-High Press.* 32 (2000) 9-17. doi:10.1068/htwu311.
- [199] R. Coquard, B. Rousseau, P. Echegut, D. Baillis, H. Gomart, E. Iacona, Investigations of the radiative properties of Al-NiP foams using tomographic images and stereoscopic micrographs, *Int. J. Heat Mass Transf.* 55 (2012) 1606-1619. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.11.017.
- [200] R. Coquard, D. Rochais, D. Baillis, Experimental investigations of the coupled conductive and radiative heat transfer in metallic/ceramic foams, *Int. J. Heat Mass Transf.* 52 (2009) 4907-4918. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.05.015.
- [201] O. Wellele, H.R.B. Orlande, N. Ruperti, M.J. Colaço, A. Delmas, Coupled conduction-radiation in semi-transparent materials at high temperatures, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 2230-2240. doi:10.1016/j.jpcs.2006.06.007.
- [202] J.E. Li, B. Wang, Equivalent Thermal Conductivity of Open-Cell Ceramic Foams at High Temperatures, *Int. J. Thermophys.* 35 (2014) 105-122. doi:10.1007/s10765-013-1545-5.
- [203] G. Contento, M. Oliviero, N. Bianco, V. Naso, The prediction of radiation heat transfer in open cell metal foams by a model based on the Lord Kelvin representation, *Int. J. Heat Mass Transf.* 76 (2014) 499-508. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.04.058.
- [204] C.Y. Zhao, T.J. Lu, H.P. Hodson, Thermal radiation in ultralight metal foams with open cells, *Int. J. Heat Mass Transf.* 47 (2004) 2927-2939. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.03.006.
- [205] M. Wiener, G. Reichenauer, S. Braxmeier, F. Hemberger, H.-P. Ebert, Carbon Aerogel-Based High-Temperature Thermal Insulation, *Int. J. Thermophys.* 30 (2009) 1372-1385. doi:10.1007/s10765-009-0595-1.
- [206] M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.-P. Ebert, Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature, *Int. J. Thermophys.* 27 (2006) 1826-1843. doi:10.1007/s10765-006-0086-6.
- [207] B. Abel, Domaines du spectre électromagnétique, n.d.
- [208] J. Grigas, Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectric and Related Materials, Gordon and Breach Science Publishing, Amsterdam, 1996.
- [209] <http://www.cie.co.at>.
- [210] WHO | Electromagnetic fields and public health: mobile phones, WHO. (n.d.). <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs193/en/> (accessed August 3, 2015).
- [211] M. Hotta, M. Hayashi, M.T. Lanagan, D.K. Agrawal, K. Nagata, Complex permittivity of graphite, carbon black and coal powders in the ranges of X-band frequencies (8.2 to 12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz, *ISIJ Int.* 51 (2011) 1766-1772.
- [212] J.E. Atwater, J. R. R. Wheeler, Microwave permittivity and dielectric relaxation of a high surface area activated carbon, *Appl. Phys. A.* 79 (2003) 125-129. doi:10.1007/s00339-003-2329-8.
- [213] P. Delhaès, Solides et matériaux carbonés. 2, 2, Hermès science publications : Lavoisier, Paris, 2009.
- [214] N.F. Mott, Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials, *J. Non-Cryst. Solids.* 8-10 (1972) 1-18. doi:10.1016/0022-3093(72)90112-3.
- [215] J.C. Giuntini, J.L. Jacquemin, J.V. Zanchetta, G. Bordure, MODELLING OF THE BEHAVIOUR OF HOPPING CONDUCTIVITY IN A SOLID EXHIBITING A SEMICONDUCTOR-INSULATOR TRANSITION, AS A FUNCTION OF FREQUENCY, *J. Phys. Colloq.* 42 (1981) C4-95-C4-98. doi:10.1051/jphyscol:1981416.
- [216] <https://www.mersen.com/en/products/advanced-materials-and-solutions-for-high-temperature/refractory-graphite-parts/vitreous-carbon.html>.
- [217] [www.htw-germany.com](http://www.htw-germany.com).

- [218] S. Celozzi, G. Lovat, R. Araneo, Electromagnetic Shielding, in: Wiley Encycl. Electr. Electron. Eng., John Wiley & Sons, Inc., 2001. doi:10.1002/047134608X.W3403.
- [219] S. Geetha, K.K. Satheesh Kumar, C.R.K. Rao, M. Vijayan, D.C. Trivedi, EMI shielding: Methods and materials—A review, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 2073–2086. doi:10.1002/app.29812.
- [220] M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj, Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites, *Carbon*. 47 (2009) 1738–1746. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.030.
- [221] Z. Xu, H. Hao, Electromagnetic interference shielding effectiveness of aluminum foams with different porosity, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 207–213. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.188.
- [222] Z. Fang, C. Li, J. Sun, H. Zhang, J. Zhang, The electromagnetic characteristics of carbon foams, *Carbon*. 45 (2007) 2873–2879. doi:10.1016/j.carbon.2007.10.013.
- [223] P. Bollen, N. Quiévy, I. Huynen, C. Bailly, C. Detrembleur, J.M. Thomassin, et al., Multifunctional architected materials for electromagnetic absorption, *Scr. Mater.* 68 (2013) 50–54. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.05.011.
- [224] I. Huynen, N. Quiévy, C. Bailly, P. Bollen, C. Detrembleur, S. Eggermont, et al., Multifunctional hybrids for electromagnetic absorption, *Acta Mater.* 59 (2011) 3255–3266. doi:10.1016/j.actamat.2011.01.065.
- [225] M.F. Ashby, *Materials selection in mechanical design*, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Burlington, MA, 2011.
- [226] A. Joshi, S. Datar, Carbon nanostructure composite for electromagnetic interference shielding, *Pramana*. 84 (2015) 1099–1116. doi:10.1007/s12043-015-1005-9.
- [227] F. Qin, C. Brosseau, A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 061301. doi:10.1063/1.3688435.
- [228] S. Geetha, K.K. Satheesh Kumar, C.R.K. Rao, M. Vijayan, D.C. Trivedi, EMI shielding: Methods and materials-A review, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 2073–2086. doi:10.1002/app.29812.
- [229] J.-M. Thomassin, C. Jérôme, T. Pardoën, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur, Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 74 (2013) 211–232. doi:10.1016/j.mser.2013.06.001.
- [230] A. Ameli, M. Nofar, C.B. Park, P. Pötschke, G. Rizvi, Polypropylene/carbon nanotube nano/microcellular structures with high dielectric permittivity, low dielectric loss, and low percolation threshold, *Carbon*. 71 (2014) 206–217. doi:10.1016/j.carbon.2014.01.031.
- [231] J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valušis, J. Banys, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, et al., High dielectric permittivity of percolative composites based on onion-like carbon, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 112901. doi:10.1063/1.3224187.
- [232] M.H. Al-Saleh, U. Sundararaj, Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites, *Carbon*. 47 (2009) 1738–1746. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.030.
- [233] L. Paliotta, G. De Bellis, A. Tamburrano, F. Marra, A. Rinaldi, S.K. Balijepalli, et al., Highly conductive multilayer-graphene paper as a flexible lightweight electromagnetic shield, *Carbon*. 89 (2015) 260–271. doi:10.1016/j.carbon.2015.03.043.
- [234] F. Moglie, D. Micheli, S. Laurenzi, M. Marchetti, V. Mariani Primiani, Electromagnetic shielding performance of carbon foams, *Carbon*. 50 (2012) 1972–1980. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.053.
- [235] J. Yang, Z. Shen, Z. Hao, Microwave characteristics of sandwich composites with mesophase pitch carbon foams as core, *Carbon*. 42 (2004) 1882–1885. doi:10.1016/j.carbon.2004.03.017.
- [236] Z. Fang, X. Cao, C. Li, H. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, Investigation of carbon foams as microwave absorber: Numerical prediction and experimental validation, *Carbon*. 44 (2006) 3368–3370. doi:10.1016/j.carbon.2006.07.014.

- [237] D. Micheli, M. Marchetti, Mitigation of Human Exposure to Electromagnetic Fields Using Carbon Foam and Carbon Nanotubes, *Engineering*. 04 (2012) 928-943. doi:10.4236/eng.2012.412A118.
- [238] J.M. Blacker, D.J. Merriman, Carbon Foam EMI Shield, 20080078576, 2008. <http://www.freepatentsonline.com/y2008/0078576.html>.
- [239] P.P. Kuzhir, A.G. Paddubskaya, M.V. Shuba, S.A. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, et al., Electromagnetic shielding efficiency in Ka-band: carbon foam versus epoxy/carbon nanotube composites, *J. Nanophotonics*. 6 (2012) 061715-061715.
- [240] A.G.P. P. P.Kuzhir, Highly porous conducting carbon foams for electromagnetic applications, (2012). doi:10.1109/EMCEurope.2012.6396811.
- [241] R. Kumar, A.P. Singh, M. Chand, R.P. Pant, R.K. Kotnala, S.K. Dhawan, et al., Improved microwave absorption in lightweight resin-based carbon foam by decorating with magnetic and dielectric nanoparticles, *RSC Adv*. 4 (2014) 23476. doi:10.1039/c4ra01731e.
- [242] D. Micheli, R.B. Morles, M. Marchetti, F. Moglie, V. Mariani Primiani, Broadband electromagnetic characterization of carbon foam to metal contact, *Carbon*. 68 (2014) 149-158. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.074.
- [243] M. Albano, D. Micheli, G. Gradoni, R.B. Morles, M. Marchetti, F. Moglie, et al., Electromagnetic shielding of thermal protection system for hypersonic vehicles, *Acta Astronaut*. 87 (2013) 30-39. doi:10.1016/j.actaastro.2013.02.003.
- [244] U.G. Wettermark, G.H. Worrell, Method for producing a dimensionally graded conductive foam, 5523119, 1996. <http://www.freepatentsonline.com/5523119.html>.
- [245] P.P. Kuzhir, A.G. Paddubskaya, S.A. Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, et al., Highly porous conducting carbon foams for electromagnetic applications, in: 2012 Int. Symp. Electromagn. Compat. EMC Eur., 2012: pp. 1-4. doi:10.1109/EMCEurope.2012.6396811.

---

# CHAPITRE II – PREPARATION ET CARACTERISATION DES MOUSSES

## Table des matières

I/	Contexte et objectifs.....	104
II/	Préparation des mousses de carbone.....	105
II/A.	Mousses dérivées de tannin.....	105
II/A.1.	Formulation des mousses organiques .....	105
II/A.2.	Carbonisation des mousses organiques .....	114
II/B.	Mousses réticulées.....	117
II/B.1.	Imprégnation à l'alcool furfurylique .....	118
II/B.2.	Imprégnation par une résine résorcinol-formaldéhyde.....	121
III/	Caractérisation structurale .....	124
III/A.	Analyse morphologique .....	124
III/A.1.	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	124
III/A.2.	Analyse par microtomographie aux RX.....	126
III/A.2.a.	Présentation de la méthodologie .....	126
III/A.2.b.	Analyses préliminaires .....	130
III/A.2.c.	Résultats obtenus.....	133
III/A.3.	Stéréologie ou observation 3D ?.....	139
III/B.	Etude d'un paramètre complexe : la tortuosité.....	142
III/B.1.	Définition(s) de la tortuosité .....	142
III/B.2.	Mesure de la tortuosité .....	145
III/B.3.	Résultats et discussion .....	147
III/B.3.a.	Résultats des mesures de diffusion.....	147

## CHAPITRE II – PREPARATION ET CARACTERISATION DES MOUSSES

III/B.3.b.	Comparaison avec les tortuosités acoustiques .....	149
III/B.3.c.	Comparaison avec les résultats de tomographie .....	151
III/B.3.d.	Comparaison avec d'autres résultats publiés .....	154
III/B.3.e.	Calculs basés sur les tortuosités mesurées.....	154
III/B.4.	Conclusion des travaux sur la tortuosité.....	155
III/C.	Analyse du carbone.....	157
III/C.1.	Analyse élémentaire .....	157
III/C.2.	Etude de la densité du carbone .....	158
III/C.3.	Caractérisation Raman des mousses carbonisés à 900°C.....	160
IV/	Conclusions sur la préparation et la caractérisation des mousses.....	162



## I/ CONTEXTE ET OBJECTIFS

Comme expliqué dans l'introduction de cette thèse, le but principal de ces travaux est d'effectuer une campagne d'essais expérimentaux de large champ pour étudier les propriétés physiques de mousses de carbone. Il a alors été envisagé de préparer ces dernières avec des compositions chimiques et des textures très similaires, mais des architectures très variées. Le point primordial de cette étude, dont tout le reste découle, a donc été de réussir à produire des matériaux de structures aussi différentes que possible à composition constante. D'après l'état de l'art réalisé, les caractéristiques structurales les plus importantes pour les propriétés mécaniques, acoustiques, thermiques et électromagnétiques, seraient la densité, la porosité, la taille de cellule moyenne et l'inter-connectivité des cellules (taille de fenêtre moyenne).

Les mousses dérivées de tannin sont le sujet principal de cette étude, et il a été déjà montré que diverses structures peuvent être obtenues par exemple en variant (en termes de quantité et de nature chimique) l'agent moussant, les additifs (en particulier sous forme d'isocyanates, de plastifiants ou de tensioactifs), et le catalyseur acide [1-3]. D'autres travaux effectués au sein du laboratoire et non publiés, ont eux aussi amené à d'autres structures encore, plus ou moins différentes des précédentes. Un premier travail a donc consisté à compiler ces différentes formulations et de sélectionner les mousses paraissant les plus intéressantes du point de vue de l'homogénéité, de la répétabilité et surtout des différences de structures. Ces mousses avaient été initialement réalisées par différents auteurs et dans des conditions pas toujours bien définies, et les reproduire exactement n'a donc pratiquement jamais été possible. Il a alors été décidé de ne pas se focaliser sur la répétition de ces mousses mais uniquement sur la création de structures aussi variées que possible. Une méthodologie précise a cependant été adoptée pour l'ensemble des mousses pour limiter l'impact des paramètres expérimentaux (nature et taille du moule, température extérieure,...) autres que les changements de formulation et ainsi atteindre une plus grande répétabilité de ces mousses. La présente étude s'est limitée à la production et à la caractérisation de mousses dérivées de tannins, principalement obtenues par moussage physique. D'autres mousses de types réticulées, les plus répandues au niveau industriel et dont les structures sont les plus simples, ont aussi été réalisées pour servir de base de comparaison aux mousses dérivées de tannins, plutôt de nature cellulaire. Diverses techniques ont alors été utilisées pour faire aussi varier les structures de ces mousses réticulées.

Si au premier abord les mousses ont été différenciées et choisies par une simple inspection visuelle, il a cependant fallu les caractériser aussi précisément que possible. La microscopie électronique à balayage (MEB) s'est avérée la technique la plus rapide et précise pour comparer les structures. Celle-ci a permis notamment de déterminer la taille moyenne des cellules des mousses. Une étude par microtomographie RX a aussi été entreprise pour la première fois au sein du laboratoire pour d'une part confirmer les résultats obtenus à partir des images 2D de MEB, et pour d'autre part obtenir de plus amples informations sur ces mousses. Un protocole d'analyse a été mis au point et appliqué à quasiment l'intégralité des mousses. Une attention particulière a aussi été portée à un paramètre caractérisant le désordre structural des milieux poreux et intervenant dans de nombreux modèles physiques : la tortuosité. En effet, si ce paramètre est très couramment utilisé, sa définition à

travers les différents domaines physiques concernés et leurs modèles associés, ne semble en revanche pas universelle. La question se pose en effet de savoir si ce paramètre définit réellement la structure du milieu ou s'il n'est en réalité qu'un paramètre d'ajustement dépendant de la nature des phénomènes. Les différents carbones obtenus ont été étudiés principalement par analyse élémentaire (composition chimique), pycnométrie à l'hélium (densité squelettique) et spectrométrie Raman (nanotexture du carbone).

## **II/ PREPARATION DES MOUSSES DE CARBONE**

### **II/A. Mousses dérivées de tannin**

#### **II/A.1. Formulation des mousses organiques**

Les mousses dérivées de tannins, qui sont le sujet principal de cette étude, ont été réalisées de manière similaire à la méthode décrite dans au chp I-I/B.2.a. Une grande importance a tout d'abord été apportée à la répétabilité des mousses à travers l'influence des paramètres expérimentaux. En effet, pour réaliser les objectifs de cette thèse, des matériaux aux propriétés très contrôlées étaient nécessaires et ce en quantité relativement importante, pour être ensuite capable d'analyser leurs différentes propriétés. Il s'est avéré rapidement que, pour une même formulation standard, des mousses de structures différentes pouvaient être obtenues selon les conditions expérimentales utilisées. Les paramètres principaux étaient les techniques et temps de mélange des différents réactifs, la température extérieure, et le contenant (nature et dimensions).

Le mélange des différents réactifs était réalisé, au début des travaux sur ces mousses, à la main à l'aide d'un agitateur en verre [4] mais les études récentes privilégient l'utilisation d'agitateur fixe à pales, ou d'agitateur mobile de type batteur électrique de cuisine (batteur à œufs). Ce dernier type a été utilisé ici car d'une part l'homogénéisation est plus rapide, et d'autre part il est plus pratique pour mélanger de grandes quantités de réactifs. Pour chaque type de mousse, les temps de mélange de chaque étape ont été précisément chronométrés et les vitesses de rotation de l'agitateur ont été identiques pour toutes les mousses.

La température extérieure influence directement la température initiale de la résine, ainsi que le différentiel de température existant entre la mousse en expansion et le milieu extérieur. Une mousse globalement plus dense et présentant de fortes inhomogénéités de densité est ainsi obtenue lorsque la température extérieure est plus basse. La température ne doit pas non plus être trop élevée pour ne pas provoquer une ébullition précoce de l'agent moussant (l'éther diéthylique ayant par exemple un point d'ébullition de 34.5°C). Les effets les plus notables apparaissent lorsque des plastifiants et tensioactifs sont ajoutés à la formulation de base, car les mousses durcissent plus lentement lors du moussage et de forts retraites peuvent alors être observés au séchage. Les mousses ont donc été réalisées en couvrant le dessus du contenant avec un film plastique, puis avec un non-tissé isolant recouvert de papier aluminium. Le but était de conserver au maximum la chaleur dégagée par la réaction, et de diminuer le gradient de température entre le haut et le bas de la mousse (Figure 67). Le contenant ainsi couvert a alors été placé à l'étuve (à une température

légèrement inférieure à la température d'ébullition de l'agent moussant) dans le laps de temps compris entre le mélange du catalyseur et le début du moussage pour obtenir une température initiale contrôlée et éviter tout retrait de la mousse. Dans certains cas, les mousses étaient introduites dans l'étuve seulement à la fin du moussage mais à une température plus élevée pour accélérer le durcissement et figer la mousse avant qu'elle ne se rétracte.

Le contenant peut être constitué de diverses matières (par exemple verre, polypropylène : PP, Téflon : PTFE, acier, bois) et être de diverses formes et dimensions. La nature du matériau contrôle directement le transfert thermique à travers les parois et donc la densité des mousses. Il est préférable d'utiliser des matériaux relativement isolants comme des plastiques ou du bois plutôt que du verre ou des métaux qui vont, eux, provoquer de grandes pertes thermiques à la base du moule, et ainsi diminuer fortement l'expansion de la mousse. Des mousses standard ont été réalisées dans les mêmes conditions mais avec des béchers en PP, en PTFE, et en verre. Autant d'échantillons de dimensions  $30 \times 30 \times 15$  mm que possible ont été découpés dans ces mousses, et les plages de densités obtenues à l'aide des béchers en PP, PTFE et verre ont été notablement différentes et égales à  $0.071 - 0.083 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $0.056 - 0.074 \text{ g cm}^{-3}$  et  $0.97 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivement. La forme du contenant impacte aussi la structure de la mousse et notamment l'homogénéité de celle-ci. Ainsi un bécher étroit induit une plus grande expansion verticale, donc un gradient de température - et donc aussi de densité - plus important. Une dispersion de densités encore plus grande peut être observée entre les parties de la mousse situées à l'extérieur et à l'intérieur du bécher.



Figure 67 A gauche, moule dans lequel ont été produites toutes les mousses, et non-tissé servant à isoler la partie supérieure. A droite, mousse organique dérivée de tannin avant (en haut) et après (en bas) découpage de la couche externe non homogène.

Malgré toutes ces précautions prises pour améliorer la répétabilité, il est très difficile d'obtenir des mousses rigoureusement identiques à cause de divers facteurs tels que la variabilité des réactifs (tannins provenant de différents lots ou problème de vieillissement du formaldéhyde) et du matériel, ou encore la manière de mélanger (le temps peut être contrôlé mais les techniques peuvent différer). Il a donc été choisi de réaliser pour chacune des formulations une seule mousse de grandes dimensions dans une boîte plastique de 2 L de contenance (voir Figure 67). Selon les formulations, la quantité de réactifs a été ajustée pour que la mousse résultante remplisse au minimum les trois quarts de la boîte. Des mousses de formulation standard ont ainsi été réalisées dans ces conditions pour des quantités de tannins comprises entre 60 et 120 g (les proportions avec les autres réactifs ont été gardées constantes) selon la quantité d'agent moussant utilisée. De cette manière, les échantillons découpés dans une même mousse ont eu des structures similaires et ont été en quantité suffisante pour effectuer l'ensemble des caractérisations de cette thèse. La densité de ces échantillons a cependant pu encore varier très légèrement au sein d'une même mousse. Cette présente étude nécessite donc une connaissance aussi parfaite que possible de la structure moyenne de chaque grand bloc à partir duquel de très nombreux échantillons ont été obtenus. Il n'était en effet pas envisageable de caractériser individuellement la structure de chaque échantillon dont les propriétés physiques ont été testées par la suite.

Après ces multiples tentatives d'obtention d'une répétabilité quasi-parfaite, une autre démarche a été envisagée. Il était en effet au départ souhaité de créer des mousses de structures différentes pour être capable d'en identifier l'impact sur les propriétés physiques, puis de les répéter pour vérifier statistiquement ces observations. Ces répétitions peuvent être biaisées par le fait que les mousses reproduites ne sont pas exactement identiques, et la validité de cette démarche a donc été remise en question. Une autre manière de faire a donc été de concevoir des séries de mousses basées sur des types de formulations différents et dont la densité a été variée en jouant sur la quantité d'agent moussant. La structure de ces mousses a été étudiée en fonction de la densité, et des relations entre par exemple la taille de cellule moyenne et la densité ont pu être établies. Ainsi, pour chaque type de formulation, la connaissance de la densité apparente doit permettre de déterminer ses autres caractéristiques structurales. Il n'a donc pas été possible d'effectuer de répétition et d'analyse statistique pour vérifier l'impact sur les propriétés physiques, mais comme un grand nombre de mesures ont pu être effectuées, les données sont traitées par la suite sous la forme de régressions et d'ajustements par des modèles physiques existants.

14 formulations (formulation standard incluse) donnant des structures différentes ont été déterminées, et les mousses de carbone correspondantes sont exposées aux figures 69 à 80. Un grand nombre de mousses ont alors été dérivées de ces formulations en variant autant que possible la quantité d'agent moussant. Cette variation de la structure par l'agent moussant n'est possible que jusqu'à un certain point, qui diffère selon les formulations, car la structure peut très rapidement devenir complètement inhomogène. Ainsi les structures de seulement 7 types de formulations, nommées STD, PEG, PLURO, TRITON, PMDI, T1 et T2, ont été variées à travers la quantité d'agent moussant. Dans ce qui suit, les formulations exactes ne sont pas données pour des raisons de confidentialité, mais leurs principales différences sont explicitées en lien avec la structure poreuse attendue.

Dans un souci d'homogénéité et de répétabilité, toutes ces formulations ont été réalisées comme expliqué précédemment sous la forme de mousses de grandes dimensions dans le moule présenté en Figure 67, en effectuant un moussage à température fixée en étuve, et en contrôlant précisément (temps et vitesse d'agitation) les différentes étapes de la préparation. La procédure de préparation est similaire pour toutes ces mousses et peut être décrite selon le processus suivant :

- Dans un bécher, mélange manuel d'eau, de polyéthylène glycol et de tensioactif (si présent)
- Ajout et mélange manuel d'alcool furfurylique, de formaldéhyde, puis d'éther diéthylique (si présent)
- Ajout en trois fois et mélange manuel (mais vigoureux) des tannins pendant 1 min 15 s à 2 min 30 s jusqu'à l'obtention d'un mélange très homogène (le temps de mélange varie selon les formulations et la quantité de tannin utilisée)
- Mélange au batteur électrique à vitesse moyenne pendant 30 s à 45 s selon la formulation
- Ajout et mélange au batteur électrique à vitesse moyenne pendant 20 s à 30 s du pMDI (si présent)
- Ajout et mélange au batteur électrique à vitesse moyenne pendant 20 s du pentane (si présent)
- Ajout du catalyseur (acide paratoluène sulfonique) et mélange au batteur électrique à vitesse maximale pendant 20 s
- Transvasement du contenu du bécher de manière à recouvrir de manière homogène le fond de la boîte plastique dont la surface a été au préalable recouvert de papier aluminium
- Recouvrement de la boîte par un film plastique puis par un non-tissé recouvert de papier aluminium pour éviter les pertes de chaleur par la partie supérieure, et application d'une légère pression sur le film plastique
- Introduction de l'ensemble dans une étuve ventilée de température comprise entre 30 et 35°C avant le début du moussage, et pendant au moins 10 min
- Refroidissement, stabilisation et séchage de la mousse sous hotte pendant environ 24 h avant d'en découper la peau recouvrant la surface ainsi que la base, généralement non homogène
- Poursuite du séchage pendant quelques jours sous hotte, pour évacuer la grande quantité de produits volatils encore présents dans la mousse.

Les formulations PEG, TRITON, PLURO, PMDI, TW (Figure 69, Figure 70, Figure 71, Figure 72 et Figure 77, respectivement) sont basées sur la formulation standard, qui sera notée STD pour les mousses préparées dans cette étude (Figure 68), et en restent relativement proches. Ces formulations sont dérivées des travaux effectués dans [2,5,6]. La formulation PEG correspond à l'ajout de 8 g du plastifiant PEG400 pour 30 g de tannin, c'est-à-dire la formulation MN8' de [5] mais sans le tensioactif PEG35 - castor oil (huile de ricin éthoxylée). Les mousses obtenues à partir de cette formulation PEG sont alors largement plus denses que les mousses STD et peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que 0.33 g cm<sup>-3</sup>. Les formulations PLURO, TRITON et TW correspondent quant à elles à la formulation



MN8' mais en remplaçant (dans les mêmes proportions) le PEG35 - castor oil par d'autres tensioactifs de compositions différentes : Pluronic PE 7400, Triton X-100, et Tween 80, respectivement. Ce sont tous des tensioactifs non-ioniques possédant au moins une partie hydrophile de type polyéthylène glycol et une partie lipophile de type polypropylène glycol, hydrocarbure aromatique (4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phényle) et acide gras (acide oléique), respectivement. Ces tensioactifs possèdent des balances hydrophile-lipophile (HLB) les classant dans la catégorie des émulsifiants directs (huile dans l'eau). Ils permettent ainsi une meilleure incorporation de l'agent moussant hydrophobe au sein de la solution aqueuse. La formulation TW est aussi différente du fait que l'agent moussant utilisé est du pentane à la place de l'éther. La formulation PMDI a été réalisée pour obtenir les mousses possédant les plus grandes cellules. Elle correspond alors à la formulation STD à laquelle est ajoutée 5% (de la masse totale) de pMDI (poly 4,4'-diisocyanate de diphénylméthylène). Il a en effet été observé dans [6] que cette proportion de pMDI est celle produisant les plus grandes cellules. Il découle de ces formulations des mousses relativement similaires aux mousses STD mais présentant des tailles de cellules largement plus grandes à densité identique. Il a pu être constaté visuellement que la taille de cellule augmente selon l'ordre TW < STD < PLURO < TRITON < PEG < PMDI à densité donnée. Les différences de structures seront exposées plus loin, mais uniquement pour les mousses de carbone dont la structure a été conservée lors de la pyrolyse, au retrait volumique près.

La formulation SF (Figure 76) correspond à une mousse dérivée de tannin sans formaldéhyde comme la formulation de même nom réalisée dans [7]. Il en résulte une mousse de très faible densité mais qui semble globalement moins homogène que les autres. La formulation PPPT (Figure 78) a été réalisée dans le but d'obtenir une mousse possédant de grandes cellules et des parois cellulaires épaisses. Cet objectif a bien été réalisé en modifiant la formulation STD par l'utilisation de pentane, l'ajout de 5% de pMDI, ainsi que 1.2 g de tensioactif Triton X-100 et 8 g de PEG3400 pour 30 g de tannin. Cette formulation présente une taille moyenne de cellule légèrement plus faible que celle de la formulation PMDI mais avec des parois cellulaires plus épaisses. Il est cependant notable que les parois et brins sont eux-mêmes poreux.

Les autres formulations, nommées T1, T2, T3P, T3DE, T4 et RT (voir Figure 73, Figure 74, Figure 75, Figure 76 et Figure 79, respectivement), sont très différentes de la formulation STD. Elles ont été réalisées avec des quantités variables de réactifs de la formulation STD et en utilisant d'autres types de tannins, de catalyseurs, et de tensioactifs. Ces formulations ont été développées dans le cadre d'autres travaux et ne seront pas davantage détaillées dans cette thèse pour des raisons de confidentialité. Les mousses T1 à T3 présentent de faibles densités qui ne peuvent dépasser  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ , et ce même en diminuant drastiquement la quantité d'agent moussant. L'homogénéité se dégrade ainsi très rapidement lorsque l'on cherche à varier la densité en jouant avec la quantité d'agent moussant. La mousse T4 est celle présentant la densité la plus faible qui est de l'ordre de  $0.01 \text{ g cm}^{-3}$ . La formulation RT représente quant à elle la seule mousse dérivée de tannin présentant une structure réticulée, c'est-à-dire sans parois cellulaires. L'homogénéité de celle-ci est néanmoins difficile à contrôler et elle reste bien moins bonne que celle des mousses réticulées commerciales, obtenues à travers des procédés de réticulation de mousses cellulaires polyuréthanes (PU).



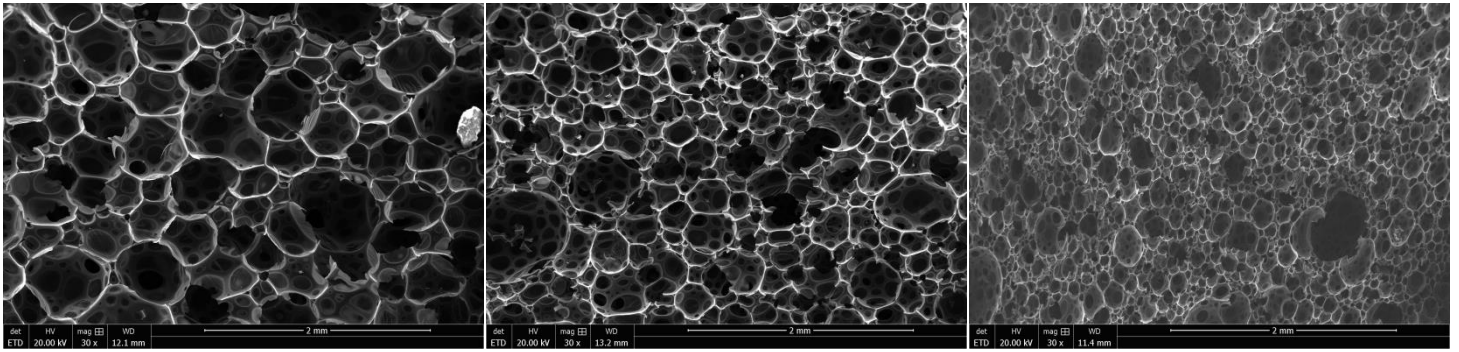


Figure 68 Mousse de carbone de type STD (grossissement  $\times 30$ ) de densités apparentes (de gauche à droite) 0.043, 0.051 et 0.111 g cm<sup>-3</sup> vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

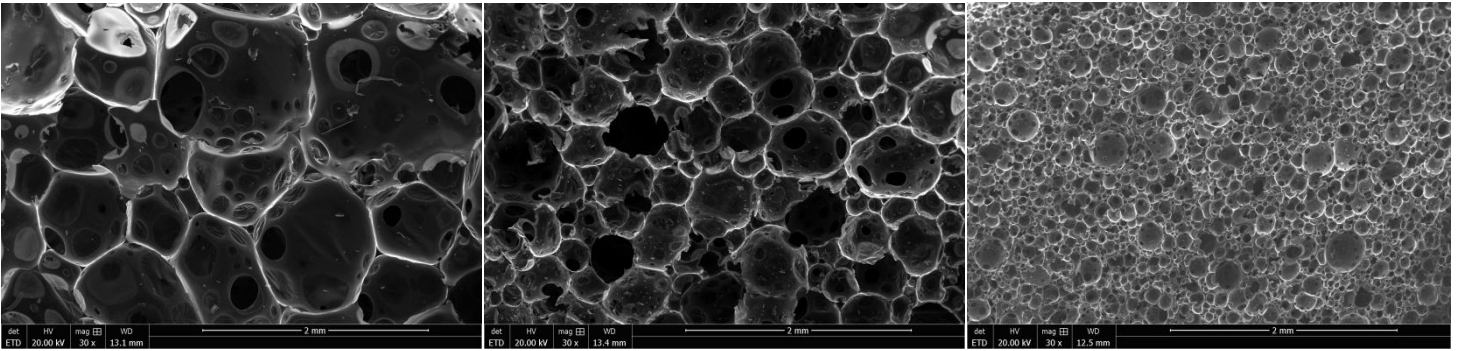


Figure 69 Mousse de carbone de type PEG (grossissement  $\times 30$ ) de densités apparentes (de gauche à droite) 0.054, 0.101 et 0.333 g cm<sup>-3</sup> vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

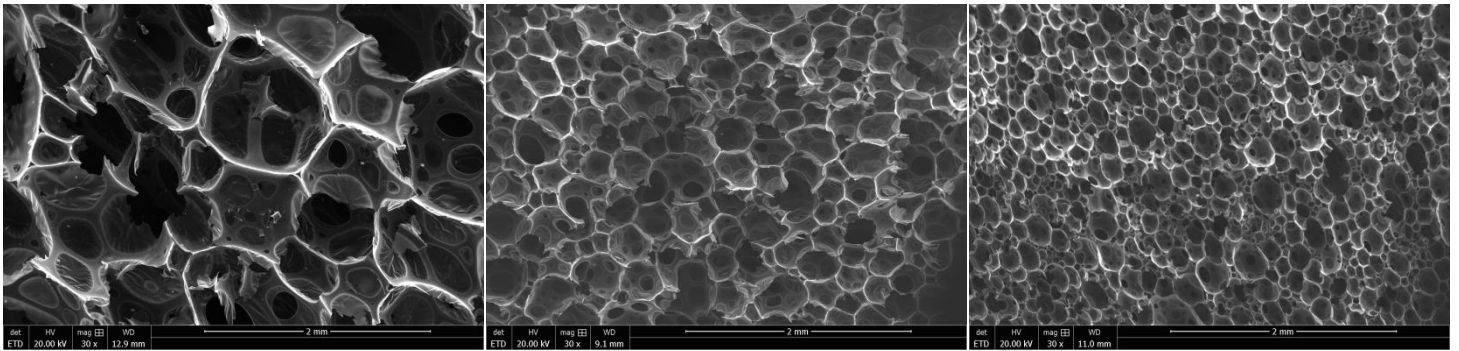


Figure 70 Mousse de carbone de type TRITON (grossissement  $\times 30$ ) de densités apparentes (de gauche à droite) 0.032, 0.059 et 0.158 g cm<sup>-3</sup> vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

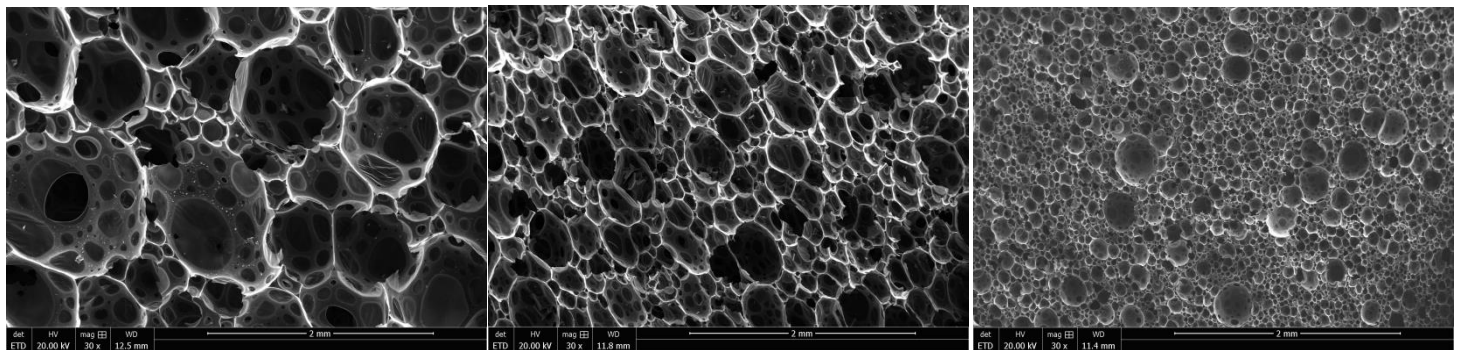


Figure 71 Mousse de carbone de type PLURO (grossissement  $\times 30$ ) de densités apparentes (de gauche à droite) 0.040, 0.084 et 0.269 g cm<sup>-3</sup> vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).



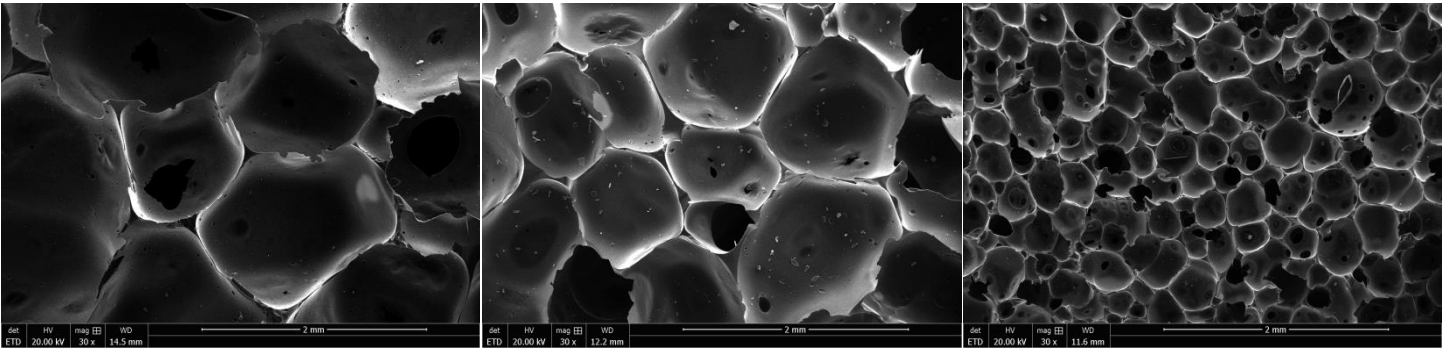


Figure 72 Mousse de carbone de type PMDI (grossissement  $\times 30$ ) de densités apparentes (de gauche à droite)  $0.091$ ,  $0.110$  et  $0.188$   $\text{g cm}^{-3}$  vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

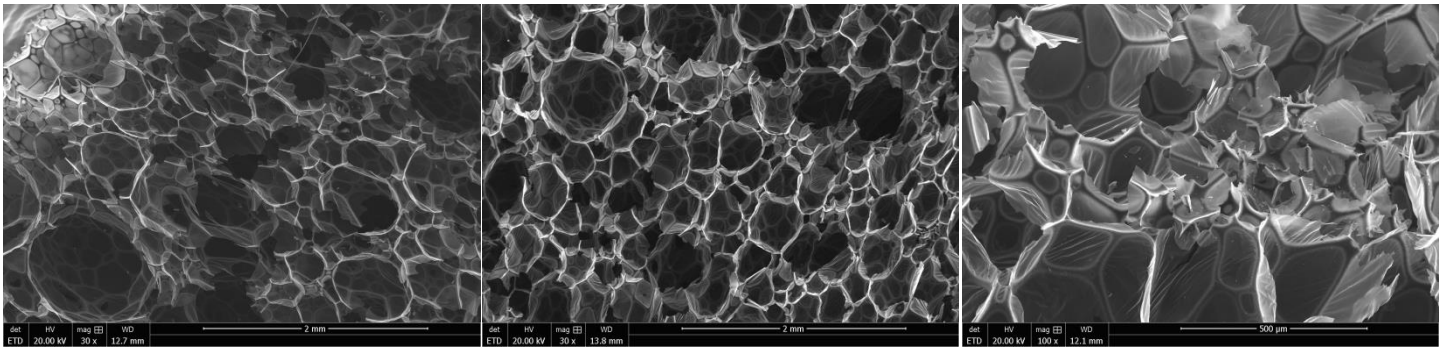


Figure 73 Mousse de carbone de type T1 de densités apparentes  $0.021$  (grossissement  $\times 30$ , à gauche) et  $0.033$   $\text{g cm}^{-3}$  ( $\times 30$  et  $\times 500$ , au centre et à droite) vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

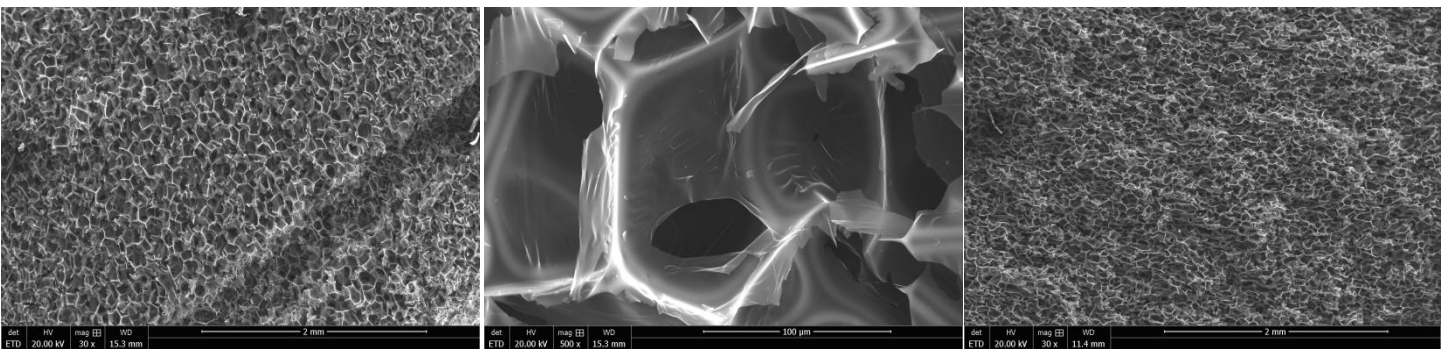


Figure 74 Mousse de carbone de type T2 de densités apparentes  $0.050$  (grossissements  $\times 30$  et  $\times 500$ , à gauche et au centre) et  $0.129$   $\text{g cm}^{-3}$  ( $\times 30$ , à droite) vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

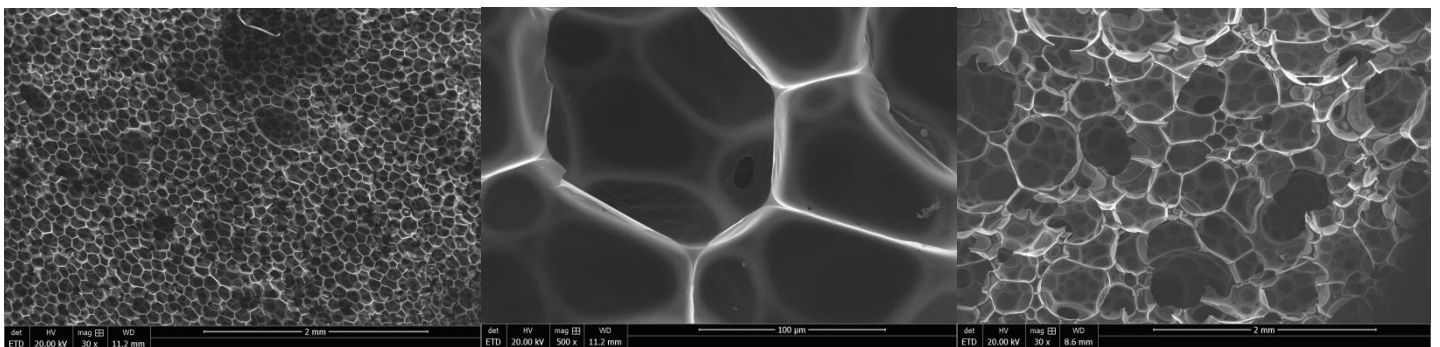


Figure 75 Mousse de carbone de type T3P (grossissements  $\times 30$  et  $\times 500$ , à gauche et au centre) et T3DE ( $\times 30$ , à droite) de densités apparentes respectives  $0.036$  et  $0.040$   $\text{g cm}^{-3}$  vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).



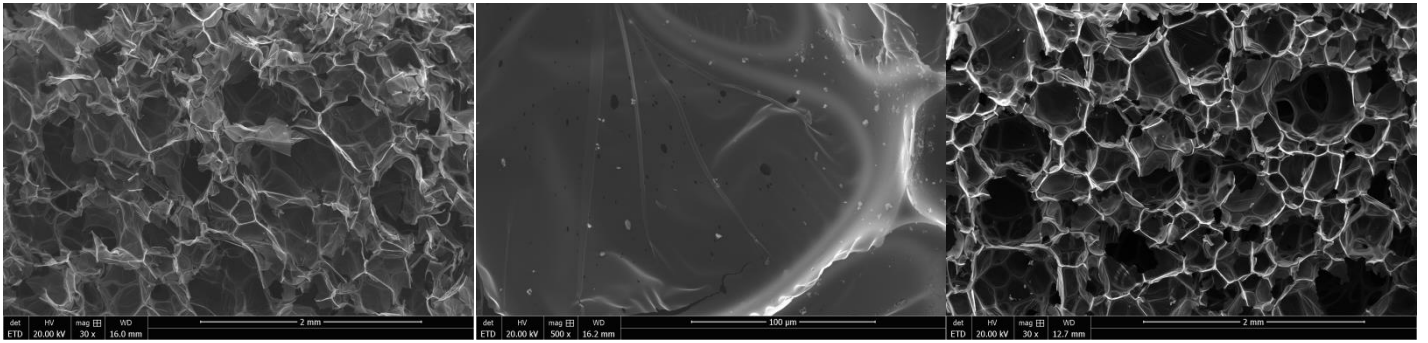


Figure 76 Mousse de carbone de type T4 (grossissements  $\times 30$  et  $\times 500$ , à gauche et au centre) et SF ( $\times 30$ , à droite) de densités apparentes respectives  $0.015$  et  $0.029$   $\text{g cm}^{-3}$  vues au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

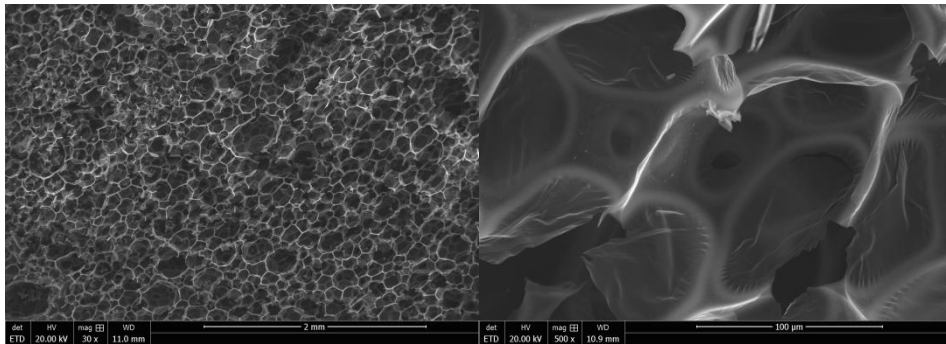


Figure 77 Mousse de carbone de type TW (grossissements  $\times 30$  et  $\times 500$ ) de densité apparente  $0.044$   $\text{g cm}^{-3}$  vue au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

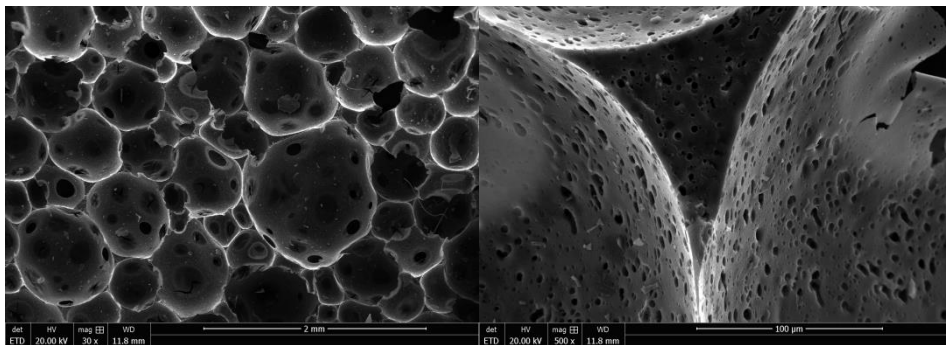


Figure 78 Mousse de carbone de type PPPT (grossissements  $\times 30$  et  $\times 500$ ) de densité apparente  $0.094$   $\text{g cm}^{-3}$  vue au MEB (SE).

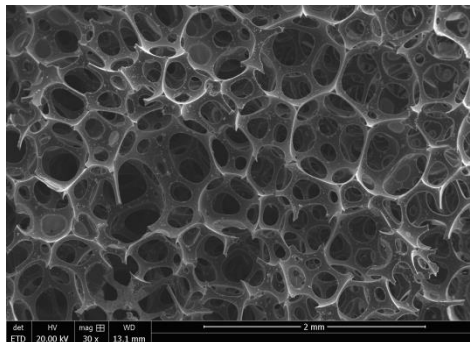


Figure 79 Mousse de carbone de type RT (grossissement  $\times 30$ ) de densité apparente  $0.043$   $\text{g cm}^{-3}$  vue au MEB (détecteur d'électrons secondaires).

Elle est la seule mousse dérivée de tannin qui soit réticulée.

Outre les différences de structures que l'on peut observer (voir les mousses de carbone aux Figures 69 à 80), les plages de densités obtenues et leurs relations avec la quantité d'agent moussant introduite varient selon le type de formulation. Comme expliqué précédemment, seuls quelques types de formulations ont été variés à travers la quantité d'agent moussant (ici éther diéthylique), et l'influence sur la densité apparente est exposée en Figure 80. Les mousses de type PEG, TRITON et PLURO ont leurs densités apparentes proportionnelles à l'inverse de la quantité d'agent moussant comme il a été trouvé expérimentalement et démontré théoriquement dans [4]. Mais les formulations STD, PMDI et T1 suivent quant à elles des lois de puissance d'exposants respectifs -0.77, -0.71 et -0.70. Il est cependant notable que ces dernières valeurs ont été déterminées sur des plages de densités moins étendues, et sur des nombres plus limités de valeurs. Il est donc concevable de penser que les valeurs des pentes des formulations STD, PMDI et T1 soient aussi proches de -1, si le domaine d'étude est étendu et les mesures répétées un grand nombre de fois. Il n'a cependant pas été possible de faire varier de manière importante la densité de la formulation T1 car les mousses devenaient fortement inhomogènes. Il peut en effet être observé qu'au-dessous de 1.5 g et au-dessus de 4.5 g d'éther diéthylique, la densité ne suit plus la même tendance.

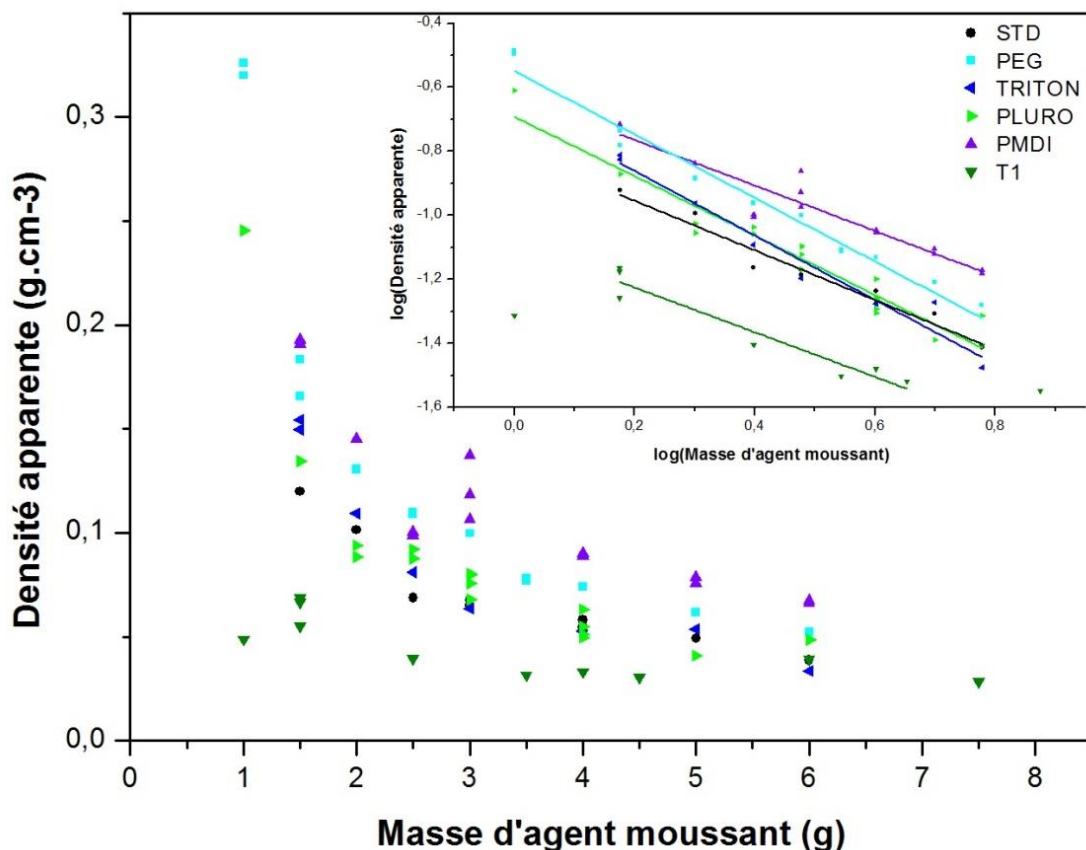


Figure 80 Variation de la densité apparente ( $\text{g cm}^{-3}$ ) en fonction de la quantité d'agent moussant (ici en g d'éther diéthylique). L'encart représente les valeurs en logarithme et les régressions linéaires effectuées pour les différents types de formulations.

## II/A.2. Carbonisation des mousses organiques

Toutes ces mousses ont été carbonisées dans les mêmes conditions : chauffées à  $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$  sous un flux d'azote de  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  et laissées pendant 2 h à  $900^{\circ}\text{C}$ . Pour faciliter la production d'un grand nombre de mousses, un four Carbolite régulé en température sur 3 zones et de diamètre interne 150 mm (modèle GHC 12/900) a été utilisé. Il a ainsi été possible de mettre trois porte-échantillons (voir Figure 81) en même temps et de carboniser des échantillons de grandes dimensions. Il a été important d'avoir un four de si grandes dimensions car toutes ces mousses ont un retrait volumique compris entre 49 et 65%, et des échantillons de tailles considérables ont été nécessaires pour d'une part pouvoir tester les propriétés physiques et d'autre part être représentatifs de la globalité de ces mousses.



Figure 81 Echantillons de mousses de carbone dérivées de tannins juste après pyrolyse.

L'utilisation d'un four de si grandes dimensions n'a toutefois pas été sans problème, car au départ les échantillons étaient généralement fortement oxydés : les faces supérieures des échantillons étaient noires mates ou présentaient d'importants reflets irisés. Il s'est avéré qu'il était très difficile d'obtenir un système parfaitement étanche avec le système d'origine de bouchons de tube et passages de gaz. Suite à l'installation d'un système prévu pour avoir un vide secondaire dans le tube, détourné pour y faire circuler de l'azote, la forte oxydation a pu être évitée. Une légère oxydation peut encore parfois être visible mais celle-ci est sans doute provoquée par les gaz émis durant la décomposition thermique des échantillons. Elle n'a pas d'impact sur les propriétés car les effets sont mineurs et localisés en certains points seulement de la surface.

L'importance de ces phénomènes d'oxydation a pu être contrôlée par la mesure de perte de masse des échantillons, comprise pour l'ensemble des mousses entre 52 et 68%. La perte de masse d'une mousse STD est environ de 59%. Une analyse thermogravimétrique (Thermobalance - DSC NETSCH STA 449 F3 Jupiter couplée à un spectromètre de masse QMS 403 C Aeolos) d'une mousse STD a été réalisée sous flux d'argon et avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , suivie d'une isotherme de 4 h à  $900^{\circ}\text{C}$  et de deux cycles de refroidissement/chauffe entre 200 et  $900^{\circ}\text{C}$  (voir Figure 82). Les gaz émis ont été analysés par spectrométrie de masse (classés selon leurs rapports  $m/z$ ). Ce test résulte d'une série

d'expérimentation car il s'est avéré au départ de ces tests que tous les carbones chauffés à haute température étaient oxydés (traces blanches sur toute la surface) et perdaient de la masse en continu. Des connexions métalliques Swagelok et un piège à oxygène et humidité ont été utilisés afin de s'assurer que le gaz de balayage ne pouvait oxyder les échantillons, en dépit de sa qualité (azote U). Un système OTS (*Oxygène Trap System* de Netzsch) en zirconium, s'oxydant préférentiellement à l'échantillon, a aussi été utilisé pour éviter l'oxydation par les gaz émis durant la carbonisation. Ce test a permis de vérifier deux choses importantes. Tout d'abord, il est notable que la mousse perd de la masse uniquement durant la première chauffe jusqu'à 900°C. Des gaz ne sont aussi émis qu'uniquement durant cette première phase : des composés organiques de hauts  $m/z$  (non représentés sur la Figure 82), de l'eau (avec  $H_2O$  et  $HO$  à  $m/z = 18$  et  $17$ , respectivement, non représentés), et du  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ),  $CO$  ( $m/z = 28$ ) et  $O$  ( $m/z = 16$ ). Après que l'échantillon ait atteint 900°C, le spectromètre de masse ne voit déjà plus de gaz émis, ni la thermobalance ne mesure de perte de masse. Les deux cycles de refroidissement et chauffe qui suivent confirment la stabilité des mousses de carbone jusqu'à la température finale de carbonisation de 900°C. Ces expériences ont cependant montré qu'il faut absolument que l'atmosphère soit totalement inerte (notamment avec des teneurs en eau et oxygène inférieures à quelques ppm) pour ne pas qu'il y ait d'oxydation. D'autre part, on voit qu'en l'absence d'oxydation, la perte de masse est de 50%, valeur bien inférieure au 59% trouvé lors de la pyrolyse au sein du four. L'oxydation, provoquée par les impuretés du gaz vecteur et les gaz émis lors de la décomposition thermique, est donc non négligeable au sein du four et peut varier selon les conditions expérimentales. Toutes les pertes de masses et retraits ont donc été mesurés, mais les résultats semblent relativement bien répétables. Une étude plus approfondie du comportement du carbone avec la température sera détaillée au chp III-III/B.

Tous les échantillons carbonisés ont été mesurés et pesés avant et après pyrolyse. Il a été vu précédemment que pour l'ensemble des mousses, la perte de masse est légèrement supérieure ou égale au retrait volumique. La Figure 83 expose les densités apparentes des mousses de carbone en fonction des densités des mousses organiques pour chaque type de formulation. Comme c'était prévisible, les densités des mousses de carbone sont donc légèrement inférieures ou environ égales aux densités des mousses organiques. Les mousses de carbone de type T1 et T4 présentent de fortes pertes de masses et de plus faibles retraits, leurs densités sont donc celles qui divergent le plus des mousses organiques originelles. Ces variations restent minimales et cette forte similitude entre les densités des mousses organiques et carbonées permet de préparer aisément des mousses de carbone aux densités contrôlées.



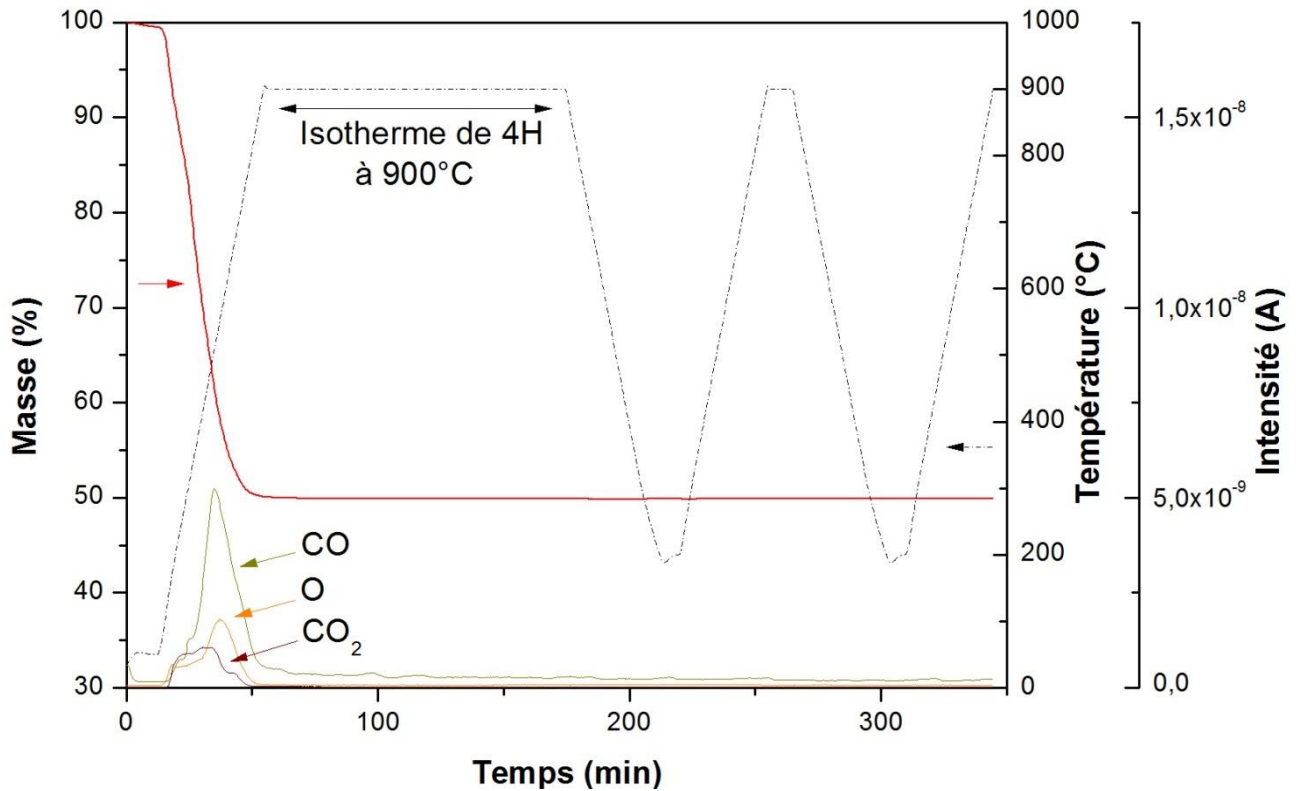


Figure 82 Analyse thermogravimétrique sous argon d'une mousse organique STD avec suivi par spectrométrie de masse des émissions de CO, O et CO<sub>2</sub> en fonction du temps. Le test est composé d'une phase de pyrolyse jusqu'à 900°C suivie d'une isotherme de 4 h à 900°C et de deux cycles de refroidissement et chauffe entre 200 et 900°C. Les valeurs du spectromètre de masse sont indiquées en ampère mais aucune comparaison quantitative ne peut être effectuée car il n'y a pas eu d'étalonnage préalable.

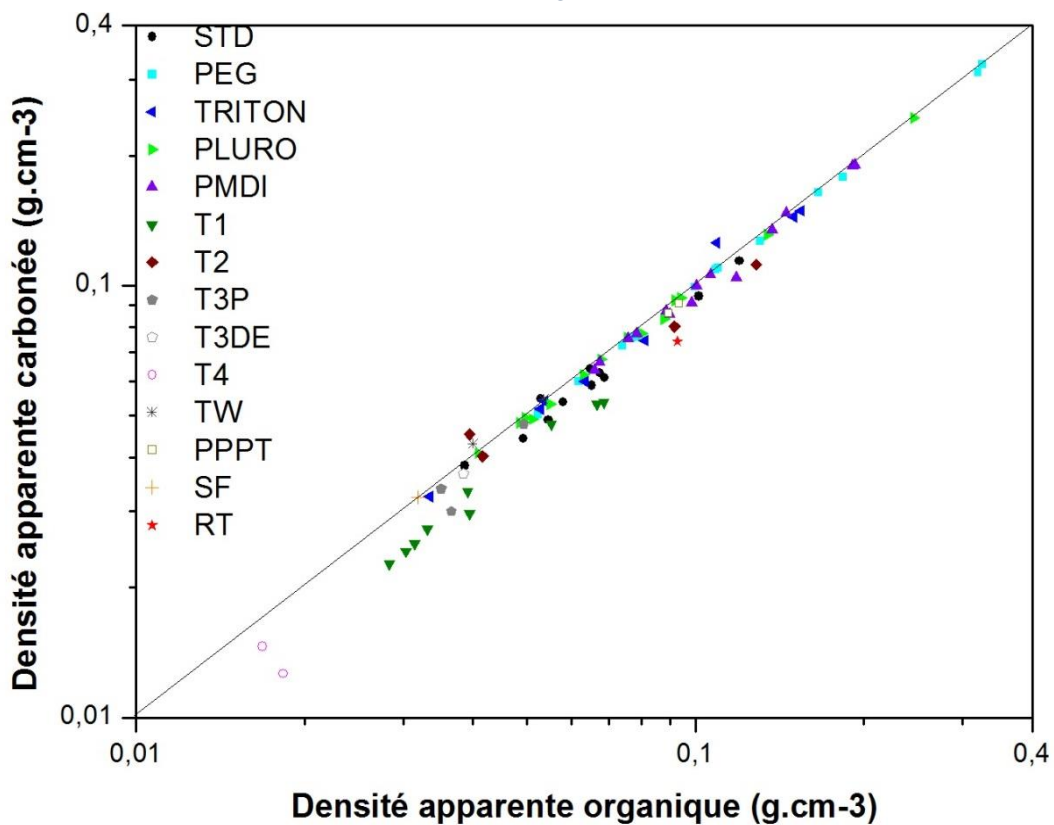


Figure 83 Comparaison des densités apparentes des mousses avant et après carbonisation pour les différentes formulations réalisées.

## II/B. Mousses réticulées

Les mousses réticulées sont, à l'opposé de la grande majorité des mousses dérivées de tannins, constituées uniquement d'une ossature de brins. Au niveau industriel, ces mousses sont produites généralement à partir de mousses cellulaires dont les parois de cellules ont été détruites par combustion ou attaque chimique. Ce procédé est appelé réticulation et il est très difficile d'obtenir ce type de mousse directement par moussage et sans passer par ce procédé. De nombreuses mousses de carbone sont produites à partir de mousses polymères réticulées par la méthode de la réplique (dite « template »). Une mousse polymère réticulée, usuellement de type polyuréthane, est d'abord imprégnée d'une résine thermodurcissable puis l'ensemble est lentement pyrolysé. Alors que la mousse « template » sacrificielle va en grande partie être volatilisée, la résine thermodurcissable, qui est choisie pour avoir un bon rendement en carbone, va prendre la place de la mousse sacrificielle pendant que celle-ci se désagrège. Au final, une réplique carbonée de la mousse polymère est obtenue (au retrait volumique près). Ce type de mousse de carbone est sans doute le plus utilisé.



Figure 84 Mousses polyuréthanes réticulées CUSTOMFOAM à 30 PPI (à gauche) et 80 PPI (à droite).

La mousse dérivée de tannin RT est la seule se rapprochant de ce type de mousse mais il n'est pas possible de bien contrôler sa structure, et de fortes inhomogénéités peuvent être trouvées au sein d'un même bloc de mousse. Il a donc été décidé d'obtenir ce type de structure avec la méthode template. Quatre mousses polyuréthanes réticulées commerciales (CUSTOMFOAM) de densités comprises entre 0.027 et 0.029 g cm<sup>-3</sup> et possédant des tailles de cellules différentes ont été utilisées (voir Figure 84). Leurs tailles de cellules diminuent quand le nombre de pores par pouce (*pores per inch* : PPI) augmente. Le nombre de PPI fourni par le producteur des quatre échantillons était ici égal à 30, 45, 60 et 80. Il faut cependant noter que, comme cela peut être le cas au niveau commercial, les pores ne correspondent cependant pas aux cellules mais aux fenêtres. Ce type de notation peut porter grandement à confusion car il est généralement utilisé de différentes manières par les producteurs industriels et par les chercheurs qui les utilisent. Et s'il est pertinent d'utiliser un nombre de PPI pour décrire les fenêtres dans le cas des mousses réticulées, ce n'est plus forcément le cas pour des mousses cellulaires où les fenêtres peuvent être réparties de manière inhomogène. Ici, les tailles de cellules seront uniquement déterminées pour les mousses de carbone résultantes, et les données correspondantes seront présentées dans la suite. Une analyse thermogravimétrique a montré que ces mousses présentent une très grande perte de masse suite à une pyrolyse à 900°C (environ 84%, voir Figure 85), et la structure de la mousse est

complètement détruite. La perte de masse a principalement lieu entre 250 et 500°C avec deux contributions centrées sur 300°C et 426°C.

Pour obtenir des répliques carbonées de ces mousses réticulées, deux techniques différentes ont été testées : l'imprégnation sous vide d'alcool furfurylique suivie de sa polymérisation catalysée par l'acide chlorhydrique d'une part, et l'imprégnation hydrothermale par une résine résorcinol-formaldéhyde d'autre part. Ces méthodes, ainsi que les quelques optimisations qui ont été nécessaires, sont décrites ci-dessous. Une méthode pour varier la densité de ces mousses a notamment été recherchée. Une autre méthode d'imprégnation, basée sur l'utilisation de saccharose et d'acide nitrique, a été testée mais les premiers résultats n'étaient pas satisfaisants (forte déformation de la mousse). Elle a donc été abandonnée au profit des deux autres et ne sera pas décrite ici. Suite à ces imprégnations, toutes les mousses ont été pyrolysées dans les mêmes conditions que les mousses dérivées de tannins : 1°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 900°C puis maintien de cette température maximale pendant 2 h. D'autres conditions de pyrolyse ont été testées avec notamment l'ajout de deux isothermes de 30 min à 300°C et 426°C, mais aucun changement notable n'a été détecté. Il a donc été choisi de conserver les mêmes conditions que celles appliquées aux mousses dérivées de tannin.

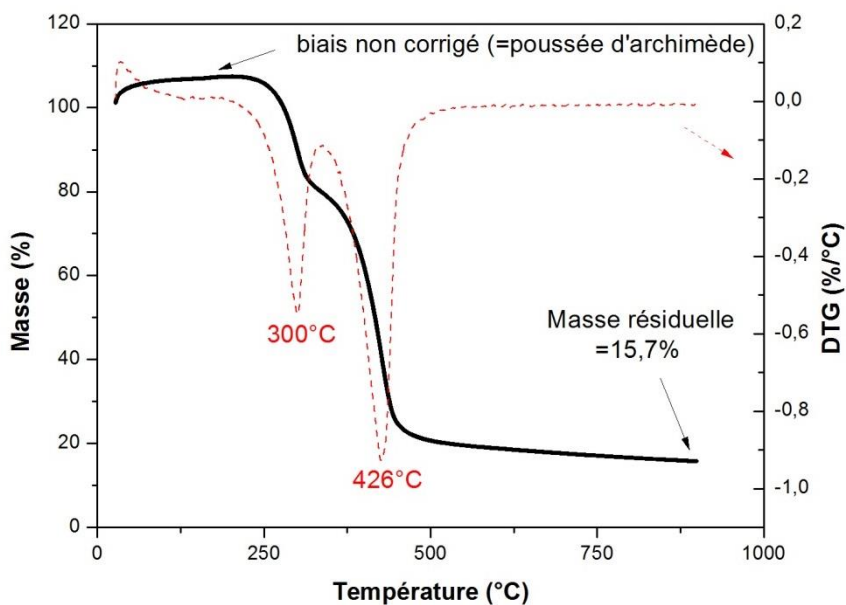


Figure 85 Analyse thermogravimétrique jusqu'à 900°C sous argon d'une mousse polyuréthane CUSTOMFOAM. Cette courbe n'a pas été corrigée de la poussée d'Archimède visible aux basses températures.

## II/B.1. Imprégnation à l'alcool furfurylique

La réactivité de l'alcool furfurylique a déjà été présentée au paragraphe I/B.1.b, et il a été expliqué qu'en présence d'un acide, il s'auto-condense pour former une résine hautement polyaromatique. Cette réaction a déjà été utilisée dans [8] pour l'imprégnation de graphite expansé compressé. Cette technique a donc été reprise ici pour imprégner ces mousses polyuréthane (PU) d'une résine dérivée d'alcool furfurylique.

Les mousses PU ont tout d'abord été lavées à l'éthanol pour éviter la présence de corps gras, puis séchées. Elles ont ensuite été plongées dans de l'alcool furfurylique dans un cristalliseur, et maintenues immergées à l'aide de grilles métalliques (Figure 86). Ce cristalliseur a ensuite été installé dans une cloche à vide reliée à une pompe à palettes à travers un piège à azote liquide (pour ne pas endommager la pompe par les vapeurs). Les mousses ont été laissées sous vide environ 1 h pour être sûr que tout l'air emprisonné soit évacué. Elles ont ensuite été sorties de la solution et épongées pour éviter la présence de cellules bouchées (Figure 87). L'alcool furfurylique du cristalliseur a ensuite été remplacé par de l'acide chlorhydrique 1M, et les mousses y ont été immergées de nouveau. Il était aussi important pour cette étape de surélever les mousses à l'aide d'une autre grille métallique, car un dépôt d'alcool furfurylique avait tendance à se former dans le fond et à boucher les cellules au contact. Les mousses ont été laissées ainsi sous vide durant 5 h pour laisser le temps à l'alcool furfurylique de complètement réagir avec l'acide environnant (en excès). Par la suite, les mousses ont été retirées de la solution et épongées comme précédemment, puis laissées sécher à l'air libre toute une nuit. La polymérisation de la résine a alors été finalisée à l'étuve à 120°C durant 12 h. A la fin de cette étape, les échantillons ont une couleur marron et sont devenus rigides (Figure 87).

Lors de la carbonisation de ces mousses à 900°C, de forts retraits et pertes de masse tous deux compris entre 60 et 75% ont été constatés, mais sans changement notable de densité. Suite à ce procédé, la structure est bien conservée, les brins ne sont pas creux et ont peu de défauts de surface (Figure 88, Figure 89). Des fenêtres peuvent parfois être fermées par la résine, mais cela peut généralement être évité si les mousses sont épongées efficacement après chaque immersion. Quatre mousses réticulées présentant des tailles de cellules différentes ont ainsi été obtenues (Figure 89). Deux techniques ont été testées pour faire varier la densité de ces mousses : une seconde imprégnation des mousses carbonées suivant le même protocole et une imprégnation en diluant l'alcool furfurylique dans une masse équivalente d'eau. La première technique n'a rien changé aux caractéristiques des mousses, car le carbone est sans doute trop hydrophobe pour être imprégné par cette méthode (couche déposée sans doute trop mince). La seconde a bien diminué la quantité d'alcool furfurylique déposé sur le support polyuréthane, mais la structure n'a pas été conservée lors de la carbonisation (Figure 88). Une autre voie serait d'effectuer une seconde imprégnation avant la carbonisation, car l'échantillon devrait être moins hydrophobe, mais cela n'a pas été réalisé dans cette thèse. Les mousses de carbone issues d'imprégnations à l'alcool furfurylique seront appelées TAF dans la suite.





Figure 86 Imprégnation sous vide de mousses par une résine dérivée d'alcool furfurylique (ici étape de polymérisation dans HCl).

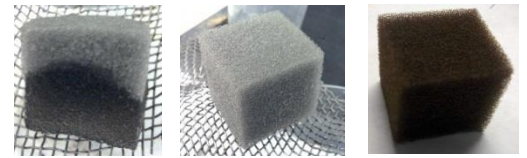
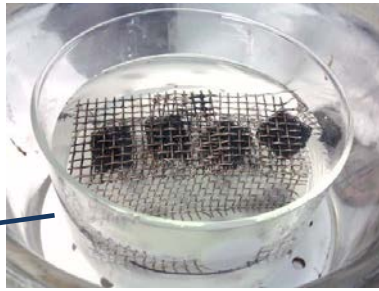


Figure 87 Mousse CUSTOMFOAM 80 PPI après retrait de l'alcool furfurylique, drainage de l'excès, et cuisson à 120°C (de gauche à droite).

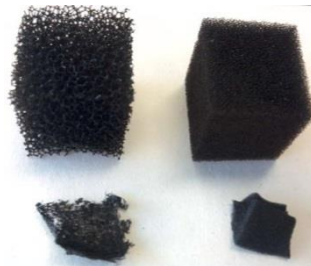


Figure 88 Mousses de carbone obtenues à partir de mousses 30 PPI (à gauche) et 80 PPI (à droite). Les mousses du haut et du bas sont le résultat de l'imprégnation avec l'alcool furfurylique pur et dilué, respectivement.

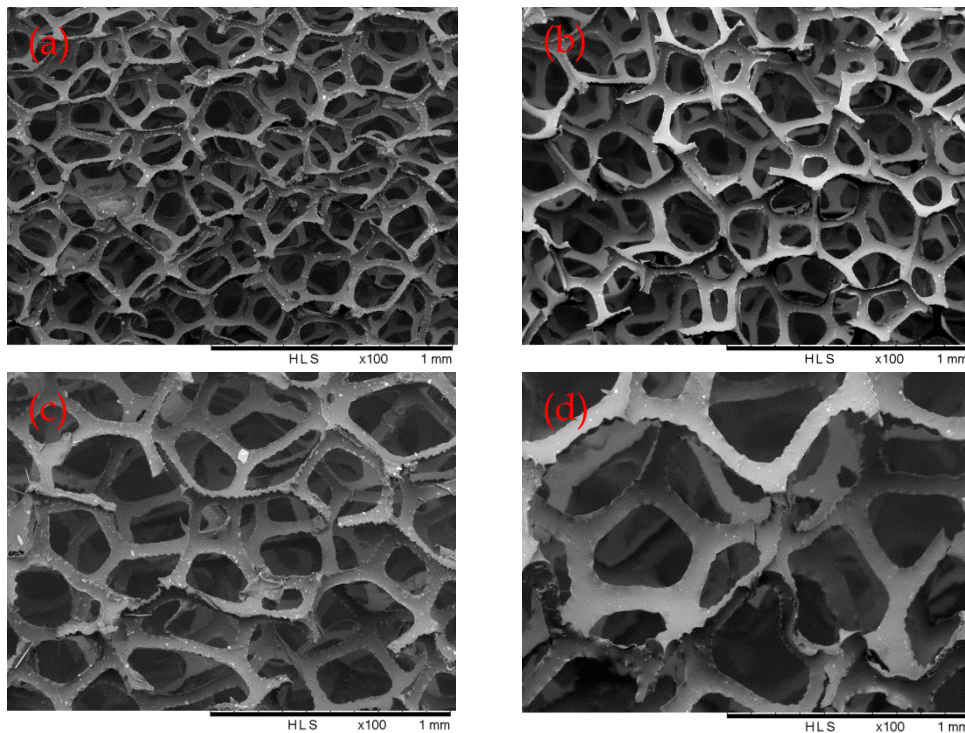


Figure 89 Images MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés) de mousses de carbone obtenues après imprégnation à l'alcool furfurylique des mousses à 80 (a), 60 (b), 45 (c), et 30 PPI (d).

## II/B.2. Imprégnation par une résine résorcinol-formaldéhyde

L'autre technique d'imprégnation utilisée ici est la formation d'un dépôt de résine résorcinol-formaldéhyde (RF), qui forme un gel par voie hydrothermale (milieu aqueux en autoclave) sur la surface de la mousse PU. La formulation utilisée est adaptée de [9] où des carbones mésoporeux ont été produits par un traitement hydrothermal à basse température et l'utilisation de la méthode dite de « soft templating », par laquelle des pores sont formés par des micelles de tensioactif. Cette formulation a aussi été adaptée (formulations différentes) au sein du laboratoire pour imprégner des architectures polymères créées par impression 3D et en créer des répliques carbonés périodiques [10].

Toutes les mousses ont été préparées séparément dans des bocaux en verre refermables hermétiquement (donc à très large ouverture) afin de produire des mousses de carbone de dimensions suffisamment importantes pour effectuer tous les tests (minimum  $30 \times 30 \times 15$  mm). Tout d'abord, 3.3 g de résorcinol ont été dissous dans un mélange de 40 mL d'eau et 40 mL d'éthanol. Puis 0.2 g d'acide chlorhydrique (à 37% en masse) ont été ajoutés et mélangés. Ensuite 2.5 g de formaldéhyde (à 37% en masse) ont été ajoutés, et la solution a été laissée sous agitation pendant le nettoyage de la mousse polyuréthane à l'éthanol (élimination des corps gras). Les mousses PU utilisées avaient une masse d'environ 1 g et des dimensions minimales  $45 \times 45 \times 19$  mm. Mais ces dimensions étaient essentiellement limitées par la quantité de solution et la taille de l'autoclave.

Dans une procédure typique, l'échantillon doit tout d'abord être recouvert par la solution dans l'autoclave, mais seulement environ 1/3 de son volume interne doit être occupé par la solution pour éviter toute montée en pression incontrôlable, le système étant fermé. De plus, l'échantillon se dilate durant l'immersion dans la solution, il faut donc prévoir cela pour éviter qu'il ne se déforme. L'autoclave était ici un flacon en verre, mais aurait tout aussi bien pu être en PP ou en acier. Après le lavage de la mousse à l'éthanol, celle-ci est plongée dans la solution et elle est pressée au fond de l'autoclave avec une baguette en verre pour faire s'échapper toutes les bulles d'air piégées au sein des cellules. L'autoclave est ensuite fermé hermétiquement puis placé dans une étuve à 50°C pendant 24 h pour le traitement hydrothermal. Lorsque la mousse est retirée de la solution, elle n'est pas encore rigide mais elle le devient quelques minutes après sa sortie de l'autoclave. Il faut donc se dépêcher de presser l'échantillon sur du papier absorbant pour éliminer tout l'excès de liquide présent au sein de la mousse et bouchant les pores. Cette étape doit être réalisée très rapidement sinon la mousse se rigidifie lorsque l'on est en train de la presser et il est très difficile voire impossible de lui faire reprendre sa forme d'origine. La mousse commence alors à changer de couleur en passant de blanc à rose clair, puis devient complètement rigide. La thermo-polymérisation du gel s'effectue ensuite dans une étuve à 80°C pendant 24 h. La réaction est alors finalisée et la mousse a pris une couleur orange (Figure 90).





Figure 90 Mousse CUSTOMFOAM après thermo-polymérisation du gel RF (à gauche), et après pyrolyse (à droite).

La carbonisation est alors effectuée dans les mêmes conditions que précédemment : sous flux d'azote, avec chauffage à  $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , puis maintien de 2 h à cette température finale. De manière similaire aux mousses imprégnées par l'alcool furfurylique, de forts retraits et pertes de masse compris entre 54 et 70% (Figure 90) sont constatés, mais sans changement notable de densité. Les structures (Figure 91) semblent légèrement mieux conservées qu'avec l'alcool furfurylique, car avec ce dernier certains brins peuvent être déformés par flambage (voir Figure 89 en bas à droite), alors qu'aucune déformation similaire ne semble présente avec le gel RF. Les brins ne sont pas creux mais les cellules sont plus grandes que celles obtenues par l'alcool furfurylique. Cette méthode présente cependant deux défauts notables. Premièrement, il n'est pas aisé d'évacuer très rapidement tout le surplus de solution contenu dans la mousse avant qu'elle ne se rigidifie et il peut donc rester des fenêtres fermées (généralement situées uniquement sur la surface compressée, voir Figure 91 en haut à gauche). De plus, la surface des brins n'est pas aussi lisse qu'après l'imprégnation à l'alcool furfurylique. On peut en effet observer des amas de gel RF (Figure 92) en de nombreux endroits. Il a cependant été choisi de se focaliser sur l'utilisation de cette méthode car elle est beaucoup moins contraignante, plus rapide et répétable. Les mousses résultantes sont désignées dans la suite sous le terme TRF. On a aussi essayé de faire varier la densité des mousses résultantes par deux techniques différentes : une seconde imprégnation des mousses carbonées suivant le même protocole, et une modification de la formulation du gel (notamment par l'augmentation de la concentration en résorcinol-formaldéhyde de manière similaire à la formulation 3 de [10]). Ces deux méthodes n'ont pas fait varier la densité de manière notable, et comme les mousses obtenues étaient aussi moins homogènes, elles n'ont donc pas été retenues.

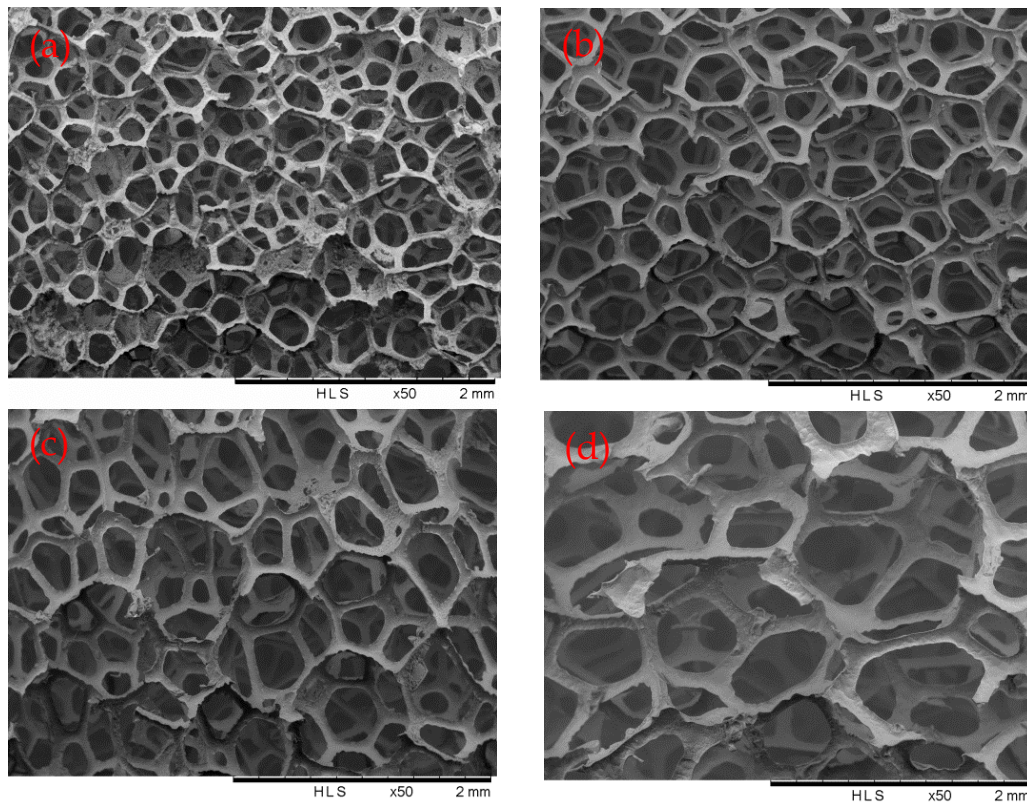


Figure 91 Images MEB (détecteur d'électrons rétrodiffusés) de mousses de carbone obtenues après imprégnation par la résine résorcinol-formaldéhyde des mousses PU à 80 (a), 60 (b), 45 (c), et 30 PPI (d).

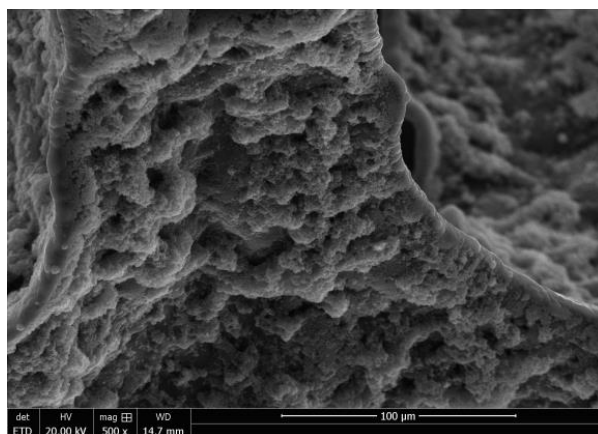


Figure 92 Surface d'un brin d'une mousse de carbone obtenue par imprégnation de gel résorcinol-formaldéhyde vue au MEB (détecteur d'électrons secondaires) à fort grossissement ( $\times 500$ ).

### III/ CARACTERISATION STRUCTURALE

#### III/A. Analyse morphologique

##### III/A.1. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

Les mousses de carbone ont déjà été présentées au préalable à travers des clichés de microscope électronique à balayage (utilisation du détecteur d'électrons secondaires ou rétrodiffusés) : en Figures 69 à 80 pour les mousses dérivées de tannin, et en Figures 90, 92, 93 pour les mousses réticulées. Toutes ces images ont été réalisées au Centre de compétences « Microscopies Electroniques et Microsondes (MEM) » de l'IJL à Nancy. De nombreuses structures différentes peuvent alors être observées. Les différences facilement identifiables et mesurables sont la densité et la taille de cellule, cette dernière étant déterminée par mesure directe sur ces images MEB. Des différences de tailles de fenêtres sont aussi observées et des relations avec la densité similaires à celles observées pour les tailles de cellules ont été déterminées dans [4]. La taille de fenêtre peut cependant varier selon que l'on parle seulement de la zone ouverte (trous de la paroi cellulaire), importante pour les phénomènes de transport, ou si l'on considère toutes les zones de la paroi cellulaire recouvertes de fines membranes pouvant influencer notamment les propriétés mécaniques. Dans tous les cas, ces paramètres ne sont pas évidents à quantifier pour l'ensemble des mousses, car d'une part selon la tension d'accélération des électrons utilisée dans le MEB les membranes peuvent ne plus être visibles (totalement ou en partie), et d'autre part ces quantifications nécessitent un grand nombre d'images et de mesures manuelles. Pour ces raisons, ces paramètres ne seront pas étudiés ici, mais la taille de fenêtre ouverte sera cependant analysée au chapitre III-II/C.1. en parallèle avec la perméabilité, et il sera montré que la taille de fenêtre hydraulique (surface ouverte de la paroi cellulaire intervenant dans les phénomènes de transports) est proportionnelle à la taille de cellule.

Outre l'aspect quantitatif, on peut constater qualitativement à partir des clichés MEB que les formulations de type PEG, TRITON, PLURO sont relativement similaires à la formulation standard mais avec des plages de densités, de tailles de cellules et d'homogénéités, différents. Les mousses PMDI et PPPT sont aussi relativement similaires mais avec des parois plus épaisses, mais très poreuses dans le cas de la PPPT. Les mousses T1 à T4, ainsi que les SF et TW, sont de densités plus faibles (maximum  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ ) et présentent des structures relativement différentes des STD. Leurs parois cellulaires sont très fines et sont moins perforées que les STD. Elles présentent cependant des plis et semblent comme déchirées en certains endroits (revoir Figure 74). Ce dernier point montre la difficulté que l'on peut avoir pour quantifier les dimensions de ces fenêtres. Les mousses de ces types de formulations ne présentent aussi une homogénéité suffisante que dans des domaines de densités très restreints.

Les cellules de ces mousses sont de dimensions et de formes très variables et il n'est donc pas aisé d'utiliser le même protocole pour toutes les analyses. On peut notamment constater qu'au MEB, et même à grossissement minimal, on n'obtient pas d'images représentatives de la globalité des mousses possédant les plus grandes cellules (de type

PMDI). Il a alors été décidé d'utiliser une technique reposant sur des principes simples de stéréologie exposés par Underwood [11,12]. Cette méthode consiste à compter les cellules présentes sur des lignes tracées sur une image de l'échantillon (voir Figure 93) et ensuite à déterminer la densité linéique moyenne de cellules  $N_l$ . Si l'on considère les cellules comme des sphères parfaites, leurs diamètres équivalents peuvent être déterminés par  $D = \frac{1.5}{N_l}$ . Pour chaque mousse, les cellules ont alors été comptées sur au minimum 8 à 10 lignes dans chacune des deux directions des 3 à 5 images analysées. Pour les mousses présentant les plus grandes cellules et dont il n'était pas possible d'obtenir une image représentative au microscope, des photos ont été prises à l'aide d'un appareil photo numérique en utilisant un réglet de précision comme étalon sur l'image. Cette méthode a ainsi l'avantage de pouvoir être effectuée avec peu de moyens. La pertinence de cette méthode sera discutée au paragraphe III/A.2.d.

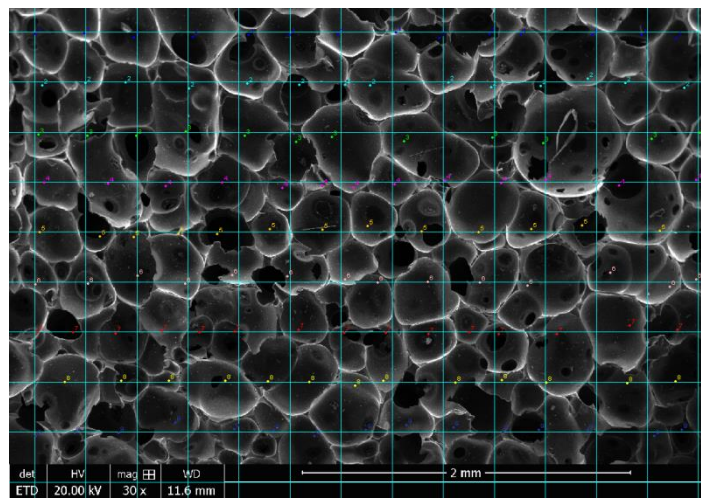


Figure 93 Détermination de la densité linéique de cellules par comptage des cellules le long de lignes en utilisant le module « *cell counter* » d'ImageJ. Les marqueurs correspondent ici au comptage des cellules suivant les 9 lignes horizontales et le comptage sera répété sur les lignes verticales.

Les diamètres de cellule moyens  $D$  ainsi mesurés sont représentés en Figure 94 en fonction de la densité apparente  $\rho$  pour les différents types de formulation. Dans [4], il a été montré que pour des mousses standard organiques et carbonées, des relations de type loi de puissance de la forme  $D = A\rho^x$  avec  $A$  et  $x$  des constantes dépendant du type de mousse étudié, peuvent être établies. Cette relation a été ajustée aux données expérimentales des différents types de formulations, et les constantes ont été répertoriées dans la Table 5. Ces ajustements sont de grande importance pour la suite de l'étude car ils vont permettre de calculer les tailles de cellules de tout échantillon de mousse de carbone dont on n'aura pas quantifié les paramètres de la porosité, pourvu que sa densité soit dans la gamme de ce qui a été étudié en détail ici.

	STD	PEG	TRITON	PLURO	PMDI	T1	T2
$A$	24.2242	35.7874	33.6008	35.9335	15.9919	25.7199	32.23629
$x$	-1.01964	-1.2101	-1.07404	-0.99422	-2.14407	-0.83926	-0.63497

Table 5 Coefficients d'ajustements des lois de puissances présentées sur la Figure 94.



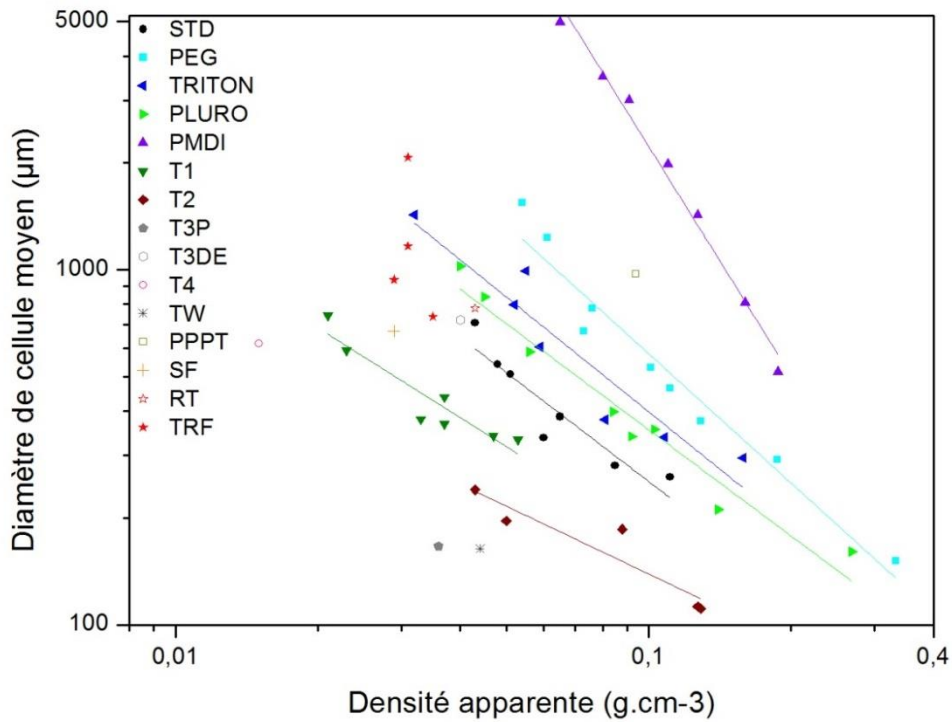


Figure 94 Diamètres de cellules moyens déterminés à partir des images MEB en fonction de la densité apparente. Des lois de puissance ont été ajustées (échelles logarithmiques) pour chaque groupe de mousses de même type de formulation.

### III/A.2. Analyse par microtomographie aux RX

#### III/A.2.a. Présentation de la méthodologie

Depuis les années 70, la tomographie aux rayons X, permettant d’obtenir une caractérisation tridimensionnelle d’un échantillon sans l’endommager, s’est considérablement développée et démocratisée au sein des laboratoires de recherche. Son application dans le domaine des matériaux et notamment de celui des milieux poreux a explosé durant les vingt dernières années [13]. Différentes techniques sont possibles mais on peut distinguer deux types d’équipements : les microtomographes de laboratoire comme celui utilisé ici, le Phoenix X-ray Nanotom qui peut avoir une résolution de 2  $\mu\text{m}$  (jusqu’à 1  $\mu\text{m}$  pour les plus performants), ou le synchrotron qui permet d’effectuer de la tomographie haute résolution et de descendre à des résolutions inférieures au micromètre [14,15]. Le principe de fonctionnement ne sera pas détaillé précisément ici, car de nombreux travaux le font déjà très bien [13–18]. Seule une brève description du fonctionnement du microtomographe utilisé ici est donnée : un échantillon est placé sur une plate-forme tournante puis il est traversé par des rayons X (émis par une source) qui sont ensuite reçus par un détecteur de type CCD (voir Figure 95). Selon la loi de Beer-Lambert, l’énergie du faisceau transmis est proportionnelle à l’énergie du faisceau incident, au coefficient d’atténuation du matériau et à l’épaisseur traversée. Ces informations sont alors converties numériquement en une radiographie qui correspond à la projection dans un même plan de toutes les sections du volume étudié parallèles au détecteur. La plupart des structures sont complexes et cette radiographie ne peut être utilisée de la sorte. Une image précise peut alors être obtenue par l’acquisition d’un grand nombre de radiographies prises à différents angles



de vues (par rotation de l'échantillon). A l'aide d'un algorithme dit de rétroprojection filtrée, les radiographies sont combinées pour effectuer une cartographie 3D du coefficient d'absorption de l'échantillon et ainsi obtenir une image en 3D de l'échantillon.

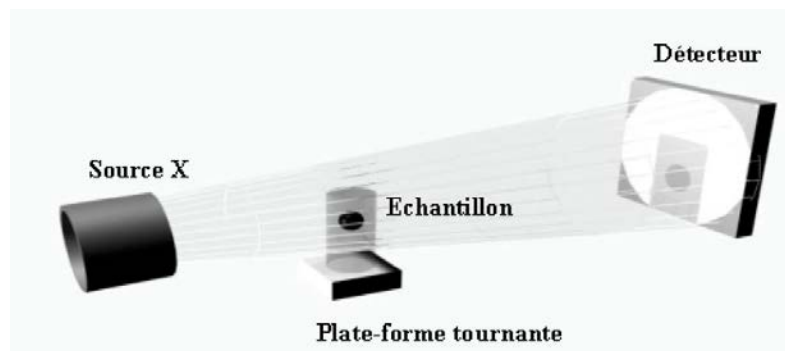


Figure 95 Schéma du principe de fonctionnement du tomographe [14].

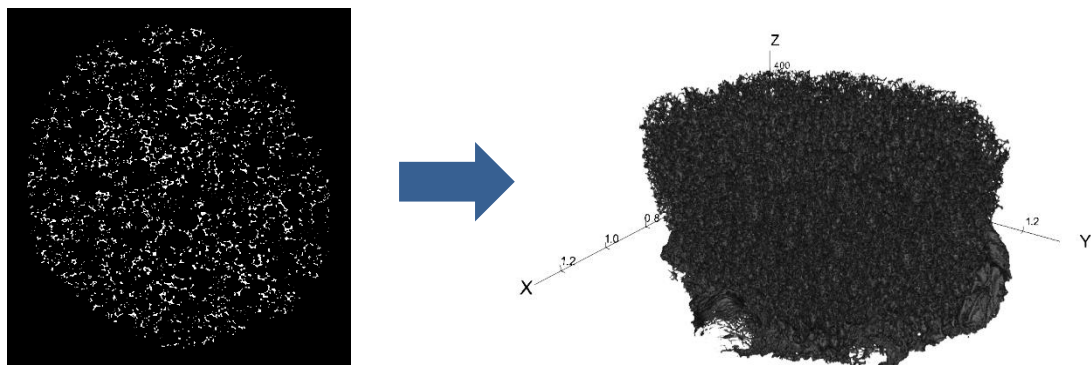


Figure 96 Section 2D d'une mousse STD obtenue par tomographie (à gauche) et reconstruction 3D obtenue à partir de 500 images de la même mousse sous Aphélon. La colle ayant servi à fixer la mousse sur le support peut être observée à la base de cette image 3D.

L'acquisition des images de ces échantillons a été effectuée au sein du Centre de Compétences « X-Gamma » de l'IJL à Nancy. Pour chacun d'eux, un grand nombre de coupes 2D représentant l'échantillon suivant les trois directions du plan  $(x,y,z)$  ont été obtenues. Les images 3D des échantillons sont alors constituées par l'empilement de ces images suivant un de ces axes comme présenté à la Figure 96, ici suivant l'axe z (direction du mousage et plus grande dimension de l'échantillon). Il est important de préciser que seuls des échantillons de relativement faibles dimensions ont pu être analysés ici : environ 7-8 mm de diamètre pour 20 mm de hauteur. La résolution maximale obtenue et qui a été utilisée pour tous les échantillons est de  $5 \mu\text{m}$ , ce qui n'est malheureusement pas suffisant pour observer les parois cellulaires de ces mousses.

Suite à l'acquisition des images par le tomographe, il est relativement aisé d'obtenir une image 3D de l'échantillon, mais l'obtention de données morphométriques est bien plus complexe. Ce type de traitement de données nécessite la plupart du temps de bonnes connaissances en traitement d'images, programmation et gestion de calculs lourds. Pour un néophyte, il est alors très difficile d'obtenir les résultats désirés et d'être en mesure de les

exploiter pleinement. Cette étude a ainsi débuté avec le logiciel Aphélon qui est un logiciel de traitement d'images très puissant et complet, mais qui demande beaucoup de connaissances, et surtout dans le cas d'images 3D de grandes dimensions comme c'est le cas dans cette étude. Les cellules de mousses STD ont pu être segmentées à l'aide entre autres de la fonction « *splitconvex* » (qui utilise une opération de ligne de partage des eaux pour segmenter les pores interconnectés en formes convexes), puis extraites et analysées individuellement. Il s'est cependant avéré, sans doute à cause de la faible résolution des images, que la segmentation est souvent mal réalisée par cette méthode. Pour chacune des segmentations réalisées, des amas de cellules artificiellement fusionnées ont été observées. D'autres méthodes auraient pu être développées comme celles utilisées dans [19,20], mais n'ayant ni les connaissances ni le temps de développer une méthode pertinente, il a été décidé de se tourner vers le logiciel open-source Imorph [21–26]. Ce logiciel a été développé notamment dans le cadre d'une précédente thèse [22], et se focalise sur l'étude des milieux poreux et notamment des mousses. Ce logiciel, nouveau dans son genre, est le fruit de la démocratisation de la tomographie et du besoin grandissant d'un grand nombre de chercheurs d'effectuer des mesures morphométriques précises sans avoir à devenir un expert en traitement d'images. Ce logiciel regroupe ainsi les techniques les plus élaborées pour étudier les mousses (porosité, tailles et formes de cellules, tortuosité, ...) tout en limitant l'intervention de l'opérateur. Un minimum de connaissances est certes nécessaire pour avoir du recul sur les résultats, mais il n'aurait pas été possible dans cette étude d'utiliser des méthodes si élaborées sans l'aide d'Imorph.

Les images 2D qui ont été obtenues après l'acquisition au tomographe étaient très lourdes à gérer (pouvant aller jusqu'à plus de 10 Go pour un seul échantillon) et en format .tiff. Il a tout d'abord été nécessaire de réduire leurs poids sans dégrader la qualité en les transformant en .png. Certaines images (essentiellement pour les mousses les moins denses) présentent un bruit important qu'il faut enlever pour ne pas affecter la segmentation. Pour ces images, une ou plusieurs opérations successives d'érosion et de dilatation ont été appliquées directement à l'aide d'Imorph. La région d'intérêt (*Region Of Interest : ROI*) est sélectionnée sous la forme d'un parallélépipède complètement inclus et centré au sein de l'échantillon. Le bas de l'échantillon (présence de colle, voir Figure 96), ainsi que les bords (influence de la découpe) sont ainsi évités. Pour séparer la phase solide de la porosité, une valeur de seuil doit être introduite manuellement dans le logiciel. Comme le seuillage peut influencer grandement les résultats et qu'il varie selon les échantillons, il a été choisi d'utiliser une méthode ne nécessitant pas l'intervention subjective de l'opérateur. Il a donc été effectué sous Aphélon selon la méthode d'Otsu [27], qui calcule de manière automatique le seuil optimal séparant les deux classes (solide et vide) afin que leur variance intra-classe soit minimale.

Dans cette étude, les tailles et formes des cellules ont été analysées en effectuant des opérations de granulométrie suivies de l'extraction des cellules par une opération de ligne de partage des eaux (*watershed*) basée sur la méthode dite « des boules maximales » (méthode créée dans [22]). Ces méthodes ne seront pas détaillées précisément ici car elles le sont largement dans le manuel d'Imorph [21] et dans la thèse [22]. De manière très simplifiée, le principe de la granulométrie consiste à considérer l'ensemble des boules locales qui peuvent

être complètement incluses au sein des espaces compris entre les éléments solides. On parle alors de la création de la carte des diamètres d'ouverture. A partir de là, des boules de diamètres maximaux sont déterminées et permettent d'estimer une taille moyenne de cellules. Les tailles déterminées par cette méthode sont cependant généralement biaisées notamment par le fait que si les cellules ne sont pas complètement sphériques, seules les dimensions les plus petites sont mesurées. Il a en effet été constaté que pour l'ensemble des mousses étudiées ici, les diamètres moyens déterminés par granulométrie sont tous largement sous-estimés par rapport à ce qui peut être mesuré au MEB.

Pour obtenir une version raffinée de ces diamètres, l'opération de la ligne de partage des eaux a été appliquée. Le principe de base de cette opération est connu depuis longtemps et une analogie avec la géographie permet d'appréhender aisément la méthode. La ligne de partage des eaux est définie comme la limite géographique qui divise un territoire en un ou plusieurs bassins versants. Le principe est alors décrit dans le manuel d'Imorph de la manière suivante : « On immerge progressivement un relief par une montée des eaux. L'inondation se fait à partir de sources d'eau, aussi appelées marqueurs, que l'on choisit. A chaque fois que la hauteur de l'eau atteint l'altitude d'un minimum régional, un nouveau bassin versant est créé. A chaque fois que deux bassins se rencontrent, on empêche leur fusion en construisant une digue. L'ensemble de ces digues forme la ligne de partage des eaux. » Ceci n'est que le principe de base, et la méthode appliquée dans Imorph s'appuie de plus sur les boules maximales déterminées lors de l'étape de granulométrie, d'où l'intérêt de cette première étape. Cette méthode est très intéressante car elle permet d'une part de segmenter précisément des cellules de formes très variées, et d'autre part d'obtenir l'ensemble des informations quantitatives concernant les dimensions et formes des ellipsoïdes correspondants, ainsi que les diamètres équivalents des sphères de mêmes volumes.

A partir de la même méthode, les formes et dimensions des brins peuvent aussi être obtenus, mais du fait de la faible résolution des images, les valeurs estimées étaient très faibles comparées à ce que l'on peut observer sur les images MEB. D'autres paramètres tels que la tortuosité et la longueur d'intersection moyenne (permettant de quantifier l'anisotropie de manière globale) peuvent être aussi déterminés, mais ils semblent eux aussi fortement influencés par la résolution, principalement du fait de la disparition des parois cellulaires. La porosité totale peut cependant être aisément calculée comme le rapport des pixels des deux phases identifiées sur l'ensemble des images 2D de l'échantillon.

### III/A.2.b. Analyses préliminaires

Une analyse préliminaire a été effectuée pour tester l'influence des différents paramètres initiaux sur la distribution de tailles de cellules. Divers paramètres peuvent être variés pour analyser un même échantillon, et on peut différencier les paramètres liés au logiciel (notamment à la segmentation des cellules) à ceux dépendant de la méthode d'acquisition des images. Le logiciel Imorph étant relativement bien optimisé et « clés en main », peu de paramètres sont ajustables mais pour l'extraction des données relatives aux cellules, deux étapes ont été utilisées : la granulométrie et l'extraction des cellules par la ligne de partage des eaux basée sur les boules maximales. Ces deux étapes possèdent les mêmes paramètres ajustables concernant l'extraction des boules maximales, le rayon minimal et la fraction volumique minimale disponible, qui ont été gardés identiques aux valeurs de base suggérées par le logiciel (respectivement 3 voxels et 75%). L'étape de granulométrie comporte cependant un paramètre appelé « erreur granulométrique » qui permet d'accélérer le temps de calcul sans impacter de manière notable les résultats. Même si l'étude de sensibilité a déjà été réalisée par les créateurs du logiciel [22], l'effet de ce paramètre a été vérifié. Les autres paramètres analysés et qui ne dépendent pas directement du logiciel sont l'impact de la résolution de l'image (diminution pour réduire le temps d'analyse) et la taille de l'échantillon qui peut être variée après acquisition en variant le nombre d'images utilisées.

Pour ces tests, une mousse de type STD de densité  $0.065 \text{ g cm}^{-3}$  a été utilisée. Les représentations 3D après les étapes de segmentation des cellules et des brins sont présentées en Figure 97. Cet échantillon correspond à 1000 images empilées dans le sens de la hauteur.

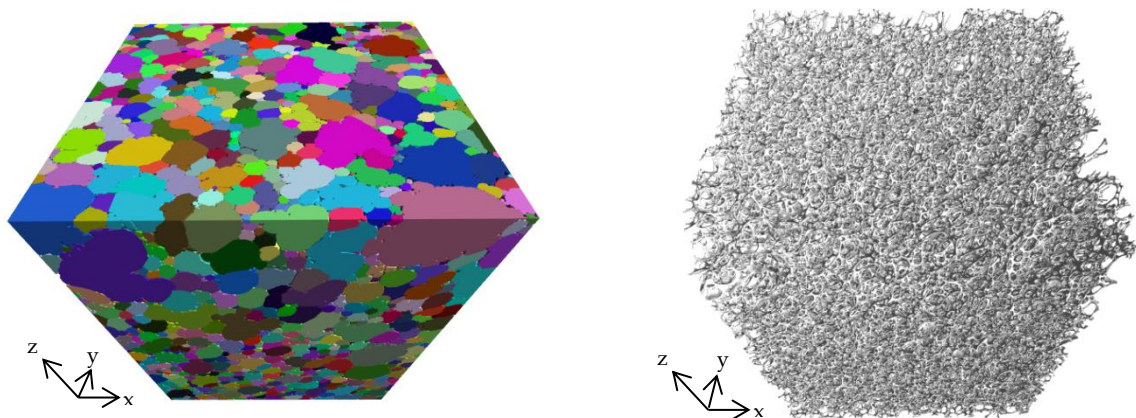


Figure 97 Représentations 3D des cellules (à gauche) et des brins (à droite) d'une mousse STD de densité  $0.065 \text{ g cm}^{-3}$  après les étapes de segmentation réalisées sous Imorph.

#### Effet de l'augmentation de l'erreur granulométrique sur la taille des cellules

Lors de l'opération de granulométrie, nécessaire et préalable à l'étape de partage des eaux pour déterminer la taille de cellules, on peut réduire le temps de calcul en autorisant un taux d'erreur (l'algorithme ne fait pas le calcul des sphères déjà incluses dans les sphères plus grosses). Dans le guide d'Imorph, une étude de sensibilité avait été réalisée pour des mousses d'aluminium, et dans ce cas l'erreur pouvait passer de 0 (sans approximation) à 1

sans perte importante d'information. Dans notre cas, la distribution de tailles de cellules a été observée en modifiant cette erreur de 0 à 0.5 puis 1. On observe sur la Figure 98 que l'impact est aussi minime, car pour une erreur granulométrique de 1, l'erreur sur la taille moyenne de cellule en nombre (valeur la plus sensible) n'est que de 7% (130  $\mu\text{m}$  au lieu de 140  $\mu\text{m}$ ). Pour ne pas prendre le risque d'augmenter les biais de l'analyse, l'erreur granulométrique a donc été conservée égale à 0.5, pour laquelle la différence entre les résultats est négligeable.

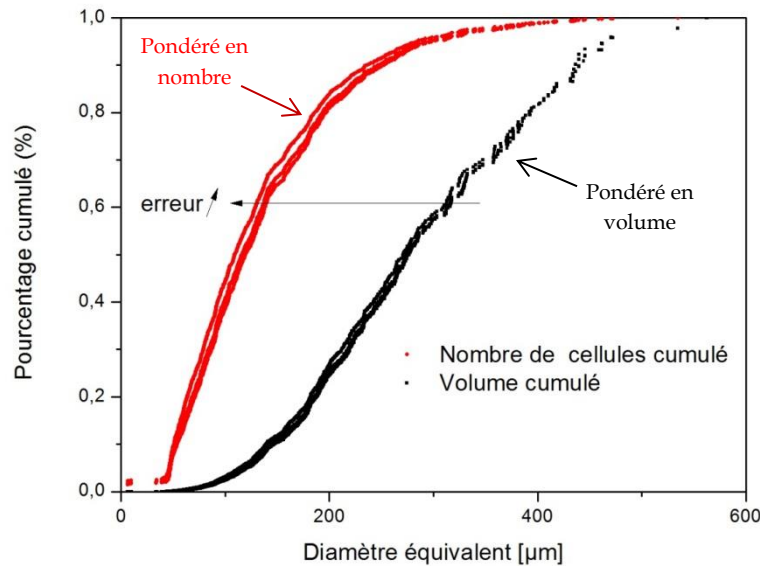


Figure 98 Influence de l'erreur granulométrique sur les diamètres équivalents des cellules en pourcentages cumulés pondérés en nombre et en volume.

### Effet de la diminution de la résolution sur la taille des cellules

Si on diminue la résolution de 5  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ , puis 15  $\mu\text{m}$ , la taille de cellules augmente de façon générale comme on peut l'observer sur la Figure 99. Ce phénomène est observé pour des représentations pondérées en nombre ou en volume de cellules. Il peut être expliqué par une mauvaise délimitation des cellules lors de la segmentation lorsque la résolution est trop faible. La résolution maximale doit donc être utilisée, c'est-à-dire 5  $\mu\text{m}$  dans le cas de ces images. Concernant les tailles de cellules pondérées en volume, la différence observée lors de l'augmentation de la résolution de 10 à 5  $\mu\text{m}$  est environ deux fois moins importante que celle observée lors du passage d'une résolution de 15  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ . Les résultats semblent donc converger rapidement et une augmentation supplémentaire de résolution ne devrait que très peu modifier les tailles de cellules pondérées en volume.



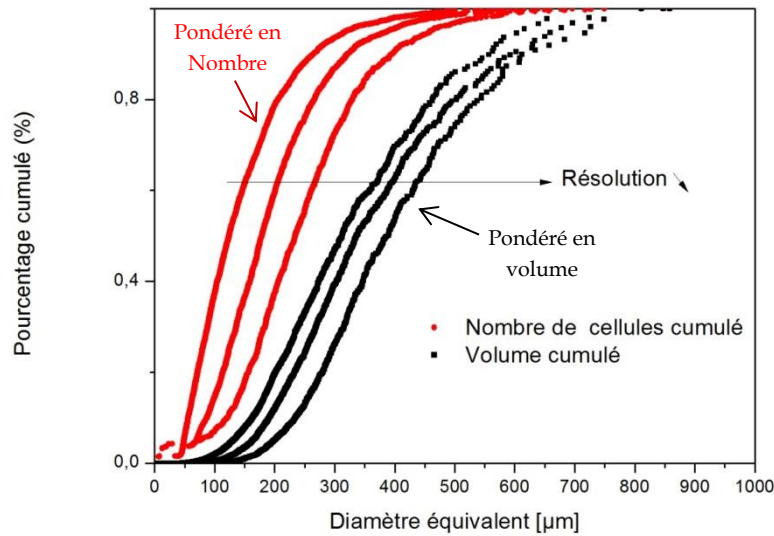


Figure 99 Influence de la résolution sur les diamètres équivalents des cellules en pourcentages cumulés pondérés en nombre et en volume.

**Effet de l’augmentation de la taille d’échantillon sur la taille des cellules**

Le calcul devient rapidement très long lorsque l’on augmente le nombre d’images. Il est alors bon de pouvoir réduire celui-ci sans pour autant diminuer la pertinence des résultats. La taille moyenne de cellules et leurs distributions ont encore servi d’indicateurs. Pour un même échantillon, le nombre d’images a été augmenté de 200, 400, 600, 800 à 1000, ce dernier étant le nombre d’images maximum disponibles pour la plupart des échantillons. Une résolution de 5 µm et une erreur granulométrique de 0.5 ont été choisies.

On observe sur la Figure 100 que même pour un nombre d’images aussi faible que 200 (correspondant à 1482 cellules complètement incluses dans le ROI), la distribution en nombre reste quasiment inchangée. Sa robustesse réside dans le fait qu’elle minimise les effets dus aux grandes cellules, qui sont alors considérées comme des défauts. Dans le cas de la distribution en volume qui est, elle, très influencée par ces grandes cellules, l’erreur devient assez conséquente lorsque le nombre d’images est en dessous de 600 (correspondant à 4443 cellules) mais ne varie pas de façon significative entre 600 et 1000 images (correspondant à 9964 cellules). Ceci s’explique par le fait que de grandes cellules allongées dans le sens du moussage sont présentes et que l’échantillon doit être assez grand pour en obtenir une distribution significative. Il est donc nécessaire d’analyser au minimum 600 images pour obtenir une distribution précise avec cette mousse. Ce nombre devra cependant être augmenté pour des tailles de cellules plus conséquentes. Comme il est difficile d’estimer la taille d’échantillon nécessaire avant de voir les résultats, il a été choisi dans le doute d’utiliser 1000 images pour toutes les mousses analysées.

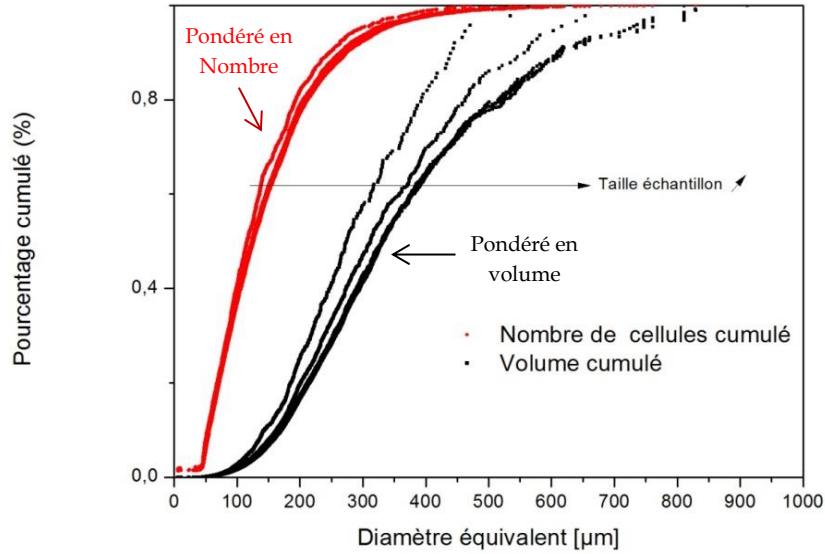


Figure 100 Influence de la taille d'échantillon (ou nombre d'images) sur les diamètres équivalents des cellules en pourcentages cumulés pondérés en nombre et en volume.

### III/A.2.c. Résultats obtenus

Divers paramètres de structure peuvent être obtenus à l'aide d'analyses par tomographie, mais l'étude s'est limitée ici à la porosité et aux caractéristiques des cellules : le diamètre équivalent moyen, la dispersion des tailles de cellules et leurs sphéricités. D'autres paramètres tels que les dimensions des brins, leurs formes ou encore la tortuosité peuvent être déterminées à l'aide d'Imorph, mais d'une part la faible résolution biaise fortement les résultats (notamment par la disparition des parois, trop minces), et d'autre part ces calculs sont très longs et demandent de grandes ressources matérielles non disponibles (notamment de la mémoire vive en quantité très importante).

Concernant la porosité, son calcul est relativement rapide et aisé mais les résultats trouvés sont tous inférieurs d'environ 1-4% par rapport aux valeurs calculées à partir de la densité (Figure 101). L'écart entre ces porosités est d'autant plus grand que leurs valeurs sont faibles. Un résultat opposé était attendu car la faible résolution provoque la disparition des parois cellulaires et devrait donc augmenter la porosité. Il a été vérifié que les densités squelettiques des différentes mousses sont identiques (voir III/B.2.), et une telle différence ne peut donc pas être expliquée par une erreur dans le calcul de la porosité. Deux phénomènes peuvent cependant expliquer cette différence : la présence de bruits résiduels sur les images augmentant de manière artificielle la proportion de solide, et la présence d'une porosité de dimension inférieure à la résolution et donc non prise en compte dans l'analyse tomographique mais intervenant dans les mesures de pycnométrie à l'hélium. Seules les valeurs de porosité calculées à partir de  $\Phi = 1 - d_r$  et donc des valeurs de densités apparentes et squelettiques seront donc utilisées dans la suite.

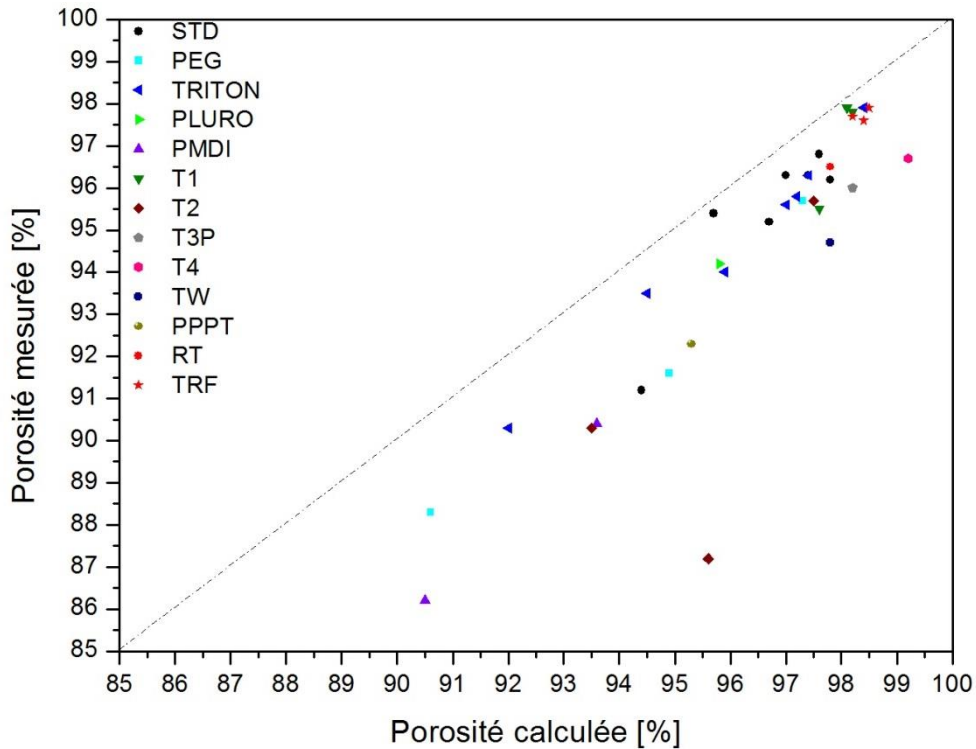


Figure 101 Comparaison de la porosité mesurée par microtomographie avec celle calculée à partir des densités apparentes et squelettiques.

Concernant l'analyse des tailles de cellules, il a été montré précédemment que leurs distributions peuvent être présentées sous la forme de pourcentages cumulés pondérés en nombre ou en volume de cellules. Les distributions obtenues sont alors généralement très différentes. Pour obtenir plus d'informations, les tailles de cellules ont été représentées sous la forme d'histogrammes (pondérés en nombre ou en volume), et les lois de distributions les représentant au mieux ont été recherchées. Seuls quelques cas isolés de distributions présentent une symétrie et suivent une loi normale. De telles distributions apparaissent pour certaines mousses présentant les plus grandes cellules, et sont probablement dues aux faibles dimensions relatives de l'échantillon qui limitent la présence des cellules de plus grandes dimensions. En effet, les diamètres équivalent des cellules de la grande majorité des mousses suivent des distributions log-normale, que cela soit pour une pondération en nombre ou en volume (Figure 102). Des lois de type normal sont couramment trouvées dans la littérature pour exprimer des distributions de tailles de cellules, mais la présente utilisation d'une loi de type log-normal n'a rien de surprenant. Les lois normales sont en effet souvent utilisées à des fins de simplifications (calculs, visualisations, interprétations) mais introduisent parfois de forts biais expérimentaux en ne considérant pas certaines parties des données introduisant de l'asymétrie. Les lois log-normales sont alors généralement plus appropriées pour un grand nombre de phénomènes naturels. Il est en effet clairement expliqué dans [28] que tandis que la loi normale découle de la description de phénomène additifs, la loi log-normale est, elle, appropriée pour décrire des phénomènes multiplicatifs qui sont prépondérants dans la nature, que cela soit par exemple pour de la classification systématique en biologie, la quantification d'éléments chimiques dans l'environnement, des mesures de perméabilités ou encore pour des caractérisations morphologiques comme les tailles des gouttes d'huile dans de la mayonnaise (voir les références dans [28]), les dimensions de particules végétales [29] ou les diamètres de particules sphériques [30].

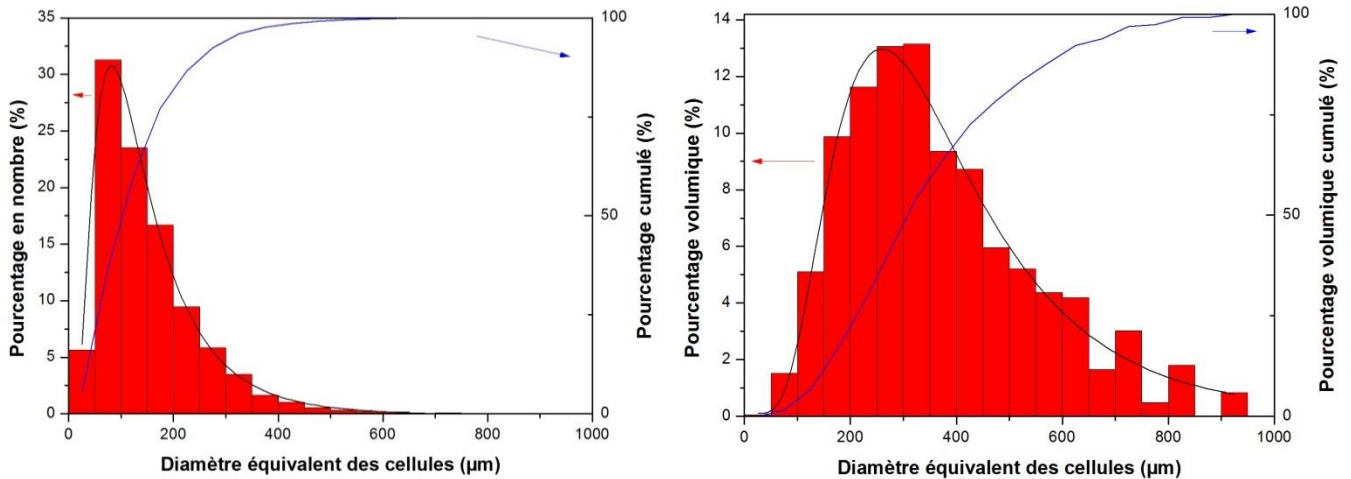


Figure 102 Distribution de diamètres de cellules d’une mousse STD de densité  $0.065 \text{ g cm}^{-3}$  avec les représentations des courbes de pourcentages cumulés, les histogrammes de répartitions en classes de diamètres et les lois de distribution log-normales ajustées à ces histogrammes. Ces mêmes données sont représentées avec une pondération en nombre de cellules (à gauche) et en volume occupé par ces cellules (à droite).

L’utilisation de ces lois log-normales est relativement aisée car les distributions peuvent être décrites simplement par la moyenne géométrique  $\bar{X}^*$  et l’écart-type géométrique  $\sigma^*$ . La dispersion des valeurs est alors déterminée à l’aide de  $\sigma^*$  car 68.3% des valeurs sont comprises dans l’intervalle  $[\bar{X}^*/\sigma^* ; \bar{X}^* \times \sigma^*]$ . Les barres d’erreurs présentées sur la Figure 103 correspondent à ces intervalles.

Toutes les mousses étudiées n’ont pu être analysées par tomographie car la quantité de données analysées (près de 1 To de données issues du tomographe) et le temps nécessaire pour les traiter sont immenses (depuis l’acquisition au tomographe jusqu’au post-traitement des données en passant par le prétraitement des images et leur analyse par Imorph). Un grand nombre d’échantillons (36) ont cependant pu être analysés et ils représentent quasiment la totalité des formulations. La Figure 103 représente l’ensemble des diamètres de cellules moyens pondérés en nombre ou en volume, et déterminés comme les moyennes géométriques des ajustements des distributions log-normales comme décrit précédemment.

On peut alors observer que selon que l’on considère le nombre de cellules ou alors le volume occupé par celles-ci, les diamètres moyens sont très différents. Dans le cas d’une pondération en nombre, les distributions sont très resserrées vers les faibles diamètres, et la plupart des mousses ont des diamètres moyens inférieurs à  $200 \text{ µm}$  et des écarts-types faibles. *A contrario*, des valeurs et tendances claires et similaires à celles trouvées précédemment à partir de la microscopie sont observées dans le cas d’une pondération en volume. Cette nette différence indique que pour toutes les mousses, quelle que soit la taille moyenne de cellule, il existe un grand nombre de cellules de faibles dimensions (inférieures à  $200 \text{ µm}$ ) mais qu’elles occupent un volume faible comparées aux cellules de grandes dimensions. Ces cellules de faibles dimensions peuvent avoir une certaine importance dans les propriétés physiques des mousses mais les grandes cellules sont celles qui contrôlent la porosité totale et qui devraient donc dominer notamment les phénomènes de transports au sein des mousses. Si l’on doit représenter une mousse sous la forme simplifiée d’une cellule unitaire périodique, il est raisonnable de penser que les diamètres moyens pondérés en

volume sont les plus appropriés. En effet, les cellules de petites dimensions sont certes nombreuses mais elles ne représentent pas la structure dans sa globalité car elles sont seulement situées aux interstices séparant ces cellules de grandes dimensions. Il est cependant notable que les mousses réticulées issues des « templates » (TRF) sont les seules à présenter des distributions en nombre et en volume qui sont quasi identiques. Ces mousses réticulées sont donc très homogènes et leurs distributions de tailles de cellules sont étroites.

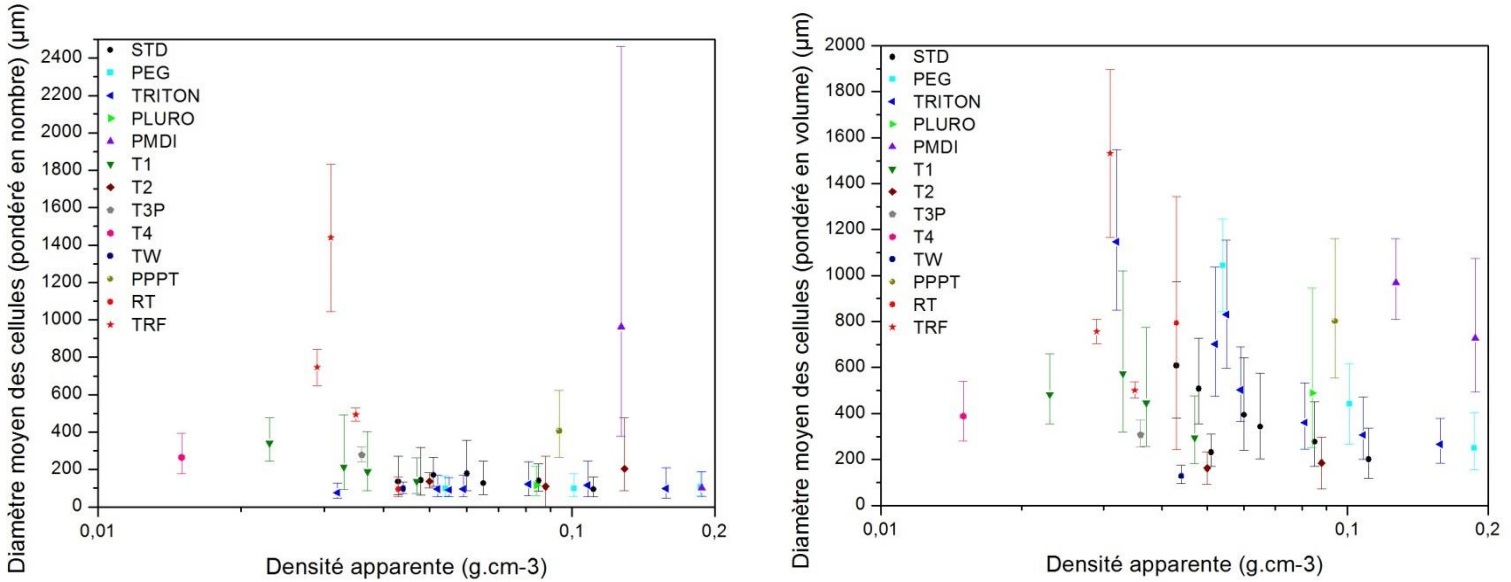


Figure 103 Diamètres moyens des cellules pondérés en nombre (à gauche) et en volume (à droite), en fonction de la densité apparente. Les barres d’erreurs correspondent ici aux écart-types.

Pour compléter cette étude de la taille de cellules et surtout pour préciser la dispersion de ces valeurs, les indices de polydispersité  $P_{index}$  pondérés en nombre et en volume ont été calculés et sont donnés en Figure 104. Ces indices sont calculés à partir des histogrammes selon [31,32], et plus ils sont faibles, plus la distribution est polydisperse. Ils ont été calculés à partir de la relation suivante, avec  $R$  le nombre total de classes de diamètres  $D_r$ , et le paramètre  $X_r$  qui peut être soit le nombre de cellules dans cette classe, soit le volume occupé par ces cellules :

$$P_{index} = \frac{\sum_{r=1}^R D_r X_r / \sum_{r=1}^R X_r}{\sum_{r=1}^R D_r^2 X_r / \sum_{r=1}^R D_r X_r} \quad \{\text{II-III/A.1}\}$$

L’étude de ces indices de polydispersité montre que si les valeurs obtenues par les pondérations en nombre et en volume sont très similaires pour de faibles diamètres moyens pondérés en volume (environ inférieurs à 200 μm), l’écart se creuse quand la taille de cellule augmente. Dans ce cas, si l’on considère le nombre de cellules, la dispersion des diamètres devient très importante. Au contraire si l’on considère le volume occupé par les cellules, l’indice de polydispersité reste grossièrement constant à environ 0.9. Il est encore une fois notable que les mousses réticulées de types TRF présentent les indices les plus élevés.

La présence de cellules de petites dimensions provoque de grandes dispersions des valeurs, et certaines mousses tendent même vers des distributions bimodales (non prises en compte ici). Un autre paramètre qui permet de facilement quantifier l’homogénéité des mousses et d’atténuer l’influence de ces cellules de faibles dimensions est l’écart-type



découlant de la distribution pondérée en volume. Comme certaines distributions sont mieux décrites par des lois normales et non log-normales, les écarts-types sont difficilement comparables. Dans la Figure 104, les étendues des intervalles de confiance représentant 68% des valeurs ont alors été représentées. Dans l'ensemble, les intervalles de confiances sont plus grands quand la taille de cellule augmente, mais certaines mousses sortent du lot. Les mousses qui semblent être les moins homogènes sont, par ordre décroissant d'homogénéité : la mousse réticulée RT, les formulations de types PLURO, T1, T2 puis la formulation STD. Au contraire, les mousses TW et T3P semblent être aussi homogènes que les mousses réticulées dérivées des mousses PU commerciales. Il est aussi notable que les mousses de types PEG et PMDI possédant de grandes tailles de cellules présentent aussi des distributions plus étroites que les autres mousses. Ce dernier point peut être expliqué par le fait que ces formulations ont été créées dans le but d'obtenir de grandes cellules car il est difficile d'obtenir de telles mousses uniquement par la variation de la quantité d'agent moussant sans détériorer l'homogénéité.

Le dernier paramètre caractérisant les cellules étudié ici est l'indice de sphéricité. Comme expliqué précédemment, les diamètres de cellules présentés ici ont été calculés en considérant des sphères équivalentes aux volumes représentés par les ellipsoïdes déterminées par l'opération de *watershed* d'Imorph. Mais comme Imorph procure les caractéristiques de chaque ellipsoïde, il est intéressant de s'attacher aux formes des cellules des différentes formulations. Leurs formes peuvent être exprimées de différentes manières (voir par exemple [25]) mais seul l'indice de sphéricité a été utilisé ici. Ce paramètre a l'avantage de se calculer facilement et d'avoir un sens physique aisément décrit. Il est défini comme le rapport du petit axe sur le grand axe de l'ellipsoïde, et donc plus il se rapproche de un et plus la cellule est sphérique. L'indice de sphéricité a été d'abord calculé pour chaque cellule complètement comprise dans le volume étudié, puis la moyenne arithmétique (de plusieurs milliers de cellules) a été déterminée. Pour la majorité des mousses étudiées, l'indice de sphéricité est compris entre 0.8 et 0.9 (voir Figure 105), ce qui représente des cellules relativement sphériques. Certaines mousses possèdent cependant des indices plus faibles comme notamment les mousses de types T1, T2, T3P, T4, PLURO et certaines STD. Ceci est en accord avec certaines observations de cellules relativement allongées sur les images MEB présentées en section II/A.1. Ces résultats doivent cependant être pris avec précaution, car la faible résolution du tomographe ne permet pas de bien délimiter les cellules et il est donc probable que des cellules aient été artificiellement déformées lors du traitement d'images. On peut d'ailleurs noter que la mousse T3P est celle présentant le plus faible indice de sphéricité alors que les cellules observées sur la Figure 75 semblent être au moins aussi sphériques que celles des autres mousses. Ce cas mis à part, les valeurs de sphéricité relativement élevées et constantes trouvées en moyenne indiquent que les cellules sont peu allongées, et surtout que cela est répétable d'une mousse à l'autre. On peut donc supposer que l'anisotropie reste relativement faible ou du moins similaire pour l'ensemble des mousses.

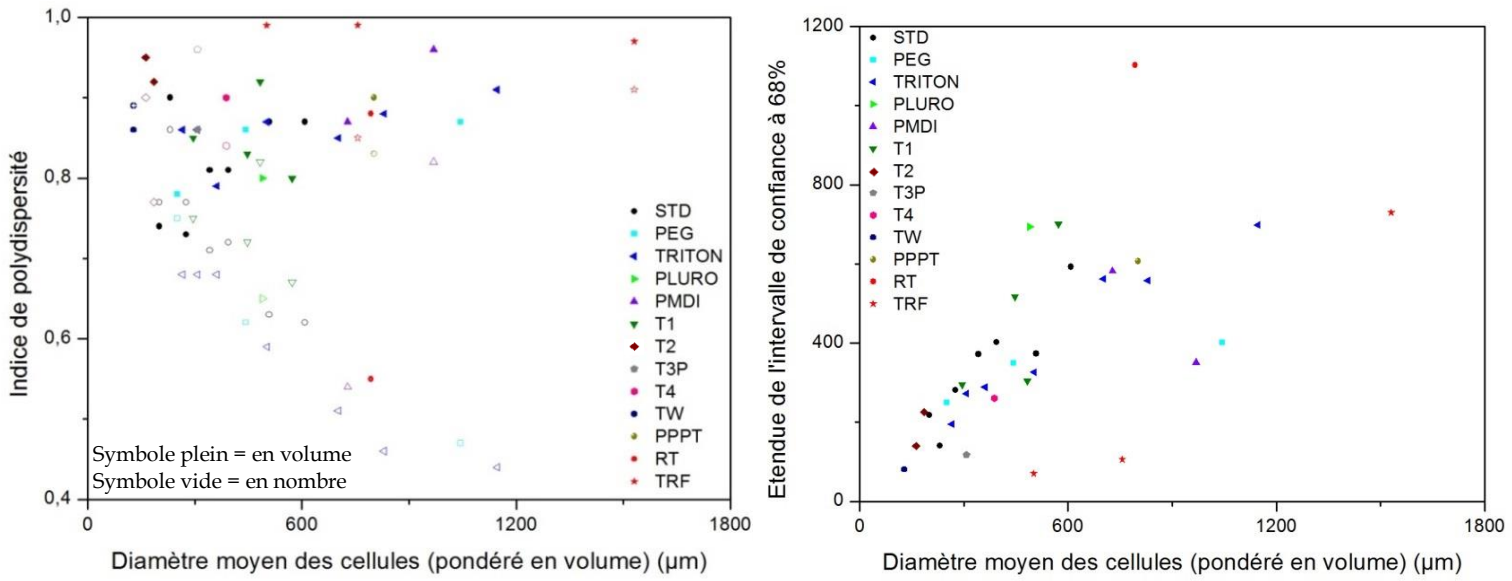


Figure 104 Indices de polydispersité pondérés en nombre et volume (à gauche), et étendues des intervalles de confiance à 68% des diamètres de cellules pondérés en volume (à droite) en fonction du diamètre moyen des cellules pondéré en volume.

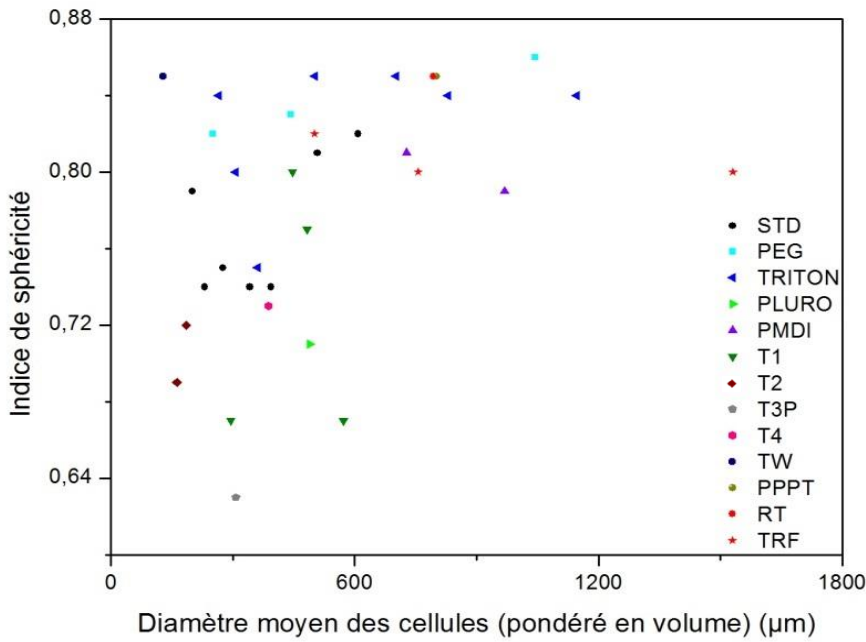


Figure 105 Indice de sphéricité des cellules en fonction du diamètre moyen des cellules pondéré en volume.

### III/A.3. Stéréologie ou observation 3D ?

Les analyses tomographiques ont été effectuées pour d'une part obtenir une description plus détaillée de la structure des mousses, et d'autre part pour confirmer les résultats trouvés par microscopie. La taille de cellule moyenne est en effet, avec la densité apparente, le paramètre clé de cette thèse, et elle se doit d'être connue précisément. La comparaison des méthodes tomographique et microscopique est aussi d'un grand intérêt, car la première est certes d'une grande précision (si réalisée dans de bonnes conditions) mais demande un grand investissement en équipements, connaissances et temps, alors que la seconde semble beaucoup plus approximative mais aussi facilement réalisable (possibilité dans certains cas d'utiliser des clichés pris à l'aide d'un appareil photo) et relativement rapide. Outre ces aspects pratiques, la comparaison des résultats issus d'une méthode de détermination 3D à une autre 2D utilisant seulement des sections des objets analysés est très intéressante d'un point de vue théorique. Cette étude se situe alors dans le champ de la stéréologie qui a été défini par Underwood comme « le corps de méthodes pour l'investigation de l'espace en trois dimensions quand seulement des sections (à deux dimensions) de corps solides ou leurs projections sur une surface sont disponibles » (traduit de [11]). La stéréologie permet ainsi de déterminer des valeurs moyennes de certains paramètres 3D, tels que la taille de cellule moyenne, à l'aide de mesure simple comme celle utilisée ici : le comptage de cellules sur des lignes tracées sur les images MEB des sections. A partir de ces comptages, on détermine la longueur moyenne d'intersection  $\bar{L}_3$  (longueur de la ligne / nombre de cellules), qui est liée au volume moyen  $V_v$  et à la surface moyenne  $S_v$  des particules étudiées [11,12,33] selon :

$$\bar{L}_3 = \frac{4V_v}{S_v} \quad \{\text{II-III/A.2}\}$$

Cette relation est valable tant pour des particules nettement séparées (par exemple des sphères isolées dans une matrice) que pour des particules séparées par de fines membranes (comme les mousses étudiées présentement). Il a alors été montré par De Hoff [34] que le rapport du diamètre moyen sur  $\bar{L}_3$  peut être déterminé de manière géométrique pour des formes simples. Il est minimal et égal à 3/2 dans le cas d'une sphère. Comme expliqué précédemment, c'est cette relation basée sur l'approximation des cellules en tant que sphères parfaites qui a été utilisée dans cette étude. Ce coefficient de 3/2 a de plus été suggéré dans l'ouvrage de référence de Gibson et Ashby [35] et a été repris dans divers travaux [1,36,37]. Il a été observé grâce à la tomographie que les cellules ne sont pas des sphères mais plutôt des ellipsoïdes allongés, et ce constat peut être appliqué à la plupart des mousses. Il est alors d'une grande importance de vérifier si cette simplification peut s'appliquer à nos mousses. Ainsi de nombreuses études [38,39] s'attachent actuellement à la comparaison des méthodes stéréologiques - encore très utilisées - aux méthodes plus modernes issues de la tomographie, mais aucune à notre connaissance n'a encore été consacrée à vérifier l'utilisation de cette méthode de comptage linéique pour l'application aux mousses.

Les diamètres moyens obtenus par tomographie et microscopie sont comparés dans la Figure 106. Les valeurs trouvées par la méthode de comptage sur les images 2D semblent

être en relativement bonne adéquation avec les valeurs trouvées par tomographie. Comme ces résultats ont été obtenus à l'aide de deux méthodes très différentes et qu'ils correspondent à ce que l'on peut approximativement observer à l'œil nu, il est raisonnable de penser que les méthodes utilisées sont alors validées. Des écarts notables entre les méthodes sont cependant observés pour certaines mousses. Tout d'abord, le diamètre moyen déterminé pour la mousse T3P est bien supérieur par tomographie, et semble confirmer ce qui avait été avancé lors de la constatation de la faible sphéricité : la faible résolution du tomographe ne permet pas une bonne distinction des cellules. Une autre dérive est observée pour les mousses possédant les plus grandes cellules, supérieures à environ 800 - 1000  $\mu\text{m}$ . Il semblerait alors que les diamètres moyens déterminés par tomographie sont sous-estimés à cause notamment des faibles dimensions des échantillons analysés. Pour ces mousses, le nombre de cellules devient trop faible pour être représentatif, et les plus grandes cellules ont une faible probabilité d'être complètement incluses dans le volume étudié et ne peuvent donc être prises en compte. Ce phénomène avait déjà été observé précédemment, car les distributions de taille de cellules de ces mousses passent d'une loi log-normale à une loi normale : les plus grandes cellules sont donc vraisemblablement tronquées.

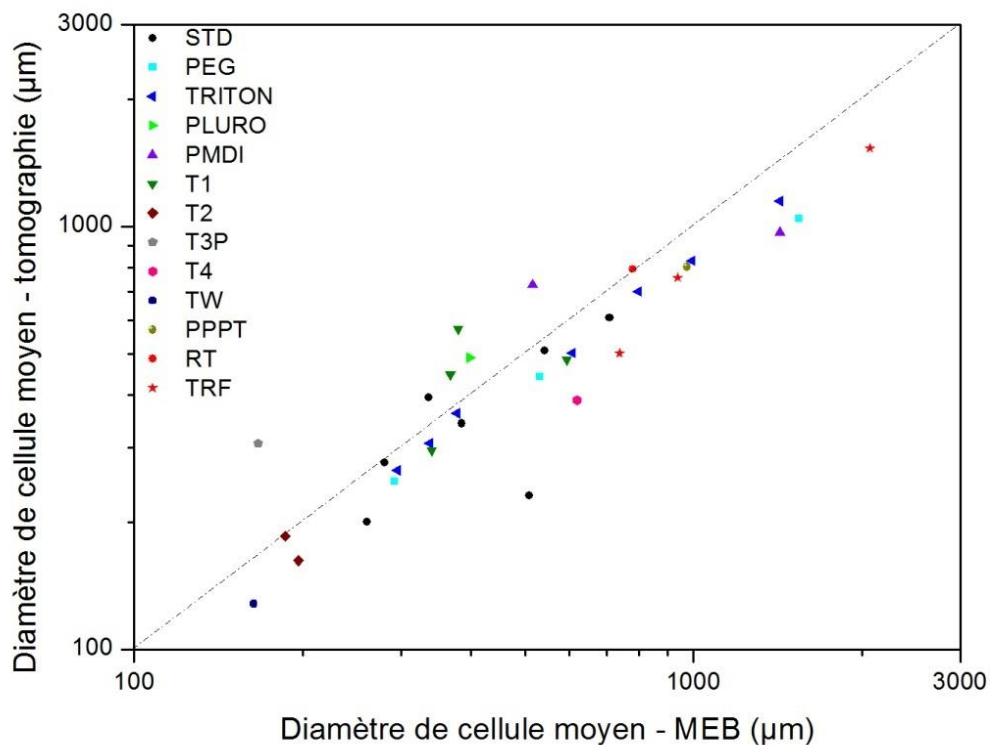


Figure 106 Comparaison des diamètres moyens déterminés par tomographie (pondéré en volume) et microscopie.

Ces résultats montrent la robustesse de l'analyse par microscopie en utilisant les relations provenant de la stéréologie. Même en considérant les cellules comme des sphères parfaites et en n'ayant qu'à compter le nombre de cellules sur des lignes, les résultats restent cohérents et la méthode évite même certains biais observés par tomographie. La relation entre le diamètre moyen et la longueur d'intersection moyenne peut cependant être déterminée pour d'autres formes de cellules. Si l'on considère par exemple un ellipsoïde de

révolution (dimensions des axes représentées par  $a = b < c$ ) dont l'allongement selon  $c$  peut être calculé à partir de l'indice de sphéricité calculé précédemment, les cellules représentatives de l'ensemble des mousses sont alors décrites par des ellipsoïdes d'axes vérifiant  $1:1:1.2 \leq (a:b:c) \leq 1:1:1.5$ . Il a été montré dans [39] que pour de telles formes le coefficient  $3/2$  précédemment calculé pour une sphère devient respectivement 1.55 et 1.51. Il apparaît alors que cette différence est négligeable devant les dispersions des valeurs dues à la variabilité des mousses et aux imprécisions de mesures. Pour des formes et distributions de tailles plus complexes, d'autres méthodes issues de la stéréologie peuvent être utilisées (voir par exemple [39]). Il est aussi intéressant de noter que si l'on considère des cellules de forme tétrakaidécaédrique le coefficient n'est plus égal à  $3/2$  mais devient notablement plus élevé. Il peut être calculé à partir des données de [33] à environ 1.78, ce qui amènerait alors une surestimation des valeurs trouvées par microscopie comparées à celles déterminées par tomographie. Si l'utilisation de cette forme facilite la création de modèles physiques basés sur la microgéométrie, elle doit être utilisée avec précaution car elle n'est pas toujours la meilleure représentation de la réalité.

Comme également discuté par ailleurs [38], il est maintenant raisonnable de se demander quelle est la méthode la plus appropriée. En effet, même si la tomographie apporte des résultats précis, notamment sur la dispersion des tailles de cellules ou encore sur leurs formes (ou d'autres paramètres si la précision nécessaire est obtenue), elle nécessite de grands moyens et toutes ces informations ne sont pas toujours nécessaires. Ainsi la méthode basée sur la microscopie peut être suffisante dans de nombreux cas, et la tomographie peut être utilisée seulement en complément sur quelques échantillons dans le but de vérifier les données ou d'obtenir de plus amples informations lorsque c'est nécessaire. Une analyse avec un tomographe de grande précision (résolution inférieure au micromètre) permettant d'obtenir les structures complètes des mousses serait cependant très intéressante pour pouvoir calculer précisément des paramètres très difficilement mesurables comme la tortuosité. Ces modélisations 3D précises des mousses permettraient de plus de créer des maillages éléments finis représentant les mousses réelles, et de pouvoir ainsi effectuer des simulations des propriétés physiques (transferts thermiques, écoulements,...) très précises. Ce type de démarche est actuellement en plein essor avec la démocratisation d'une part des moyens d'acquisition et d'autre part des techniques de maillage et de simulation.



### III/B. Etude d'un paramètre complexe : la tortuosité

Cette partie a fait l'objet d'une publication dans la revue internationale *Carbon* sous le titre « *Tortuosity studies of cellular vitreous carbon foams* ». Cette étude, qui peut paraître annexe aux autres travaux effectués dans cette thèse, a débuté suite au constat que la tortuosité, ce paramètre qui peut être décrit de manière très générale comme une quantification du désordre du milieu poreux, est employée dans bien des domaines physiques différents et pour des milieux poreux eux aussi très variés. De nombreuses confusions peuvent être trouvées à son sujet et il est de plus difficile d'identifier une définition universelle. Cette partie de la thèse essaie donc d'éclaircir le trouble entourant ce paramètre en soulevant notamment la question de savoir si la tortuosité est réellement un paramètre géométrique (dépendant uniquement de la structure) ou si elle doit être considérée comme une variable d'ajustement pour les modèles.

Tout d'abord, un approfondissement de la notion de tortuosité est présenté pour pouvoir appréhender la problématique de cette partie. Ensuite la mesure de la tortuosité par diffusion d'eau pour quelques mousses de carbone dérivée de tannins de type standard produites selon la méthode décrite dans [4] est exposée. Ces mesures n'ont cependant pas été répétées à l'ensemble des mousses réalisées dans cette thèse à cause du temps important nécessaire à la mesure de ces nombreux échantillons. Les valeurs trouvées ont été comparées à celles déterminées, pour des mousses similaires, par acoustique à partir des résultats de [40] et par microtomographie RX dans [41]. Une nouvelle manière de conceptualiser la structure poreuse de ces mousses a alors été proposée, et des relations entre structure et perméabilité ont été suggérées.

#### III/B.1. Définition(s) de la tortuosité

Le terme « tortuosité » est utilisé depuis longtemps en pétrophysique et dans de nombreux autres domaines, mais il ne semble toujours pas avoir de définition universelle. La tortuosité est le moyen de décrire la complexité de la structure d'un matériau poreux, c'est-à-dire la manière dont il est sinueux et interconnecté. Selon une telle définition, toutes les mesures de tortuosité devraient mener à des valeurs similaires, mais selon la propriété étudiée, le type de mesure et le modèle utilisé pour représenter la structure du matériau, les résultats peuvent être quelque peu différents [42]. La tortuosité est au départ calculée à partir des effets résistifs ou retardateurs prenant place lors de phénomènes de transport, comme un ralentissement de la diffusion induite par un milieu poreux. Depuis le plus vieux modèle de structure de pores de Kozeny et Carman [42], la tortuosité  $\tau$  est communément définie comme le rapport d'une longueur effective (chemin à travers le milieu poreux) sur le chemin le plus court (longueur du milieu poreux), tel que  $\tau \geq 1$ . Un autre paramètre est aussi souvent rencontré et ne doit pas être confondu avec la tortuosité : le facteur de tortuosité  $\tau^2$  [42,43].

Il est facile de comprendre que la longueur effective peut dépendre de la nature du phénomène de transport étudié. Par exemple, l'écoulement d'un fluide ou du courant électrique à l'intérieur des pores peut prendre différents chemins. Cependant, la tortuosité ne devrait idéalement n'être liée qu'à la structure du matériau, et non à la nature du phénomène

de transport considéré. Un grand soin devrait alors être pris pour s'assurer que les conditions expérimentales sont pertinentes pour déterminer la tortuosité géométrique. Dans tous les cas, quelle que soit la définition de la tortuosité ou la manière de la mesurer, aucune étude détaillée de la tortuosité des milieux poreux carbonés ne peut être trouvée dans la littérature.

De manière opposée, la tortuosité a été très étudiée en géologie pour expliquer l'écoulement de fluides au travers des roches et des sols. La première définition qui a été développée est donc la tortuosité hydraulique dans le but de relier la structure poreuse à la perméabilité. Kozeny pose l'hypothèse que le milieu poreux est un faisceau de tubes parallèles, de rayons et de formes identiques mais possiblement tortueux et ne se croisant pas. Il définit alors la perméabilité  $k_0$  comme [44]:

$$k_0 = a \frac{L_0^2 \Phi}{\tau^2} \quad \{\text{II-III/B.1}\}$$

avec  $a$  (sans dimension) une constante dont la valeur dépend du modèle de pores,  $\Phi$  (sans dimension) la porosité et, selon la théorie de Kozeny et Carman, la longueur caractéristique  $L_0$  définie comme :

$$L_0^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{V_p}{S_p} \right)^2 \quad \{\text{II-III/B.2}\}$$

où  $V_p$  et  $S_p$  sont respectivement le volume et la surface du milieu poreux ouvert. La théorie de Johnson, Koplik et Schwartz (JKS), ou celle de Katz et Thompson (KT) [45], peut être utilisée pour obtenir des valeurs plus précises du paramètre  $L_0$ . Néanmoins, à partir de l'équation {II-III/B.1}, la tortuosité peut être déterminée par l'étude de la perméabilité. Des effets visqueux peuvent cependant apparaître dans ce type de mesures à l'intérieur du milieu poreux, prendre place le long des parois des canaux, et retarder localement l'écoulement. En conséquence, les valeurs de tortuosité calculées peuvent être aisément surestimées.

Comme le but de la plupart des études était de déterminer la perméabilité, la tortuosité devait être déterminée de manière indépendante. Une méthode répandue consiste à calculer le facteur de forme  $F$ , qui est l'inverse de la conductivité électrique relative  $\sigma_r$  d'un milieu poreux saturé par un électrolyte, c'est-à-dire que  $F$  est le rapport de la conductivité de l'électrolyte pur ( $\sigma_0$ ) sur la conductivité effective du milieu ( $\sigma_{eff}$ ). En prenant en compte l'équation {II-III/B.2}, le facteur de forme  $F$  (sans dimension) devient :

$$F = \frac{1}{\sigma_r} = \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} = \frac{\tau^2}{\Phi} \quad \{\text{II-III/B.3}\}$$

Cependant, déterminer  $\tau$  à travers la mesure de  $F$  suppose que le milieu poreux soit un isolant électrique qui peut être saturé par un liquide conducteur.

Dans le but de déterminer la tortuosité d'un milieu conducteur, tel qu'un matériau carboné, la diffusion d'ions [45] ou plus fréquemment de gaz [43,46-54] a été largement utilisée. Dans les deux cas, le facteur de forme est le rapport du coefficient de diffusion sans milieu poreux sur le coefficient de diffusion au sein du milieu poreux. Le milieu poreux est alors utilisé comme membrane, et la quantité d'espèces diffusant à travers est mesurée en

fonction du temps. De nombreuses études basées sur ces techniques ont été réalisées. La plupart d'entre elles sont focalisées sur les roches ou les sols, et beaucoup moins sur les autres types de matériaux poreux [50,53,55-57]. Jusqu'à maintenant, aucune n'avait été dédiée à la détermination de la tortuosité de mousses de carbone cellulaires.

Il a été montré que la détermination de la tortuosité par la diffusion massique à travers un milieu poreux est adéquate seulement pour une diffusion passive, c'est-à-dire sans réaction ou convection pour éviter les couplages entre les différents phénomènes de transport. La description expérimentale de cette manière de déterminer la tortuosité est expliquée à la prochaine section. Cependant, la tortuosité peut être mesurée par d'autres méthodes plus ou moins indirectes comme la porosimétrie au mercure [58], l'étude de l'hystérésis d'adsorption de l'azote [59], des mesures acoustiques [60-63] ou des études tomographiques [64,65]. Ce n'est pas le but de cette partie de décrire ces méthodes mais, comme l'acoustique et la tomographie vont être utilisées en comparaison avec les résultats de tortuosité diffusionnelle trouvés ici, une courte description se doit d'être réalisée.

Concernant l'acoustique, ce qui a été décrit dans la première partie de cette thèse en I-II/B.2. peut être rapidement repris et approfondi ici. La tortuosité dynamique  $\tilde{\alpha}(\omega)$ , où  $\omega$  est la pulsation reliée à la fréquence  $f$  par  $\omega = 2\pi f$ , décrit les effets inertiels et visqueux prenant place durant la propagation des ondes dans le fluide saturant le milieu poreux [66]. Comme seulement un mode d'onde se propage (squelette rigide), le milieu poreux rempli d'air est appelé fluide équivalent. La densité dynamique  $\tilde{\rho}(\omega)$  du fluide équivalent est définie comme  $\tilde{\rho}(\omega) = \rho_0 \tilde{\alpha}(\omega)$ ,  $\rho_0$  étant la densité du fluide. La complexité du milieu, et la couche visqueuse prenant place le long des parois cellulaires, augmentent la densité « effective » du fluide. Quand la fréquence augmente, l'épaisseur de la couche visqueuse augmente et le fluide, qui peut être considéré comme parfait et incompressible, a un comportement analogue au potentiel électrique, décrit par l'équation de Laplace. La tortuosité géométrique  $\alpha$  est définie comme la limite haute fréquence de  $\tilde{\alpha}(\omega)$ . La détermination de  $\alpha_\infty$  est la plupart du temps basée soit sur l'utilisation d'un tube d'impédance et sur des modèles liant les résultats avec les structures poreuses (méthodes indirectes et inverses) [60,66-69], soit sur des mesures directes par ultrasons [61,62,70,71].

A l'aide de la microtomographie aux RX, les matériaux poreux peuvent être modélisés en 3D, et leurs propriétés peuvent être analysées par des algorithmes appropriés. La tortuosité géométrique est mesurée sur des images en niveaux de gris 3D avec des méthodes basées sur la reconstruction géodésique des pores, ou après une étape de segmentation par une mesure directe du chemin le plus court entre deux points au sein des pores. Plus de détails au sujet de ces méthodes peuvent être trouvés dans [64].

En considérant les précédentes brèves descriptions des différentes manières de mesurer la tortuosité, on peut alors s'attendre à trouver différentes valeurs pour un même matériau poreux. En effet, pour des structures complexes telles que des mousses, différentes valeurs de tortuosité géométrique peuvent même être trouvées selon la définition mathématique utilisée. De plus, la plupart du temps cette détermination ne prend pas en compte la constriction des pores (*bottleneck effect*), ni les effets visqueux qui peuvent apparaître dans les

phénomènes de transport. Par exemple, la diffusion et la conductivité électrique à travers un tube sont proportionnelles à l’aire de la section droite du tube. Si des constriction sont présentes, la tortuosité géométrique devrait être plus faible que les tortuosités diffusionnelles et électriques. De plus, pour des phénomènes hydrauliques et acoustiques et pour des raisons d’effets visqueux, les chemins les plus courts empruntés par le fluide au sein du matériau peuvent ne pas correspondre aux chemins géométriquement les plus courts.

### III/B.2. Mesure de la tortuosité

De nombreux modèles de matériaux poreux utilisent le paramètre de tortuosité, et ce dernier devrait donc être précisément déterminé. La présente étude se focalise donc sur la caractérisation de la tortuosité de quelques mousses de carbone dérivées de tannin de type standard produites selon la méthode décrite dans [4]. Huit mousses présentant cinq densités différentes ont été étudiées. Leurs caractéristiques structurales ont été décrites dans [4] et sont présentées en Table 6. Ces mousses sont similaires aux mousses de type STD produites dans cette thèse mais elles présentent une anisotropie relativement marquée. La méthode utilisée ici est la diffusion de vapeur d’eau au sein de la mousse. Pour réduire l’impact de l’anisotropie, toutes les mesures de diffusion ont été effectuées à travers des sections perpendiculaires au sens de moussage.

Densité apparente (g cm <sup>-3</sup> )	Porosité totale (%)	Diamètre moyen des cellules (µm)	Diamètre moyen des fenêtres (µm)
0.056	97.2	250	83
0.072	96.4	194	70
0.087	95.6	161	61
0.158	92.0	89	40
0.241	87.8	58	30

Table 6 Caractéristiques structurales des mousses de carbone standard caractérisées par diffusion de vapeur d’eau.

La tortuosité diffusionnelle  $\tau_{diff}$  peut être calculée avec une méthode simple consistant à déterminer un coefficient de diffusion efficace  $D_{jke}$  à travers un échantillon de mousse de carbone. Il peut être démontré à partir de l’équation {II-III/B.3} que [43]:

$$\frac{\Phi}{\tau_{diff}^2} = \frac{D_{jke}}{D_{jk}} \quad \text{\{II-III/B.4\}}$$

où  $D_{jk}$  est le coefficient de diffusion dans la phase homogène, c’est-à-dire sans le milieu poreux. Le protocole, qui a déjà été utilisé pour étudier la structure du graphite naturel exfolié recomprimé [55], consiste à laisser naturellement diffuser des vapeurs depuis un liquide volatil (ici de l’eau) à travers un milieu poreux (ici une mousse de carbone), et de mesurer la perte de masse du système en fonction du temps.

Le système est présenté en Figure 107. Des échantillons cylindriques de diamètre et hauteur strictement contrôlés (respectivement 22 et 14 mm), ont été découpés dans des blocs de mousses de carbone et installés au sommet de tubes de polyéthylène dans lesquels un volume d'eau a été auparavant introduit. Pour éviter toute perte d'eau le long des parois du tube, chaque échantillon a été précautionneusement collé avec un gel silicone qui, grâce à sa haute viscosité, ne pénètre pas dans la porosité du matériau. Le tube rempli d'eau, maintenant fermé à son sommet par un échantillon de mousse agissant comme une membrane, a été installé sur une balance électronique dans une pièce climatisée ( $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ), et la masse a été relevée en fonction du temps. Un léger flux d'air sec provenant d'un compresseur a été appliqué de manière permanente juste au-dessus et perpendiculairement au tube pour maintenir une humidité relative aussi constante et faible que possible au niveau de la face extérieure de l'échantillon. Cela permet ainsi d'accélérer la diffusion et de la maintenir à un régime constant. L'eau a été choisie malgré sa faible volatilité car il a été constaté que des solvants plus volatils tels que l'éther, les cétones et alcools, réagissent avec le joint de polysiloxane, provoquant alors une accélération de la perte de masse. Comme la pression de vapeur saturante de l'eau est faible à  $20^\circ\text{C}$ , 0.5475 Pa (voir ci-dessous), chaque expérience a duré une à deux semaines.

Le calcul de la tortuosité par l'application de l'équation {II-III/B.4} suppose les hypothèses suivantes : écoulement en régime permanent, gaz parfaits, solubilité de l'air dans l'eau liquide négligeable, convection négligeable, section constante le long du chemin de diffusion et finalement, du fait de la géométrie du système (voir Figure 107), la pression partielle de l'eau est telle que  $P_{eau} = P_{sat}$  à  $z = z_0$  et  $P_{eau} = 0$  à  $z = z_2$ .

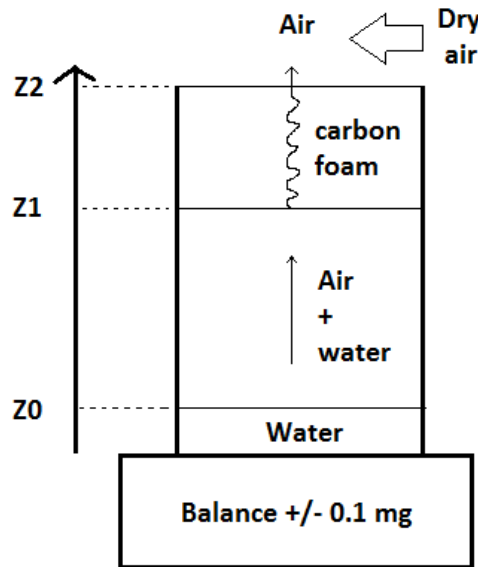


Figure 107 Système de mesure de la tortuosité diffusionnelle des mousses de carbone.

A partir de la première loi de Fick et d'une diffusion linéaire à travers deux zones en série possédant des diffusivités différentes (air et mousse de carbone), il peut être montré que :

$$\frac{Z_1 - Z_0}{D_{jk}} + \frac{Z_2 - Z_1}{D_{jke}} = \frac{Z_2 - Z_0}{D_e} \quad \text{\{II-III/B.5\}}$$



où  $D_e$  est le coefficient de diffusion équivalent aux deux zones en série. En substituant l'équation {II-III/B.4} dans {II-III/B.5}, on obtient :

$$\frac{\Phi}{\tau^2} = \frac{D_{jk}}{D_e} \times \frac{Z_2 - Z_0}{Z_2 - Z_1} - \frac{Z_1 - Z_0}{Z_2 - Z_1} \quad \{\text{II-III/B.6}\}$$

$D_{jk}$ , le coefficient de diffusion dans la phase homogène, pourrait être déterminé par diffusion d'eau dans le même système mais sans mousse. Ces mesures ont été entreprises, mais les résultats expérimentaux étaient dispersés à cause des flux d'air présent dans la pièce (flux d'air sec et de l'air conditionné).  $D_{jk}$  a alors été calculé à partir de la théorie cinétique des gaz en utilisant un mélange de gaz binaire et l'équation de Chapman-Enskog citée dans [72]. Pour obtenir des résultats plus précis, une courbe de régression a été ajustée aux données reportées dans [73] et a été utilisée par la suite :

$$D_{jk} = -2.775 \times 10^{-6} + 4.479 \times 10^{-8}T + 1.656 \times 10^{-10}T^2 \quad \{\text{II-III/B.7}\}$$

où la température moyenne était  $T = 293\text{K}$ . D'après l'équation {II-III/B.7}, la valeur de  $D_{jk}$  est  $2.46 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ , ce qui correspond relativement bien à la valeur moyenne calculée à partir des quelques valeurs expérimentales.

Le coefficient de diffusion équivalent  $D_e$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) a été déterminé par l'application de l'équation de diffusion d'un mélange d'air et d'eau à travers le tube et s'exprime selon :

$$D_e = - \frac{\dot{m}_{H_2O}RT(Z_2 - Z_0)}{M_{H_2O}SP_{eau} \ln\left(1 - \frac{P_{sat}}{P_{eau}}\right)} \quad \{\text{II-III/B.8}\}$$

où  $\dot{m}_{H_2O}$  ( $\text{g s}^{-1}$ ) et  $M_{H_2O}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) sont respectivement le débit massique et la masse molaire de l'eau.  $R$  est la constante des gaz parfait ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) et  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) est l'aire de la section droite de l'échantillon. La pression de vapeur saturante de l'eau  $P_{sat}$  (Pa) a été calculée par l'équation d'Antoine en utilisant les coefficients, valides dans le domaine de température 273-303 K, provenant des données de Bridgeman et Aldrich [74]:

$$\log(P_{vap}) = 4.0220 - \frac{1062.64}{T - 44.93} \quad \{\text{II-III/B.9}\}$$

A partir de l'équation {II-III/B.9}, on peut obtenir  $P_{sat} = 0.5475 \text{ Pa}$  à  $293 \text{ K}$ . Finalement, après détermination de  $D_e$  et  $D_{jk}$ , et connaissant  $\Phi$ , la tortuosité diffusionnelle a été calculée à partir de l'équation {II-III/B.6}.

### III/B.3. Résultats et discussion

#### III/B.3.a. Résultats des mesures de diffusion

Une expérience de diffusion typique est présentée en Figure 108, sur laquelle la linéarité de la perte de masse avec le temps, indiquant un écoulement en régime permanent, est clairement observée. Les ajustements linéaires ont toujours menés à des facteurs de corrélation supérieurs à 0.998. De plus, les expériences étaient si longues qu'aucune petite variation de température ou perturbation du flux d'air au-dessus du tube n'a pu être observée car elles ont été moyennées sur la durée.

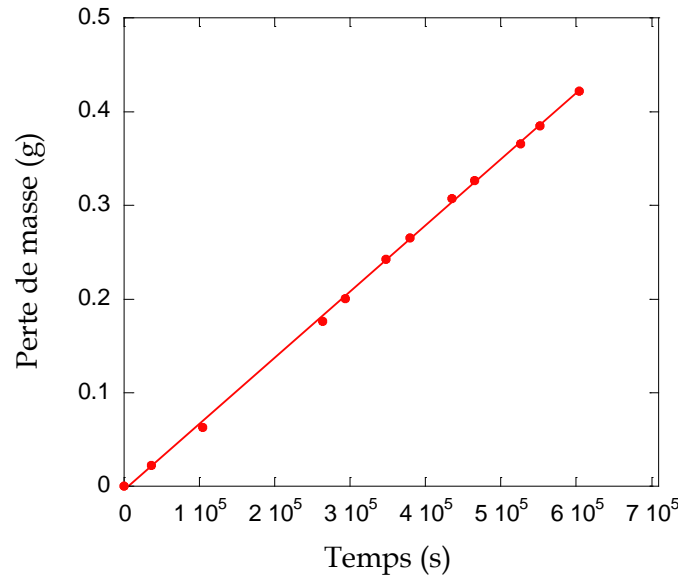


Figure 108 Perte de masse du système par évaporation à travers une mousse de carbone de densité  $0.087 \text{ g cm}^{-3}$ . La ligne droite est l'ajustement linéaire aux données expérimentales, et la pente de cette droite est  $\dot{m}_{H_2O}$ , requise pour la détermination de  $D_e$  avec l'équation {II-III/B.8}.

Les coefficients de diffusion équivalents calculés sont compris entre  $6.6 \times 10^{-6}$  et  $9.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et sont, comme prévu, plus faibles que le coefficient de diffusion de la phase homogène,  $D_{jk}$ , déterminé dans la section précédente. En utilisant alors l'équation {II-III/B.6}, les porosités de la Table 6 et les valeurs de  $D_e$ , la tortuosité de chaque échantillon peut être calculée. Les résultats sont présentés en Figure 109. La dispersion des résultats peut être attribuée aux petites hétérogénéités qui ne peuvent jamais être détectées sous la surface opaque des échantillons de mousse de carbone. Dans le domaine de densité étudié, la tortuosité varie de 3.2 à 4.1 et semble augmenter linéairement avec la densité apparente  $\rho$ , de telle manière qu'une régression linéaire peut être réalisée à partir des données de la Figure 109. Cette relation empirique s'exprime sous la forme de l'équation :

$$\tau = 2.9694 + 4.5095 \rho \quad \text{\{II-III/B.10\}}$$

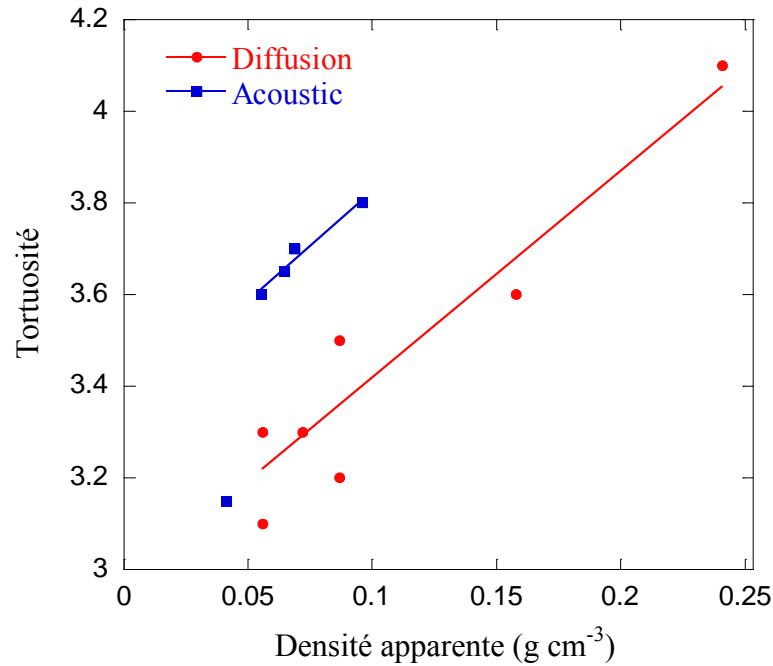


Figure 109 Tortuosités diffusionnelles des échantillons listés dans la Table 6, comparées avec les tortuosités acoustiques calculées à partir des travaux réalisés dans [40]. Les droites représentent les ajustements linéaires des données expérimentales.

### III/B.3.b. Comparaison avec les tortuosités acoustiques

Dans une publication antérieure [67], les propriétés acoustiques des mêmes mousses de carbone dérivées de tannin ont été étudiées avec un tube d'impédance à trois microphones dans le domaine de fréquences 50-4300 Hz. Les limites haute fréquence de la tortuosité,  $\alpha_\infty$ , avaient été calculées pour cinq mousses de différentes densités allant de 0.042 à 0.096 g cm<sup>-3</sup>, mais elles n'avaient alors pas été présentées dans cette publication. Elles ont été calculées à partir d'une méthode indirecte décrite dans [75] (discutée dans [60] et [76]), en utilisant l'équation :

$$\alpha_\infty = \frac{\Phi}{\rho_0} \left[ \text{Re}(\tilde{\rho}) - \sqrt{\text{Im}(\tilde{\rho})^2 - \frac{\sigma^2}{\omega^2}} \right] \quad \{\text{II-III/B.11}\}$$

où  $\text{Re}(\tilde{\rho})$  et  $\text{Im}(\tilde{\rho})$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la densité dynamique  $\tilde{\rho}$  du milieu poreux, et où  $\sigma$  est la résistivité à l'air, mesurée avec un résistivimètre à air. Les valeurs de tortuosité résultantes sont comparées avec celles obtenues par diffusion dans la Figure 109.

Bien que les valeurs déterminées par des mesures acoustiques ou de diffusion, soient légèrement différentes, les manières dont elles dépendent de la densité sont très similaires. En effet, si l'on omet le premier point, une droite peut être ajustée aux tortuosités acoustiques et la relation empirique suivante peut être déterminée :

$$\tau = 3.3453 + 4.7981 \rho \quad \{\text{II-III/B.12}\}$$

Les valeurs numériques des équations {II-III/B.10} et {II-III/B.12} sont en effet très similaires. La tortuosité acoustique de l'échantillon ayant la densité la plus faible (0.042 g cm<sup>-3</sup>) est

l'exception de l'équation {II-III/B.12}, mais elle s'ajuste par contre très bien aux valeurs déterminées par diffusion.

Il a été montré [77] que l'estimation de la tortuosité par celle de la densité dynamique équivalente devrait être préférablement réalisée à des valeurs élevées de la fréquence angulaire réduite  $\bar{\omega}$ , s'exprimant en fonction de la pulsation  $\omega$  et de la fréquence de transition visqueuse  $\omega_v$ , telle que :

$$\bar{\omega} = \frac{\omega}{\omega_v} = \frac{\omega \alpha_{\infty} \rho_0}{\Phi \sigma} > 1 \quad \{\text{II-III/B.13}\}$$

Pour un matériau possédant une haute résistivité d'environ 150 kPa s m<sup>-2</sup>, la fréquence réduite est plus faible que 1 dans le domaine de fréquences jusqu'à 4000 Hz, et la détermination de  $\alpha_{\infty}$  est alors la plupart du temps difficile. Dans ce cas, le fluide ne se comporte plus comme un fluide parfait, et des effets visqueux apparaissent le long des parois cellulaires. Une erreur systématique sur la tortuosité a été calculée égale à moins de 1.5% [76]. Dans la présente étude, les mousses ont des résistances à l'air qui sont supérieures et qui augmentent avec la densité depuis 700 jusqu'à 3500 kPa s m<sup>-2</sup> [67]. Comme la fréquence réduite diminue avec la densité, les effets visqueux deviennent plus importants et on peut s'attendre à ce que les valeurs de tortuosité divergent des valeurs géométriques. De plus, à 4300 Hz, l'épaisseur de la couche visqueuse  $\delta$ , qui s'exprime selon {II-III/B.14} est toujours importante :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho_0 \omega}} \quad \{\text{II-III/B.14}\}$$

où  $\eta = 1.84 \times 10^5$  Pa s est la viscosité dynamique de l'air à température ambiante. L'épaisseur de la couche visqueuse est ainsi de 34  $\mu\text{m}$ , ce qui est faible comparé à la taille de cellule mais pas du tout négligeable comparé aux rayons moyens des fenêtres, qui sont compris entre 40 et 25  $\mu\text{m}$  [78]. Ces effets visqueux peuvent être une raison de la différence observée entre les valeurs calculées par acoustique et celles mesurées par diffusion. De plus, l'échantillon possédant la plus faible densité (0.042 g cm<sup>-3</sup>) a un rayon de fenêtre moyen supérieur à  $\delta$  (Table 6). Par conséquent, sa tortuosité peut ne pas être affectée par ces effets visqueux (ou du moins de façon minimale), ce qui expliquerait sa bonne corrélation avec les valeurs déterminées par diffusion. Les tortuosités des échantillons de plus hautes densités auraient dû être déterminées à de plus hautes fréquences pour confirmer cette explication, mais cela n'a pas été possible avec l'équipement disponible.

Il est intéressant de noter que cette explication concorde avec la théorie de Johnson et al. [66]. En effet, comme abordé au paragraphe I-II/B. et expliqué en II-III/B.1., ces auteurs ont montré qu'en dehors de cette couche limite d'épaisseur  $\delta$ , le fluide se comporte comme un fluide parfait.  $\alpha_{\infty}$  est alors indépendante des propriétés du fluide et elle est équivalente à la tortuosité mesurée par la méthode électrique. Pour finir, l'analogie entre le transport électrique et la diffusion de gaz a été décrite dans [42], où la preuve a été donnée que, pour un milieu poreux inerte et un écoulement en régime permanent, les tortuosités résultantes sont équivalentes.

### III/B.3.c. Comparaison avec les résultats de tomographie

Les valeurs de tortuosités indiquées en Figure 109 semblent très élevées comparées à celles obtenues par microtomographie aux RX sur les mêmes matériaux [41]. Les tortuosités géométriques sont en effet comprises entre 1.35 et 1.20 pour des densités respectives de 0.062 à 0.107 g cm<sup>-3</sup>. Ces valeurs ne sont pas seulement deux à trois fois plus faibles que celles décrites précédemment, mais elles varient aussi d'une manière opposée avec la densité. Cette tendance est aussi en accord avec une autre observation provenant de cette étude tomographique : la distribution de tailles de cellules devient plus étroite quand la densité augmente [41].

La tortuosité, dans les problèmes de diffusion, est souvent définie pour un solide poreux modélisé comme un faisceau de capillaires parallèles et sinueux. Cependant, une meilleure description des mousses est un empilement compact de cellules sphériques [79], chacune d'elle étant perforée en moyenne par douze fenêtres. Dans ce cas, la présence des fenêtres de dimensions inférieures aux cellules limite la diffusion (et donc le flux d'air dans les mesures acoustiques), mais elle ne devrait pas augmenter la tortuosité géométrique. Comme discuté dans la partie II-III/B.1., la tortuosité géométrique ne devrait pas prendre en compte les constriction. En effet, il est aisément concevable que pour un tube, des constriction puissent être ajoutées sans aucunement changer la longueur du plus court chemin en son sein. Dans le cas d'une mousse, c'est la même chose : des fenêtres plus grandes ne vont pas forcément diminuer la longueur du plus court chemin pour traverser la mousse et ainsi diminuer la tortuosité géométrique. La diffusion est cependant très sensible à la section le long des chemins de diffusion. Et concernant l'acoustique, il a été montré qu'aux hautes fréquences, l'écoulement de fluide et le transport électrique sont similaires et sont notamment tous deux proportionnels à la section de propagation. Ceci peut expliquer les différences observées entre les valeurs de tortuosités déterminées par tomographie, diffusion et acoustique.

Il est connu que les mousses étudiées ici possèdent des distributions de tailles de cellules qui deviennent plus étroites quand la densité augmente [79], et donc leurs tortuosités géométriques diminuent. Cependant, il a aussi été montré que les diamètres des cellules et fenêtres diminuent quand la densité augmente [78], voir Table 6. Comme la diffusion et les flux d'air sont proportionnels à la section d'écoulement, il est attendu que les phénomènes de transport soient bien davantage influencés par une telle diminution de la taille des fenêtres que par le rétrécissement modéré de la distribution des tailles des cellules. Il paraît alors logique d'observer une augmentation de la tortuosité diffusionnelle quand la densité augmente.

Un autre paramètre est aussi utilisé en diffusion, la constrictivité  $\kappa$  [53,80], qui prend en compte le fait que la section du chemin de diffusion varie le long de sa longueur (aussi appelé *bottleneck effect*).  $\kappa$  est un paramètre adimensionnel dont les valeurs sont comprises entre 0 (par exemple pour des pores en bouteilles) et 1 (par exemple pour des pores cylindriques de rayon constant). Il est généralement proportionnel au rapport des diamètres



des pores sur celui des rétrécissements et il est implicitement inclus dans l'équation {II-III/B.4}, qui peut alors être reformulée en utilisant la tortuosité géométrique  $\tau_{geom}$  comme :

$$\frac{\Phi\kappa}{\tau_{geom}^2} = \frac{D_{jke}}{D_{jk}} \quad \{\text{II-III/B.15}\}$$

La constrictivité a été utilisée pour expliquer notamment la mesure de très hautes valeurs de tortuosité. Selon l'équation {II-III/B.15}, la tortuosité est un paramètre purement géométrique, tandis que la constrictivité peut dépendre du phénomène de transport considéré. Le concept de constrictivité a été introduit il y a longtemps, mais aucune définition géométrique précise n'existe et seules quelques expressions empiriques ont été suggérées [80]. Comme la détermination de la tortuosité est un sujet très intéressant en géologie, nombre de ces définitions empiriques de la constrictivité ont été développées pour modéliser la diffusion dans des roches poreuses. Ces dernières sont souvent approximées comme des empilements de sphères solides, ce qui n'est pas pertinent pour décrire les mousses. Cependant, des modèles simples comme des faisceaux de capillaires parallèles ont déjà montré leur pertinence pour de nombreuses applications et pour de multiples matériaux.

Dans [80], la modélisation de Peterson des constriction par des hyperboles de révolution a été utilisée, et il a été montré que l'utilisation de la courbe de Peterson permet de déterminer  $\kappa$  pour la plupart des milieux poreux, incluant des empilements de sphères aléatoires. Cette courbe permet l'estimation de  $\kappa$  à partir d'un facteur de constriction  $\beta_c$ , qui est le rapport de la plus grande section sur la plus petite. Dans le cas des mousses,  $\beta_c$  peut alors être calculé comme le rapport de l'aire de la section des cellules sur celle des fenêtres, et en considérant une section circulaire on obtient :

$$\beta_c = \left(\frac{D}{d_w}\right)^2 \quad \{\text{II-III/B.16}\}$$

où  $D$  et  $d_w$  sont respectivement les tailles moyennes de cellules et de fenêtres. A partir de cette méthode et en se basant sur les valeurs de la Table 6, les valeurs de  $\beta_c$  sont comprises entre 9 et 4 pour des densités respectives de 0.056 à 0.241 g cm<sup>-3</sup>. Pour de telles valeurs, la courbe de Peterson permet d'estimer la constrictivité entre 0.58 et 0.78. De plus, en combinant les équations {II-III/B.4} et {II-III/B.15}, on obtient :

$$\tau_{geom} = \sqrt{\kappa} \tau_{diff} \quad \{\text{II-III/B.17}\}$$

La tortuosité purement géométrique calculée à partir de l'équation {II-III/B.17} en utilisant les données susmentionnées est alors comprise entre 2.4 et 3.6 pour des densités respectives de 0.056 et 0.241 g cm<sup>-3</sup>. Ces valeurs ne correspondent pas à celles obtenues par tomographie et augmentent avec la densité, contrairement à ce qui a été trouvé en tomographie. Ce modèle utilisé pour des matériaux poreux granulaires ne semble donc pas approprié pour les mousses cellulaires.

Une autre méthode a donc été envisagée. La constrictivité a été calculée à partir de l'équation {II-III/B.17} en utilisant les données expérimentales de tortuosité mesurées par diffusion ( $\tau_{diff}$  de la présente étude) et par tomographie ( $\tau_{geom}$  de [41]). Les résultats sont tracés

sur la Figure 110 en fonction de la densité apparente des mousses de carbone. Il peut être observé que la constrictivité diminue quand la densité augmente, et une loi de puissance peut être ajustée aux valeurs calculées :

$$\kappa = 0.02 \rho^{-0.73} \quad \{\text{II-III/B.18}\}$$

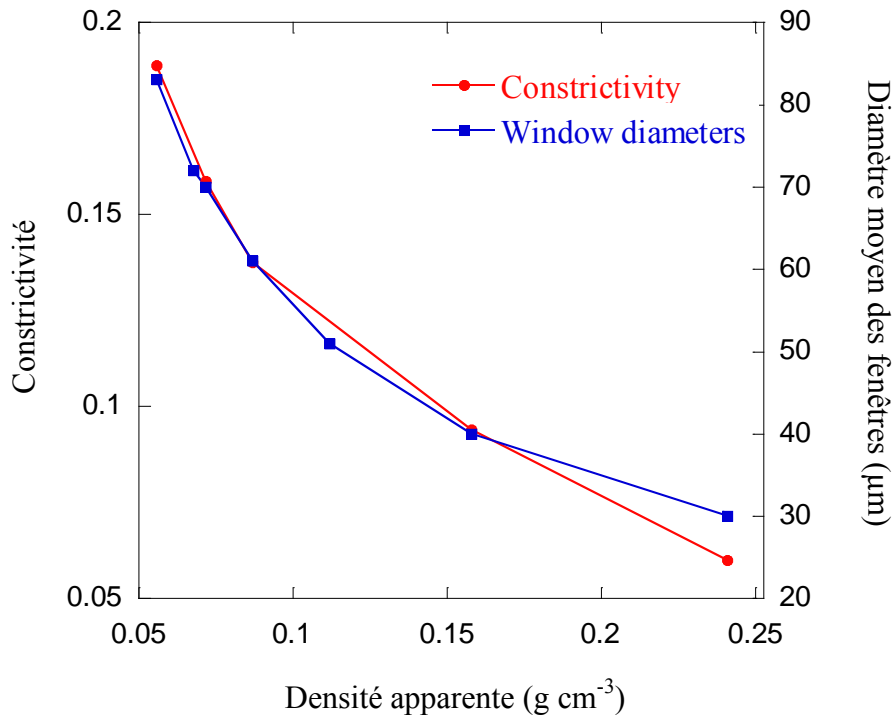


Figure 110 Constrictivité et diamètre moyen des fenêtres en fonction de la densité apparente.

D’après des travaux précédemment effectués sur les mêmes mousses de carbone, il a été trouvé expérimentalement que le diamètre moyen de fenêtre diminue avec la densité selon [78]:

$$d_w \propto \rho^{-0.7} \quad \{\text{II-III/B.19}\}$$

La constrictivité et le diamètre de fenêtre varient donc avec la densité d’une manière très similaire. Il est en effet évident que, pour des mousses où les tailles de cellules sont bien plus grandes que les tailles de fenêtres, ces dernières sont le facteur limitant la diffusion. Un modèle théorique de facteurs de forme a été développé dans d’autres travaux [81] pour prendre en compte la variation de section dans les matériaux poreux pour des mesures acoustiques. Il a été montré que la densité dynamique est plus sensible aux parties étroites des pores, ce qui va dans le sens d’une propagation d’ondes qui est principalement limitée par les dimensions des fenêtres.

La constrictivité est donc pertinente pour séparer la contribution de la tortuosité géométrique qui mesure de manière générale le désordre du matériau, de celle des constrictions qui affectent les phénomènes de transport. Il est aussi notable que les mousses cellulaires étudiées ici présentent des tortuosités bien plus grandes que celles trouvées pour des mousses de carbone vitreux réticulées (CVR), et ce quelle que soit les méthodes de

mesure utilisées (voir ci-dessous). Les mousses CVR sont en effet constituées de brins, sans aucune paroi cellulaire ou constriction déviant les trajets au sein de la structure poreuse.

### III/B.3.d. Comparaison avec d'autres résultats publiés

Comme il a été expliqué dans la partie II-III/B.1., il y a très peu d'études traitant de la tortuosité de carbones poreux. Les plus hautes valeurs de tortuosité, mesurées par diffusion d'éther sous forme gazeuse, ont été publiées par Biloé et Mauran dans le cas de graphite naturel exfolié recomprimé (*compressed exfoliated natural graphite* : CENG). Ces matériaux deviennent très anisotropes quand le taux de compression et donc la densité augmentent. Différentes valeurs de tortuosité ont alors été déterminées selon l'axe parallèle à la compression (de 2.7 à 12, selon la densité) et perpendiculaire à celui-ci (de 2.6 à 8, selon la densité) [55,57]. Des CENG de faibles densités sont parfois appelés mousses de graphites [82] et présentent des densités similaires aux mousses étudiées ici si le taux de compression est modéré. Leurs structures expliquent aisément ces hautes valeurs de tortuosité, ainsi que le fait que ces dernières soient plus élevées dans le sens de la compression.

Il a été montré que des charbons actifs présentent de plus faibles tortuosités, 1.14 – 2.56, lorsqu'ils sont mesurés par diffusion [83]. Et comme il était prévisible, les mousses CVR sont les matériaux carbonés possédant les plus faibles valeurs de tortuosité, 1.02 [69] ou 1.12 – 1.18 lorsque mesurées avec une méthode acoustique. De nombreuses mousses polymères, métalliques ou céramiques présentent aussi des tortuosités variant entre 1.00 et 2.5, lorsqu'elles sont déterminées par des méthodes acoustiques ou tomographiques [17,61,70,71,84-87]. Finalement, l'impact de la méthode de mesure avait déjà été remarqué auparavant : des membranes de cellules d'électrolyse possèdent ainsi des tortuosités de 1.62 mesurées par tomographie, mais de 2.0 à 5.6 lorsque mesurées par une méthode électrique [53]. Tous ces résultats soutiennent alors la vraisemblance de ce qui a été observé et discuté pour les mousses de carbones cellulaires présentées ici.

### III/B.3.e. Calculs basés sur les tortuosités mesurées

Dans cette dernière sous-section, la pertinence des tortuosités diffusionnelles mesurées précédemment a été une fois de plus éprouvée en recalculant les perméabilités des mousses de carbone à partir de ces valeurs. Les perméabilités des mêmes matériaux ont en effet été mesurées dans une précédente étude [88], mais jusqu'à maintenant aucune relation quantitative avec la structure poreuse des mousses n'avait été établie. Plusieurs modèles de pores ont été proposés [45] et suggèrent des estimations précises des paramètres  $a$  et  $L_0$  de l'équation {II-III/B.1}. Ces modèles considèrent des géométries de pores variées, et parmi eux il en existe un qui semble particulièrement pertinent pour l'étude des mousses car il considère des pores de longueur constante mais présentant une large distribution de diamètres dont la valeur moyenne est connue. Les images MEB des mousses de carbones étudiées ici suggèrent en effet que la longueur des connections entre les cellules est très courte et elle peut alors être considérée comme constante pour toutes les fenêtres, tandis que de nombreux diamètres de fenêtres différents peuvent être observés. Il est aussi notable que

les valeurs présentées dans la Table 6 sont seulement des moyennes. D’après ce modèle la perméabilité peut donc s’exprimer selon [89]:

$$k_0 \approx 1.14 \times 10^{-2} \frac{d_w^2}{F} \quad \{\text{II-III/B.20}\}$$

La perméabilité peut donc être calculée en se basant sur les valeurs de  $d_w$  présentées dans la Table 6 et à partir des valeurs de  $F$  calculées à l’aide de l’équation {II-III/B.3}. La comparaison entre les perméabilités mesurées et calculées est présentée sur la Figure 111. Si l’on tient compte de la grande dispersion des valeurs mesurées dans [88], un bon accord relatif peut alors être observé.

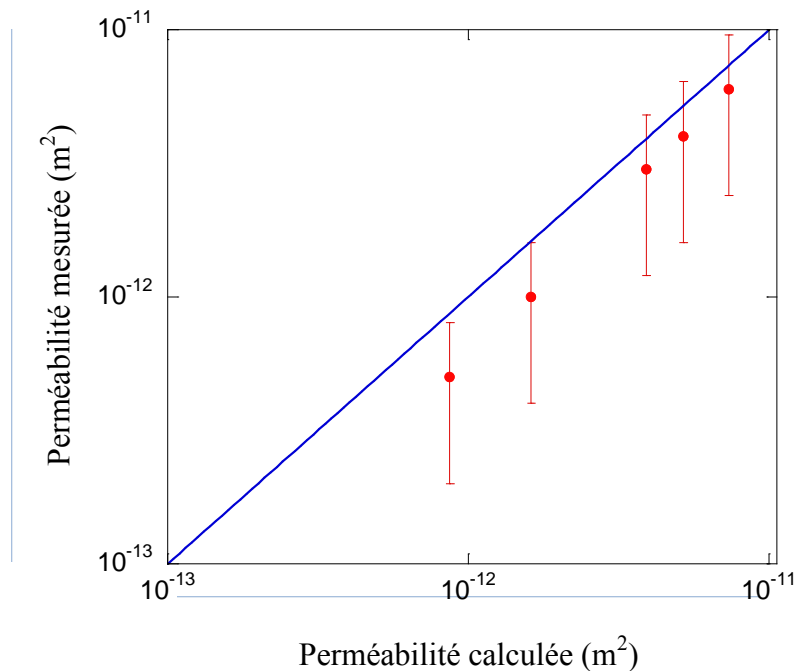


Figure 111 Perméabilités mesurées en fonction des perméabilités calculées. La ligne est seulement la diagonale de la figure.

### III/B.4. Conclusion des travaux sur la tortuosité

Les tortuosités des mousses de carbone dérivées de tannin (préparées à partir de la formulation standard selon la méthode décrite dans [4]), possédant différentes densités et tailles de pores, ont été expérimentalement déterminées par une simple mesure de diffusion d’eau à travers des échantillons de mousses. Les valeurs correspondantes ont été comparées avec celles déterminées par des mesures acoustiques avec un tube d’impédance à trois microphones jusqu’à 4300 Hz, et avec d’autres provenant d’une précédente caractérisation tomographique.

La tortuosité diffusionnelle présente une augmentation linéaire avec la densité apparente des mousses de 3.1 à 4.1 pour des densités de 0.056 à 0.241 g cm<sup>-3</sup>, respectivement. Les valeurs déterminées par acoustique présentent une tendance similaire mais des résultats légèrement supérieurs. Cette légère différence a été expliquée par la présence d’effets

visqueux importants aux fréquences étudiées, provoquant une détermination imprécise de la tortuosité à travers le modèle JKS et la méthode inverse.

Les tortuosités géométriques, obtenues par reconstruction 3D du même type de mousses en utilisant la microtomographie aux RX, ont été considérées comme les seules représentations du désordre structural vrai des mousses. Les valeurs correspondantes présentent une tendance opposée avec la densité et sont plus faibles que celles déterminées par diffusion et acoustique. Un autre paramètre utilisé pour caractériser les matériaux poreux, la constrictivité, a alors été introduit. Il permet de séparer les effets dus aux fenêtres, qui limitent les phénomènes de transport, du désordre purement géométrique. Il a alors été montré que la constrictivité est remarquablement bien corrélée au diamètre moyen des fenêtres.

La détermination de la tortuosité par la méthode acoustique utilisée ici ne semble pas être la plus pertinente pour ces mousses, car soit ces mesures devraient être effectuées à de plus hautes fréquences pour minimiser les effets visqueux, soit un autre modèle plus complexe devrait être utilisé. Au contraire, des valeurs de tortuosités pertinentes ont été déterminées par diffusion de gaz mais elles prennent en compte à la fois le désordre et la constrictivité. La perméabilité a pu être déterminée à partir de ces valeurs de tortuosité diffusionnelle et d'un modèle de pores approprié aux mousses cellulaires. Ces perméabilités calculées sont en bonne corrélation avec les valeurs mesurées dans des travaux antérieurs.



### III/C. Analyse du carbone

#### III/C.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique de caractérisation permettant de quantifier les teneurs des principaux éléments chimiques constituant un matériau. C'est une caractérisation relativement rapide qui permet d'obtenir des informations précises sur la composition. Même si cela ne permet pas de connaître la texture du matériau (par exemple amorphe ou cristalline, ...), c'est une première approche très intéressante qui permet de connaître notamment la teneur en carbone et le pourcentage en hétéroatomes. De fortes teneurs en carbone, supérieures à 99%, sont généralement recherchées pour les mousses de carbone pour permettre une plus grande stabilité (thermique et chimique) de la structure, mais des hétéroatomes tels que l'azote peuvent par exemple être utiles dans le cas d'applications électrochimiques.

Toutes les mousses étudiées ici ont été réalisées avec des formulations relativement proches, et elles ont été carbonisées dans des conditions similaires pour obtenir des carbones aussi identiques que possible. Comme il est prévu d'analyser les différentes propriétés physiques en fonction de la seule structure cellulaire des mousses, il est bon de vérifier que leur carbone constitutif est bien de même nature. Pour cela, deux à trois échantillons de différentes formulations (les plus différentes possibles) ont été analysés : STD, STD(STA) (échantillon pyrolysé dans la thermobalance, revoir Figure 82), PEG, TRITON, PMDI, T1, T3, SF, PPPT, RT, TRF, et TAF.

Ces analyses ont été effectuées dans un analyseur élémentaire Vario EL Cube (Elementar) en deux étapes. Tout d'abord les teneurs en C, H, N et S ont été mesurées en provoquant la combustion des échantillons dans un tube en quartz à 1150°C sous hélium et oxygène en excès. Les échantillons ont donc été intégralement transformés en gaz CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>. En passant sur une colonne de cuivre, les NO<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub> ont été réduits en N<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, respectivement. Les quatre gaz ont ensuite été séparés sur une colonne chromatographique et quantifiés à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>, et avec un détecteur infrarouge pour SO<sub>2</sub>. Le taux d'oxygène a été déduit par différence.

Les taux de C, H, N, S mesurés, et de O estimé par différence, sont rassemblés en Table 3. Il est tout d'abord important de constater que l'ensemble des mousses de carbone possèdent des teneurs en carbone comprises entre 89% et 94%, soit en moyenne  $91.5 \pm 2.5\%$ . Cette incertitude est typique dans ce genre d'analyse, et semble indiquer que les différences sont peu significatives. Il est par ailleurs pertinent de parler de « mousses de carbone » avec de tels taux. Les différences observées entre échantillons pour l'hydrogène et le soufre ne sont pas significatives non plus, mais on peut observer des teneurs en azote légèrement supérieures pour les mousses PMDI, PPPT, TRF et TAF. Ces différences s'expliquent aisément par la présence d'isocyanates de type pMDI dans les formulations PMDI et PPPT. Pour les mousses TRF et TAF, cela s'explique par les résidus de carbonisation des mousses PU sacrificielles utilisées. A part pour ces mousses réticulées qui possèdent des taux d'azote non négligeables, toutes les autres mousses de carbone sont essentiellement constituées de C, H et O. Les taux d'oxygène ont des valeurs comprises entre 2.8 et 9%.

Concernant les mousses STD, il est notable que la mousse organique présente une teneur en carbone qui est déjà très élevée (environ 60%), et que les teneurs en H, S et O diminuent fortement après pyrolyse. Pour la mousse STD(STA) carbonisée dans la thermobalance, où une grande pureté du gaz et une carbonisation plus longue (longues isothermes à 900°C) ont été utilisées, les teneurs en C et O sont légèrement différentes mais cela peut être dû seulement à des oxydations de surface ou des teneurs en eau différentes pour les échantillons utilisés. La teneur en soufre est plus faible pour cet échantillon que celle de l'échantillon carbonisé normalement. La vitesse de chauffe plus élevée dans la thermobalance (10°C min<sup>-1</sup> au lieu de 1°C min<sup>-1</sup>) peut être à l'origine d'une teneur en carbone moins élevée, mais il n'est cependant pas possible de conclure si cela est dû ou non aux différences de paramètres de carbonisation. Des tests plus précis pourraient être ainsi réalisés pour observer la composition chimique de mousses carbonisées dans différentes conditions (atmosphères, vitesses de chauffe, température finale, dimension des blocs carbonisés, ...).

Formulation	N%	C%	H%	S%	O% (estimé)
<b>STD ORGA</b>	0.2	59.8	4.7	2.8	32.5
<b>STD</b>	0.7	90.5	0.7	1.2	6.9
<b>STD(STA)</b>	0.8	88.9	1.3	0.2	8.9
<b>PEG</b>	0.6	93.7	0.6	0.4	4.7
<b>TRITON</b>	0.7	93.2	0.6	0.5	5.0
<b>PMDI</b>	1.3	92.2	0.7	1.0	4.7
<b>T1</b>	0.4	91.6	0.6	0.4	6.9
<b>T3</b>	0.5	89.5	0.7	0.2	9.0
<b>SF</b>	0.7	90.9	1.2	0.9	6.4
<b>PPPT</b>	1.1	92.5	1.5	0.7	4.2
<b>RT</b>	0.7	88.8	1.2	1.1	8.2
<b>TRF</b>	3.9	89.4	1.3	0.1	5.2
<b>TAF</b>	3.2	92.1	1.7	0.2	2.8

Table 7 Teneurs (% massiques) en C, H, N, S et O des mousses de carbone et d'une mousse STD organique. La mousse STD(STA) a été carbonisée en thermobalance (voir Figure 82).

### III/C.2. Etude de la densité du carbone

La densité du carbone constitutif des mousses est une donnée très importante pour pouvoir calculer précisément la densité relative des mousses, cette dernière servant de référence pour de nombreuses comparaisons dans cette thèse. D'après les résultats de l'analyse élémentaire précédemment effectuée, les compositions chimiques des différents carbones sont relativement similaires et des densités relativement proches sont donc attendues. Comme indiqué à la partie I-I/B.2.C., une densité squelettique de 1.98 g cm<sup>-3</sup> avait été initialement déterminée pour des mousses de carbone dérivées de tannin de formulation standard [4,79]. Une valeur plus élevée de 2.03 g cm<sup>-3</sup> [2] a été trouvée pour des mousses dérivées de tannin où du pMDI a été utilisé, mais cette différence n'est *a priori* pas significative car un grand écart type de +/- 0.11 g cm<sup>-3</sup> avait été trouvé. Cette valeur de 1.98 g cm<sup>-3</sup> semble être appropriée pour un grand nombre de mousses de carbone dérivée de tannin

comme le confirme la valeur de  $1.98 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$  qui a été déterminée pour des « meringues de carbone », elles aussi dérivées d'une formulation voisine à base de tannin [36].

Cette valeur est relativement élevée comparée aux densités squelettiques des mousses commerciales :  $1.538 \text{ g cm}^{-3}$  pour les RVC Ultramet [90], ou encore des carbones vitreux :  $1.51 \text{ g cm}^{-3}$  pour Tokai Carbon [91] et  $1.42$  à  $1.54 \text{ g cm}^{-3}$  pour HTW [92] selon la température finale de carbonisation (respectivement  $3000$  et  $1000^\circ\text{C}$ ). Cette différence peut être tout d'abord expliquée par la grande pureté du carbone revendiquée par ces producteurs, toujours bien supérieure à 99%. Les températures finales de carbonisation des mousses dérivées de tannin sont en-deçà de celles de ces mousses commerciales, ce qui peut expliquer la présence d'une proportion relativement importante en hétéroatomes plus lourds que le carbone et une organisation spatiale du carbone différente. De plus, les procédés industriels sont très contrôlés et permettent d'obtenir une plus grande pureté notamment en termes de taux d'éléments métalliques, métaux qui sont notamment en grande partie éliminés par la pyrolyse à  $3000^\circ\text{C}$ . Au contraire, les tannins sont des substances naturelles qui contiennent des impuretés inorganiques, déjà mises en évidence par de nombreux pics très fins sur le diffractogramme d'une mousse de carbone standard [79]. Enfin, la vitesse de montée en température, inconnue pour les mousses RVC et pour le carbone vitreux industriel, a une très grande influence sur la densité du carbone final, pouvant donner des densités squelettiques aussi basses que  $1.06$ - $1.27 \text{ g cm}^{-3}$  pour du carbone vitreux chauffé à  $3000^\circ\text{C}$  [93].

Les densités squelettiques d'une mousse de type STD et d'une autre de type PEG, possédant le taux de carbone le plus différent de celui de la STD, ont alors été déterminées à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique Accupyc 1340 (Micromeritics). Les échantillons ont été broyés en poudre fine pour pouvoir introduire de plus grandes quantités de solide dans la cellule de mesure, accélérer les équilibres des paliers de pression, et surtout éliminer autant que possible la contribution d'une éventuelle porosité fermée. Ces poudres ont aussi été préalablement séchées une nuit à  $120^\circ\text{C}$  sous vide pour éviter toute influence de l'humidité sur les résultats. Enfin, les mesures ont été réalisées à  $30^\circ\text{C}$  pour limiter les phénomènes d'adsorption d'hélium. La mousse STD a tout d'abord été analysée en utilisant une faible masse de  $0.667 \text{ g}$  et une densité de  $2.007 \text{ g cm}^{-3}$  a été trouvée. Mais l'augmentation de la masse à  $0.795 \text{ g}$ , puis  $2.297 \text{ g}$  (masse maximale de cette mousse pouvant être testée dans cette machine) a diminué la densité résultante à  $2.000 \text{ g cm}^{-3}$  et  $1.976 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivement. Il est alors vraisemblable que l'augmentation de la quantité d'échantillon augmente la précision de la mesure et que cette valeur de  $1.976 \text{ g cm}^{-3}$ , similaire à celles reportées précédemment, est correcte. Trois échantillons de mousses PEG ont aussi été analysés et la densité squelettique résultante est alors de  $1.976 \pm 0.007 \text{ g cm}^{-3}$  pour ce type de mousse. Comme la composition chimique de cette formulation est l'une des plus différentes de la STD et que la valeur de  $1.98 \text{ g cm}^{-3}$  a aussi été trouvée pour d'autres types de mousses de carbone dérivées de tannin, il a été décidé d'utiliser la valeur  $1.98 \text{ g cm}^{-3}$  pour l'ensemble des mousses de carbone produites ici.

### III/C.3. Caractérisation Raman des mousses carbonisés à 900°C

Quelques mousses carbonisées à 900°C ont été analysées par spectroscopie Raman avec un spectromètre Horiba XploRa, sans préparation particulière des échantillons. Les spectres ont été obtenus au travers d'un microscope de grossissement  $\times 100$ . Le signal issu de la diffusion Raman a été dispersé par un réseau de diffraction holographique de 1200 traits par mm et détecté par un capteur CCD. Un laser de longueur d'onde 532 nm, filtré à 10% de sa puissance nominale, a été utilisé. Il a été vérifié que la puissance incidente correspondante, d'environ 1.8 mW, était suffisamment basse pour éviter toute surchauffe et/ou dégradation des échantillons. Pour chaque mousse, deux spectres ont été accumulés de 800 à 2200  $\text{cm}^{-1}$  pendant une durée d'intégration de 120 s chacun. Aucune différence notable n'a été observée à chaque fois que des spectres ont été obtenus en différentes zones du même échantillon. Au final, pour chaque type de mousse, seul un spectre a été analysé en détail et a été ajusté en utilisant cinq fonctions de Voigt (produits de convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne) pour les bandes D4, D1, D3, G et D2 apparaissant à des nombres d'onde croissant (voir par exemple [94]). La Figure 46 montre ainsi l'exemple de la mousse STD.

Par ailleurs, trois carbones correspondant aux mousses dérivées de tannin dont les formulations sont les plus différentes ont été analysés : STD, PEG, T3P, avec en plus la mousse STD carbonisée dans la thermobalance (STA) selon la méthode exposée à la partie II/A.2 (revoir Figure 82). Les spectres des carbones STD, PEG et T3P sont très similaires, comme le montre la Figure 47, à la fois sur le 1<sup>er</sup> et sur le 2<sup>nd</sup> ordre. De plus, les ajustements donnent des rapports d'intensités  $I_D/I_G$  proches de 2, très exactement 2.075, 1.946 et 1.966, respectivement. Les très faibles différences observées ne sont probablement pas significatives et on peut alors considérer que la nanotexture de ces carbones est identique. Il est ainsi cohérent dans cette thèse de considérer que les différences de propriétés physiques des mousses, détaillées dans le chapitre suivant, sont à imputer uniquement aux variations de la structure poreuse. La mousse STD carbonisée dans la thermobalance présente cependant un rapport  $I_D/I_G$  inférieur aux valeurs précédentes, car égal à 1.265. Cette disparité ne peut pas être attribuée à une différence de température de pyrolyse vu la précision de la thermobalance. De plus amples travaux sont nécessaires pour conclure, mais il est probable que la vitesse de chauffe largement plus rapide ( $10^\circ\text{C min}^{-1}$  au lieu de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  dans les fours tubulaires) ait une influence importante sur la réorganisation du matériau et ce malgré le long séjour à 900°C.

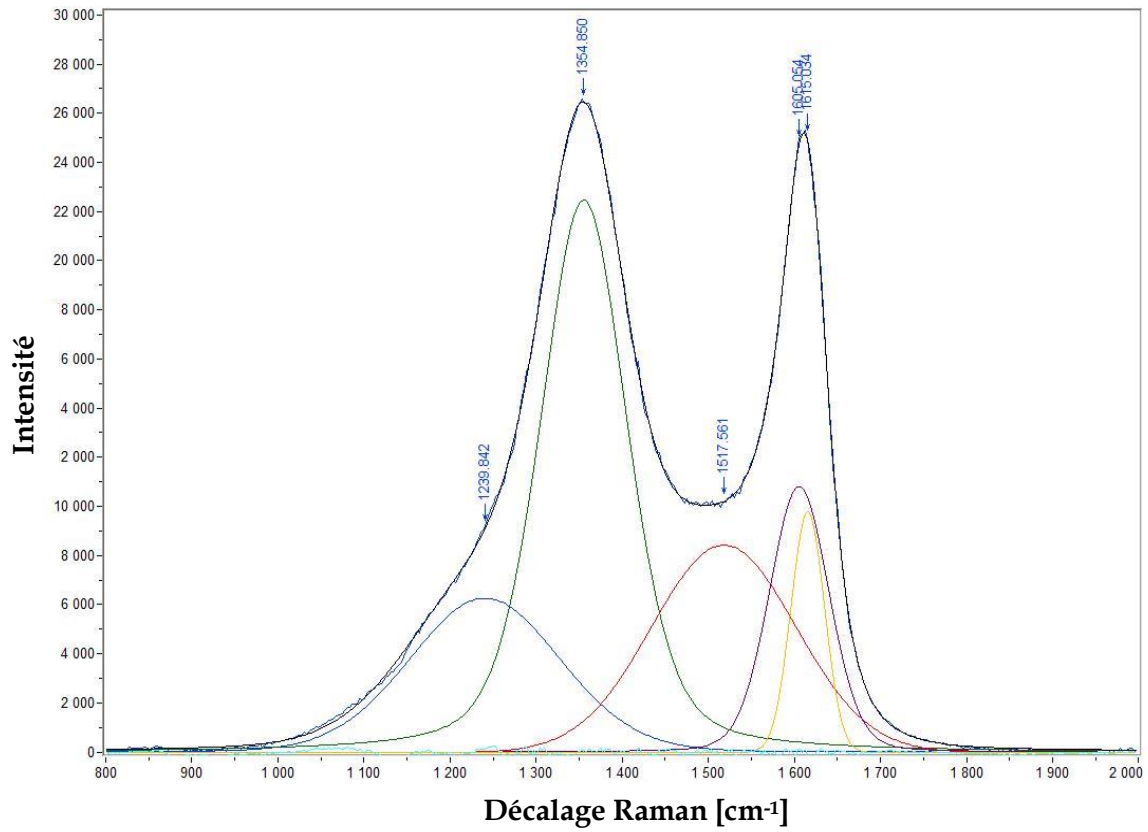


Figure 112 Spectre Raman du 1<sup>er</sup> ordre de la mousse STD, et déconvolution en ses bandes D4, D1, D3, G et D2 apparaissant à des nombres d'onde croissants.

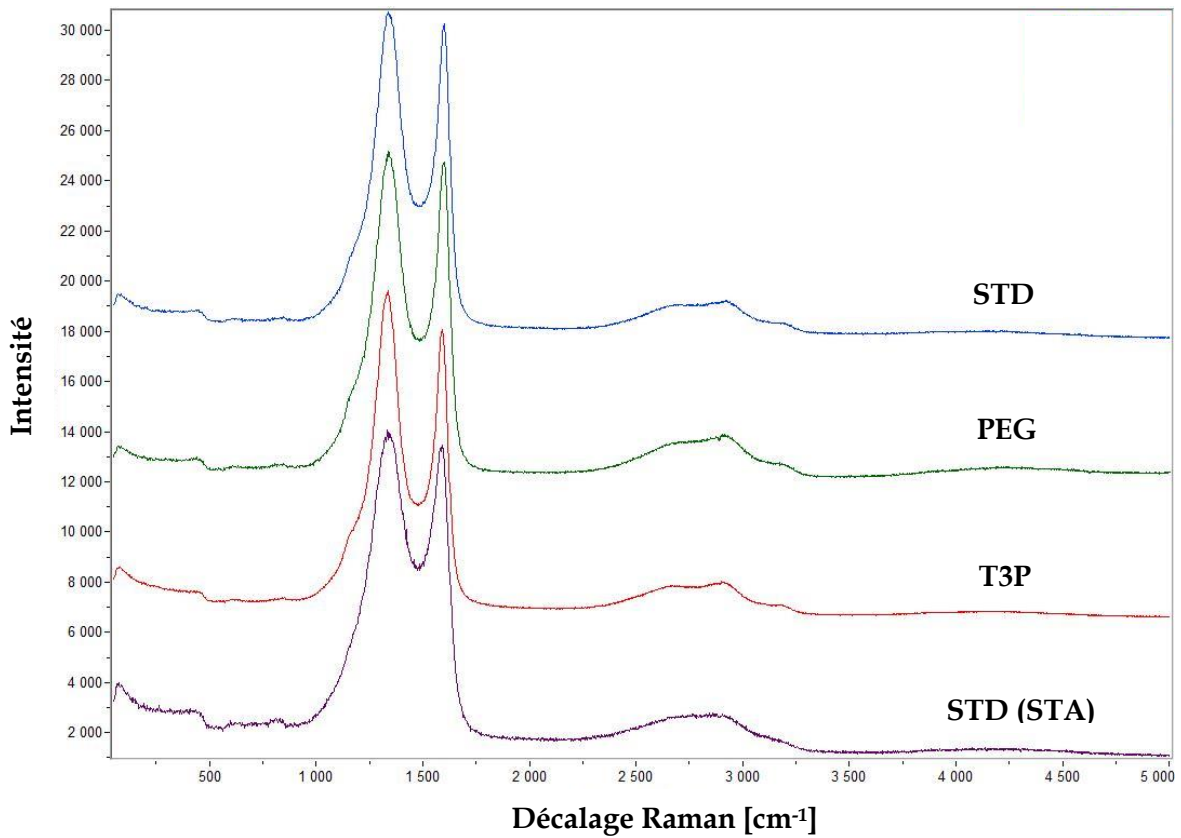


Figure 113 Spectres Raman complets des mousses STD, PEG, T3P carbonisées à 900°C. Le spectre de la mousse STD(STA) carbonisée dans la thermobalance est aussi indiqué.

## IV/ CONCLUSIONS SUR LA PREPARATION ET LA CARACTERISATION DES MOUSSES

Un grand nombre de mousses de carbone de structures variées ont été réalisées, dont des mousses dérivées de tannin d'une part, et des mousses réticulées obtenues par répliques de mousses polyuréthanes commerciales d'autre part.

Concernant les mousses dérivées de tannins, 14 types différents de formulations avec la possibilité de changer plus ou moins la densité et la taille de cellules à l'aide de la variation de la quantité d'agent moussant ont été obtenus. Chaque mousse a été produite sous la forme d'un grand bloc relativement homogène permettant la découpe de tous les échantillons nécessaires aux tests, et donc sans avoir à la répéter. Cette technique a été utilisée pour limiter les possibles changements de structures liés à la difficulté d'avoir une répétabilité parfaite. Une méthodologie permettant une répétition relativement bonne a cependant été développée pour qu'un autre opérateur soit capable de reproduire ces mousses. Toutes les mousses obtenues sont cellulaires, hormis la RT qui se distingue par l'absence de parois cellulaire et dont la structure est donc dite réticulée.

Les mousses réticulées dérivées de mousses polyuréthanes sacrificielles ont été obtenues à partir de deux techniques différentes : imprégnation du *template* par de l'alcool furfurylique suivie de sa polymérisation en milieu acide, et imprégnation hydrothermale de résine résorcinol-formaldéhyde. Les mousses de carbone sont alors obtenues par pyrolyse de ces mousses imprégnées dans les mêmes conditions que les mousses dérivées de tannin. Il est plus facile d'obtenir des mousses à partir de l'imprégnation de résine résorcinol-formaldéhyde (TRF) qu'à partir d'alcool furfurylique (TAF) ; cette première technique a donc été privilégiée pour l'ensemble des caractérisations.

La morphologie des mousses a été caractérisée à travers la densité (apparente ou relative) et la taille de cellules. La taille de fenêtré est complexe à mesurer et elle n'a donc pas été analysée ici, mais quelques mesures seront cependant présentées en lien avec les mesures de résistivités effectuées au chp III-II/C.1. La taille moyenne de cellules a été mesurée tout d'abord pour l'ensemble des mousses à partir d'images prises au microscope électronique à balayage (MEB). Une méthode basée sur le comptage des cellules le long de lignes de longueurs connues et sur l'utilisation de relations provenant de la stéréologie a été utilisée.

Pour obtenir de plus amples informations, une longue étude par microtomographie aux RX a été réalisée avec une résolution de 5  $\mu\text{m}$ . L'analyse des images 3D a été effectuée à l'aide du logiciel Imorph après une analyse de l'influence des divers paramètres ajustables. Il s'est avéré que cette résolution de 5  $\mu\text{m}$  est trop faible pour permettre une visualisation assez détaillée des mousses, car la plupart des parois cellulaires n'apparaissent pas. Pour cette raison, seule l'étude de la porosité et des cellules a été réalisée. Les porosités totales, les distributions de tailles de cellules pondérées en nombre et en volume, les dispersions de ces distributions, ainsi que les sphéricités de ces cellules, ont été comparées pour un grand nombre de mousses. Il a été montré que les distributions suivent des lois de type log-normal, et la pertinence d'un tel choix a été justifiée. Il est aussi apparu que les distributions



pondérées en volume sont celles représentant le mieux les structures, et que les diamètres moyens des cellules correspondent relativement bien aux valeurs déterminées par l'analyse MEB. Cette étude tomographique a alors permis de valider la technique, relativement simpliste mais dont l'utilisation est répandue, du calcul de la taille moyenne de cellules à partir des images MEB et à travers des relations stéréologiques.

Une étude a été consacrée au paramètre décrivant le désordre des mousses : la tortuosité. La tortuosité a été mesurée par diffusion d'eau pour quelques mousses de carbone dérivées de tannins de type standard produites selon la méthode décrite dans [4]. Ces mesures n'ont cependant pas été répétées à l'ensemble des mousses réalisées dans cette thèse à cause du temps important nécessaire à la mesure de ces nombreux échantillons. Les valeurs trouvées ont alors été comparées à celles déterminées, pour des mousses similaires, par une méthode acoustique dans [40](valeurs non publiées) et par microtomographie aux RX dans [41]. Il a alors été proposé de séparer la tortuosité géométrique représentant uniquement le désordre au sein de la structure des effets de constriction qui ont une importance majeure dans les phénomènes de transport, en introduisant un paramètre : la constrictivité. Cette constrictivité représente alors l'influence des constriction présentes au sein du matériau sur les phénomènes de transport, sa valeur pouvant légèrement différer selon la nature des phénomènes. Le modèle proposé a alors permis de calculer la perméabilité de ces mousses, dont les valeurs sont en relativement bonne adéquation avec celles mesurées dans une étude antérieure.

Les différents carbones obtenus ont été étudiés par analyse élémentaire (composition chimique), pycnométrie à l'hélium (densité squelettique) et spectroscopie Raman. Il a été montré que la teneur en carbone de ces mousses est relativement élevée et comprise entre 89 et 94%. Ces teneurs sont plus faibles que celles des mousses de carbone commerciales (supérieures à 99%) car les mousses contiennent de faibles quantités d'hétéroatomes, majoritairement de l'oxygène et un peu d'azote (maximum 1.4% pour les mousses dérivées de tannins et 3.9% pour les TRF). Pour les caractérisations effectuées dans cette thèse, on peut alors considérer que ces carbones possèdent des compositions chimiques quasiment identiques, et que les différences de propriétés mesurées par la suite ne sont attribuables qu'aux différences de structures poreuses. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les densités squelettiques mesurées au pycnomètre à hélium sont toutes approximativement égales à  $1.98 \text{ g cm}^{-3}$  et que les spectres Raman sont très similaires. Il est alors important de conclure que toutes les mousses de carbone peuvent être comparées en termes de densité apparente, et que l'utilisation de la densité relative n'est pas nécessaire.

## Bibliographie

- [1] X. Li, A. Pizzi, C. Lacoste, V. Fierro, A. Celzard, Physical properties of tannin/furanic resin foamed with different blowing agents, *BioResources*. 8 (2013) 743–752.
- [2] X. Li, M.C. Basso, F.L. Braghiroli, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*. 50 (2012) 2026–2036. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.004.
- [3] C. Lacoste, M.C. Basso, A. Pizzi, M.-P. Laborie, A. Celzard, V. Fierro, Pine tannin-based rigid foams: Mechanical and thermal properties, *Ind. Crops Prod.* 43 (2013) 245–250. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.039.
- [4] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 175–182. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.062.
- [5] M.C. Basso, A. Pizzi, A. Celzard, Influence of formulation on the dynamics of preparation of tannin-based foams, *Ind. Crops Prod.* 51 (2013) 396–400. doi:10.1016/j.indcrop.2013.09.013.
- [6] X. Li, M. Basso, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Chemical Modification of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes, *Maderas Cienc. Technol.* (2012) 0–0. doi:10.4067/S0718-221X2012005000001.
- [7] M.C. Basso, S. Giovando, A. Pizzi, A. Celzard, V. Fierro, Tannin/furanic foams without blowing agents and formaldehyde, *Ind. Crops Prod.* 49 (2013) 17–22. doi:10.1016/j.indcrop.2013.04.043.
- [8] S. Puricelli, Elaboration, caractérisation et études des propriétés catalytiques de matériaux carbonés poreux et fonctionnalisés par du molybdène, Université Poincaré Nancy I, 2001.
- [9] L. Liu, F.-Y. Wang, G.-S. Shao, Z.-Y. Yuan, A low-temperature autoclaving route to synthesize monolithic carbon materials with an ordered mesostructure, *Carbon*. 48 (2010) 2089–2099. doi:10.1016/j.carbon.2010.02.022.
- [10] A. Szczyrek, A. Ortona, L. Ferrari, E. Rezaei, G. Medjahdi, V. Fierro, et al., Carbon periodic cellular architectures, *Carbon*. 88 (2015) 70–85. doi:10.1016/j.carbon.2015.02.069.
- [11] E.E. Underwood, *Quantitative stereology*, Addison-Wesley Pub. Co., 1970.
- [12] E.E. Underwood, *Stereology, or the quantitative evaluation of microstructures*, *J. Microsc.* 89 (1969) 161–180.
- [13] E. Maire, X-Ray Tomography Applied to the Characterization of Highly Porous Materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol 42. 42 (2012) 163–178. doi:10.1146/annurev-matsci-070511-155106.
- [14] S. Youssef, Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides, These Dr. Inst. Natl. Sci. Appliquées Lyon. (2004). <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2004ISAL0079/these.pdf>.
- [15] E. Maire, J.-Y. Buffiere, L. Salvo, J.J. Blandin, W. Ludwig, J.M. Letang, On the application of X-ray microtomography in the field of materials science, *Adv. Eng. Mater.* 3 (2001) 539–546.
- [16] E. Maire, P. Colombo, J. Adrien, L. Babout, L. Biasetto, Characterization of the morphology of cellular ceramics by 3D image processing of X-ray tomography, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1973–1981. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.097.

- [17] M. Loretz, *Caractérisation des propriétés thermiques de mousses céramiques et métalliques à partir d'analyses tomographiques aux rayons X*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008.
- [18] A.M. Trater, S. Alavi, S.S.H. Rizvi, Use of non-invasive X-ray microtomography for characterizing microstructure of extruded biopolymer foams, *Food Res. Int.* 38 (2005) 709-719. doi:10.1016/j.foodres.2005.01.006.
- [19] S. Youssef, *Etude par tomographie X et modélisation par éléments finis du comportement mécanique des mousses solides*, INSA Lyon, 2004.
- [20] V. Canseco, Y. Anguy, J.J. Roa, E. Palomo, Structural and mechanical characterization of graphite foam/phase change material composites, *Carbon.* 74 (2014) 266-281. doi:10.1016/j.carbon.2014.03.031.
- [21] <http://imorph.fr>.
- [22] E. Brun, *De l'imagerie 3D des structures à l'étude des mécanismes de transport en milieux cellulaires*, Université d'Aix-Marseille, 2009.
- [23] E. Brun, J. Vicente, F. Topin, R. Occelli, others, From 3D imaging of structures to diffusive properties of anisotropic cellular materials, *Proc CMDS11.* (2008) 121-127.
- [24] E. Brun, J. Vicente, F. Topin, R. Occelli, Geometrical measurement of real foams from 3D images, in: *MetFoam 2007 Porous Met. Met. Foams Proc. Fifth Int. Conf. Porous Met. Met. Foams Sept. 5-7 2007 Montr. Can.*, DEStech Publications, Inc, 2008: p. 425.
- [25] J. Vicente, F. Topin, J. Daurelle, others, Open celled material structural properties measurement: from morphology to transport properties, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2195.
- [26] J. Vicente, *Imagerie 3D des poreux et propriétés effectives*, Université d'Aix-Marseille I, 2012. <https://hal.inria.fr/inria-00340975/>.
- [27] A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms, *IEEE Trans. Syst. Man Cybern.* 9 (1979) 62-66. doi:10.1109/TSMC.1979.4310076.
- [28] E. Limpert, W.A. Stahel, M. Abbt, Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues On the charms of statistics, and how mechanical models resembling gambling machines offer a link to a handy way to characterize log-normal distributions, which can provide deeper insight into variability and probability – normal or log-normal: That is the question, *BioScience.* 51 (2001) 341-352.
- [29] V. Picandet, *Characterization of Plant-based aggregates*, in: *Bio-Aggreg.-Based Build. Mater. Appl. Hemp Concr.*, S. Amziane & L. Arnaud, ISTE, John Wiley & Sons, n.d.: pp. 27-74.
- [30] S.A. Saltikov, The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections, in: *Hans Elias, Chicago, 1967.*
- [31] S.K. Goel, E.J. Beckman, Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 1137-1147.
- [32] A.M. Trater, S. Alavi, S.S.H. Rizvi, Use of non-invasive X-ray microtomography for characterizing microstructure of extruded biopolymer foams, *Food Res. Int.* 38 (2005) 709-719. doi:10.1016/j.foodres.2005.01.006.
- [33] J.E. Hilliard, The calculation of the mean caliper diameter of a body for use in the analysis of the number of particles per unit volume, in: *Hans Elias, Chicago, 1967: pp.* 211-215.
- [34] R.T. De Hoff, in: *Trans. Met. soc. AIME* 230, 1964: p. 764.
- [35] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1999.
- [36] A. Szczyrek, V. Fierro, A. Pizzi, M. Stauber, A. Celzard, Carbon meringues derived from flavonoid tannins, *Carbon.* 65 (2013) 214-227. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.017.

- [37] A. Martinez de Yuso, M.C. Lagel, A. Pizzi, V. Fierro, A. Celzard, Structure and properties of rigid foams derived from quebracho tannin, *Mater. Des.* 63 (2014) 208–212. doi:10.1016/j.matdes.2014.05.072.
- [38] H.E. Exner, Stereology and 3D microscopy: useful alternatives or competitors in the quantitative analysis of microstructures?, in: 2004: pp. 73–82.
- [39] D.L. Sahagian, A.A. Proussevitch, 3D particle size distributions from 2D observations: stereology for natural applications, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 84 (1998) 173–196.
- [40] G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon.* 58 (2013) 76–86. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.033.
- [41] G. Tondi, S. Blacher, A. Léonard, A. Pizzi, V. Fierro, J.M. Leban, et al., X-Ray Microtomography Studies of Tannin-Derived Organic and Carbon Foams, *Microsc. Microanal.* 15 (2009) 384. doi:10.1017/S1431927609990444.
- [42] M.B. Clennell, Tortuosity: a guide through the maze, *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 122 (1997) 299–344. doi:10.1144/GSL.SP.1997.122.01.18.
- [43] N. Epstein, On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media, *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) 777–779. doi:10.1016/0009-2509(89)85053-5.
- [44] P. Le Doussal, Permeability versus conductivity for porous media with wide distribution of pore sizes, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 4816–4819. doi:10.1103/PhysRevB.39.4816.
- [45] A. Celzard, J. Mareche, G. Furdin, Modelling of exfoliated graphite, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 93–179. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.01.001.
- [46] S.P. Friedman, N.A. Seaton, A corrected tortuosity factor for the network calculation of diffusion coefficients, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 897–900. doi:10.1016/0009-2509(94)00220-L.
- [47] K.P. Saripall, R.J. Serne, P.D. Meyer, B.P. McGrail, Prediction of diffusion coefficients in porous media using tortuosity factors based on interfacial areas, *Ground Water.* 40 (2002) 346–352.
- [48] Z. Horak, P. Schneider, Comparison of some models of porous media for gas diffusion, *Chem. Eng. J.* 2 (1971) 26–36.
- [49] L. Shen, Z. Chen, Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 3748–3755. doi:10.1016/j.ces.2007.03.041.
- [50] M. Huysmans, A. Dassargues, Equivalent diffusion coefficient and equivalent diffusion accessible porosity of a stratified porous medium, *Transp. Porous Media.* 66 (2007) 421–438. doi:10.1007/s11242-006-0028-6.
- [51] R. Suman, D. Ruth, Formation factor and tortuosity of homogeneous porous media, *Transp. Porous Media.* 12 (1993) 185–206.
- [52] V.M. Zhdanov, V.I. Roldughin, Kinetic phenomena in the diffusion of gases in capillaries and porous bodies, *Colloid J.* 64 (2002) 1–24.
- [53] L. Holzer, D. Wiedenmann, B. Münch, L. Keller, M. Prestat, P. Gasser, et al., The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells, *J. Mater. Sci.* 48 (2012) 2934–2952. doi:10.1007/s10853-012-6968-z.
- [54] S.W. Webb, K. Pruess, The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media, *Transp. Porous Media.* 51 (2003) 327–341.
- [55] S. Mauran, L. Rigaud, O. Coudeville, Application of the Carman-Kozeny Correlation to a High-Porosity and Anisotropic Consolidated Medium: The Compressed Expanded Natural Graphite, *Transp. Porous Media.* 43 (2001) 355–376.
- [56] T.C. Zhang, P.L. Bishop, Evaluation of tortuosity factors and effective diffusivities in biofilms, *Water Res.* 28 (1994) 2279–2287.

- [57] S. Biloé, S. Mauran, Gas flow through highly porous graphite matrices, *Carbon*. 41 (2003) 525–537. doi:10.1016/S0008-6223(02)00363-9.
- [58] S.C. Carniglia, Construction of the tortuosity factor from porosimetry, *J. Catal.* 102 (1986) 401–418.
- [59] C.E. Salmas, G.P. Androutsopoulos, A Novel Pore Structure Tortuosity Concept Based on Nitrogen Sorption Hysteresis Data, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 721–730. doi:10.1021/ie000626y.
- [60] O. Doutres, Y. Salissou, N. Atalla, R. Panneton, Evaluation of the acoustic and non-acoustic properties of sound absorbing materials using a three-microphone impedance tube, *Appl. Acoust.* 71 (2010) 506–509. doi:10.1016/j.apacoust.2010.01.007.
- [61] A. Moussatov, C. Ayrault, B. Castagnède, Porous material characterization–ultrasonic method for estimation of tortuosity and characteristic length using a barometric chamber, *Ultrasonics*. 39 (2001) 195–202.
- [62] T.E. Gomez Alvarez-Arenas, S. de la Fuente, I. Gonzalez Gomez, Simultaneous determination of apparent tortuosity and microstructure length scale and shape: Application to rigid open cell foams, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 221910. doi:10.1063/1.2208921.
- [63] O. Umnova, K. Attenborough, H.-C. Shin, A. Cummings, Deduction of tortuosity and porosity from acoustic reflection and transmission measurements on thick samples of rigid-porous materials, *Appl. Acoust.* 66 (2005) 607–624. doi:10.1016/j.apacoust.2004.02.005.
- [64] C.J. Gommès, A.-J. Bons, S. Blacher, J.H. Dunsmuir, A.H. Tsou, Practical methods for measuring the tortuosity of porous materials from binary or gray-tone tomographic reconstructions, *AIChE J.* 55 (2009) 2000–2012. doi:10.1002/aic.11812.
- [65] E. Solórzano, S. Pardo-Alonso, L. Brabant, J. Vicente, L. Van Hoorebeke, M.A. Rodríguez-Pérez, Computational approaches for tortuosity determination in 3D structures, in: 1st Int. Conf. Tomogr. Mater. Struct. ICTMS 2013, 2013: pp. 71–74.
- [66] D.L. Johnson, J. Koplik, R. Dashen, Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid-saturated porous media, *J. Fluid Mech.* 176 (1987) 379. doi:10.1017/S0022112087000727.
- [67] G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*. 58 (2013) 76–86. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.033.
- [68] C. Zhang, J. Li, Z. Hu, F. Zhu, Y. Huang, Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity, *Mater. Des.* 41 (2012) 319–325. doi:10.1016/j.matdes.2012.04.031.
- [69] H.-S. Roh, Characterization of the Acoustic Properties of Random Porous Media: Reticulated Vitreous Carbon and Aluminium Foam, *J. Korean Phys. Soc.* 53 (2008) 607–616.
- [70] N. Kino, G. Nakano, Y. Suzuki, Non-acoustical and acoustical properties of reticulated and partially reticulated polyurethane foams, *Appl. Acoust.* 73 (2012) 95–108. doi:10.1016/j.apacoust.2011.06.009.
- [71] L.H. Le, C. Zhang, D. Ta, E. Lou, Measurement of tortuosity in aluminum foams using airborne ultrasound, *Ultrasonics*. 50 (2010) 1–5. doi:10.1016/j.ultras.2009.07.011.
- [72] R.B. Bird, Lightfoot, *Transport phenomena*, J. Wiley, New York, 2007.
- [73] R.E. Bolz, G.L. Tuve, *Handbook of Tables for Applied Engineering Science*, 2nd edition, CRC Press, 1976.
- [74] O.C. Bridgeman, E.W. Aldrich, Vapor Pressure Tables for Water, *J. Heat Transf.* 86 (1964) 279. doi:10.1115/1.3687121.
- [75] X. Olny, R. Panneton, J. Tran-Van, An Indirect acoustic method for determining intrinsic parameters of porous materials, in: Grenoble, 2002: pp. 731–8.



- [76] P. Bonfiglio, F. Pompoli, Inversion Problems for Determining Physical Parameters of Porous Materials: Overview and Comparison Between Different Methods, *Acta Acust. United Acust.* 99 (2013) 341–351. doi:10.3813/AAA.918616.
- [77] R. Panneton, X. Olny, Acoustical determination of the parameters governing viscous dissipation in porous media, *J. Acoust. Soc. Am.* 119 (2006) 2027–2040.
- [78] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 175–182. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.062.
- [79] G. Tondi, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tannin-based carbon foam (vol 47, pg 1480, 2009), *Carbon.* 47 (2009) 2761–2761. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.020.
- [80] J.V. Brakel, P.M. Heertjes, Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor, *Int. J. Heat Mass Transf.* 17 (1974) 1093–1103.
- [81] Y. Champoux, On acoustical models for sound propagation in rigid frame porous materials and the influence of shape factors, *J. Acoust. Soc. Am.* 92 (1992) 1120. doi:10.1121/1.405281.
- [82] C. Uher, L.M. Sander, Unusual temperature dependence of the resistivity of exfoliated graphites, *Phys Rev B.* 27 (1983) 1326.
- [83] R. Ocampo-Pérez, M.M. Abdel daiem, J. Rivera-Utrilla, J.D. Méndez-Díaz, M. Sánchez-Polo, Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 385 (2012) 174–182. doi:10.1016/j.jcis.2012.07.004.
- [84] O. Doutres, N. Atalla, K. Dong, Effect of the microstructure closed pore content on the acoustic behavior of polyurethane foams, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064901. doi:10.1063/1.3631021.
- [85] M. Tan Hoang, C. Perrot, Identifying local characteristic lengths governing sound wave properties in solid foams, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 084905. doi:10.1063/1.4793492.
- [86] S. Haussener, P. Coray, W. Lipinski, P. Wyss, A. Steinfeld, Tomography-Based Heat and Mass Transfer Characterization of Reticulate Porous Ceramics for High-Temperature Processing, *J. Heat Transf.-Trans. Asme.* 132 (2010) 023305. doi:10.1115/1.4000226.
- [87] C. Perrot, F. Chevillotte, R. Panneton, Bottom-up approach for microstructure optimization of sound absorbing materials, *J. Acoust. Soc. Am.* 124 (2008) 940. doi:10.1121/1.2945115.
- [88] W. Zhao, V. Fierro, A. Pizzi, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 210–217. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.03.084.
- [89] J.R. Banavar, D.L. Johnson, Characteristic pore sizes and transport in porous media, *Phys Rev B.* 35 (1987) 7283.
- [90] <http://www.ultramet.com>.
- [91] <http://www.glassycarbonstore.com>.
- [92] [www.htw-germany.com](http://www.htw-germany.com).
- [93] I.L. Shabalina, I. Carbon (Graphene/graphite and Refractory Metals., in: *Ultra-High Temp. Mater. I*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2014.
- [94] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, *Carbon.* 84 (2015) 479–490. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.030.



---

# CHAPITRE III – PROPRIETES PHYSIQUES

## Table des matières

I/	Caractérisation mécanique des mousses.....	172
I/A.	Visées et attentes de l'étude .....	172
I/B.	Protocoles expérimentaux et essais préliminaires .....	173
I/B.1.	Influence de la vitesse de compression .....	174
I/B.2.	Essais de compression et autres paramètres expérimentaux .....	176
I/C.	Analyse des données et méthodologie .....	179
I/D.	Comparaison aux modèles.....	185
I/D.1.	Etude de la contrainte maximale.....	185
I/D.2.	Etude du module de compression .....	188
I/D.3.	Influence de la taille de cellules.....	192
I/E.	Conclusion et perspectives.....	196
	Annexe mécanique - Influence de la teneur en eau sur le comportement mécanique des mousses organiques dérivées de tannin.....	199
	Bibliographie	201
II/	Caractérisation acoustique des mousses .....	202
II/A.	Visées et attentes de l'étude .....	202
II/B.	Protocoles expérimentaux et méthodologie .....	203
II/C.	Analyse des résultats.....	205
II/C.1.	Résistivité à l'air et perméabilité .....	205
II/C.2.	Absorption acoustique.....	209
II/C.2.a.	Analyse générale de l'absorption .....	209
II/C.2.b.	Etude du pic d'absorption.....	216
II/D.	Conclusion et perspective .....	223
	Annexe acoustique – Modèle des résonateurs d'Helmholtz en parallèle.....	226
	Bibliographie	228

III/	Caractérisation thermique des mousses.....	230
III/A.	Contexte et objectifs .....	230
III/B.	Propriétés thermiques du carbone avec la température .....	231
III/B.1.	Capacité thermique .....	231
III/B.1.a.	Théorie et contexte.....	231
III/B.1.b.	Méthodologie .....	232
III/B.1.c.	Résultats et discussion .....	235
III/B.2.	Dilatation thermique .....	237
III/B.2.a.	Théorie et contexte.....	237
III/B.2.b.	Méthodologie .....	238
III/B.2.c.	Résultats et discussion .....	239
III/C.	Propriétés thermiques des mousses.....	249
III/C.1.	Méthodologie .....	249
III/C.1.a.	Hot Disk .....	249
III/C.1.b.	Laser Flash .....	251
III/C.2.	Propriétés thermiques à température ambiante.....	255
III/C.2.a.	Conductivité thermique dans l'air .....	255
III/C.2.b.	Conductivité thermique sous différentes atmosphères .....	260
III/C.3.	Evolution avec la température.....	261
III/D.	Conclusion et perspectives.....	263
	Bibliographie .....	267
IV/	Caractérisation électromagnétiques des mousses.....	271
IV/A.	Visées et attentes de l'étude .....	271
IV/B.	Analyse des mousses standard.....	272
IV/B.1.	Méthodologie .....	272
IV/B.2.	Analyse sur une large plage fréquentielle .....	274
IV/B.3.	Analyse approfondie du domaine des microondes.....	276
IV/B.4.	Influence de la température .....	278
IV/B.5.	Influence de l'imprégnation des mousses.....	279
IV/C.	Précisions sur l'influence de la structure des mousses .....	281
IV/C.1.	Influence de la densité .....	281
IV/C.1.a.	Influence sur les propriétés diélectriques .....	281

IV/C.1.b.	Influence sur $A$ , $R$ et $T$ .....	283
IV/C.2.	Etude des propriétés diélectriques de structures variées .....	285
IV/C.3.	Evolution des propriétés diélectriques avec la fréquence .....	287
IV/D.	Comportement aux fréquences TéraHertz et Infrarouges.....	292
IV/D.1.	Méthodologie .....	292
IV/D.2.	Tests en transmission .....	293
IV/D.3.	Tests en réflexion .....	298
IV/E.	Conclusion et perspectives.....	299
Bibliographie		302

## I/ CARACTERISATION MECANIQUE DES MOUSSES

L'une des caractérisations les plus importantes pour une mousse est sans doute celle des propriétés mécaniques, car celles-ci sont indispensables pour toute application quelle qu'elle soit. Ces propriétés peuvent être testées de bien des manières, mais les tests en compression sont les plus utilisés car c'est le type de sollicitation le plus courant lors de l'utilisation des mousses. D'innombrables tests mécaniques ont déjà été réalisés dans la littérature mais peu relatent les propriétés de mousses fragiles comme les mousses carbonées.

### I/A. Visées et attentes de l'étude

Cette partie rappelle brièvement ce qui a été déjà expliqué dans le chapitre d'introduction et met en exergue les points nécessitant d'être approfondis dans cette étude. La très classique théorie de Gibson et Ashby (abrégée par G&A dans la suite) prévoit une rupture des mousses par rupture successive de brins en flexion. Ce mode de rupture permet, pour des mousses à cellules ouvertes, d'exprimer aisément le module de compression et la contrainte à la rupture par une loi de puissance de la densité relative (à la puissance 2 et 3/2, respectivement), faisant intervenir les propriétés du matériau constitutif. Selon cette théorie, pour un même matériau constitutif de nature donnée, la densité relative est donc le seul paramètre déterminant les propriétés mécaniques en compression. Dans le cas particulier des matériaux fragiles, il est néanmoins connu que la rupture est amorcée au niveau des inhomogénéités ou des défauts. Leurs distributions au sein de la structure ne sont pas uniformes et sont donc sujets à des effets de volume tels que les prévoit la théorie de Weibull. Les propriétés mécaniques sont alors influencées par des effets de taille. Ainsi, un brin plus long a en théorie plus de chances de rompre qu'un brin plus court. Il en résulte que pour une structure cellulaire donnée, le nombre de brins rompus à une contrainte donnée dans une mousse fragile possédant de grandes cellules a des chances d'être plus élevé que dans une mousse ayant des cellules plus petites. Ces effets ont été incorporés à la théorie de G&A pour des mousses de carbone vitreux réticulées en exprimant la contrainte à la rupture des brins en fonction de leurs dimensions et de la loi de Weibull [1,2]. Il a été constaté que ces défauts sont localisés à la surface des brins.

On peut alors s'attendre à ce que les propriétés mécaniques des mousses de carbone étudiées ici dépendent non seulement de la densité relative mais aussi de la taille des cellules. La densité relative est *a priori* le facteur prédominant pour la contrainte à la rupture  $\sigma$  et le module de compression  $E$ . Le module devrait être, contrairement à la contrainte, indépendant de la taille de cellules. Il a en effet été constaté [3,4] que, pour des mousses de carbone réticulées dont les faces opposées ont été collées à une plaque rigide pour un essai de compression, la rupture progressive des brins n'influence pas le module et que la rupture globale se produit par une fracture soudaine et perpendiculaire à l'effort. Ce comportement est néanmoins différent pour des mousses céramiques qui peuvent présenter des microfissures produisant une plus forte proportion de ruptures de brins, et ce dès de faibles contraintes, entraînant alors une chute de contrainte plus progressive.

L'influence de la densité relative des mousses de tannins carbonisées a déjà été étudiée auparavant [5], mais les exposants des lois de G&A qui ont été déterminés étaient plus élevés que ceux prédits par la théorie (3.36 et 1.79 pour  $E$  et  $\sigma$ , respectivement). Il est ainsi intéressant de s'attacher à vérifier et comprendre cet écart à la théorie.

Il n'était auparavant pas possible d'obtenir des mousses de carbone issues de tannins ayant à la fois des densités relatives similaires et des tailles de cellules différentes. Donc aucune expérience n'avait encore pu être menée concernant l'influence de la taille des cellules. Ce point est le plus délicat car, contrairement aux mousses réticulées possédant une géométrie relativement simple, il est difficile de dire si ces mousses ont, excepté la taille de leurs cellules, des structures rigoureusement identiques.

De plus, l'influence des membranes n'a pas encore été concrètement étudiée pour des mousses fragiles. G&A présument que les mousses à cellules fermées fragiles se comportent comme des mousses élasto-plastiques, c'est-à-dire qu'il faut prendre en compte l'étirement des membranes cellulaires dans le calcul de la contrainte à la rupture et du module. Dans la précédente étude réalisée sur les mousses de carbone issues de tannins [5], les lois de G&A pour les mousses à cellules fermées ont été ajustées aux données expérimentales. Mais, si la fraction de solide contenu uniquement dans les brins a bien été déterminée égale à 95% pour les mousses organiques, aucun résultat plausible n'a pu être établi pour les mousses carbonées.

Les analyses présentées ici se concentrent donc sur l'élucidation de ces différents points non résolus. Un grand nombre d'échantillons possédant des caractéristiques structurales différentes ont été testés, et on s'attendait donc à observer des comportements mécaniques différents.

### **I/B. Protocoles expérimentaux et essais préliminaires**

Les tests mécaniques ont été effectués à l'aide d'une machine d'essais universelle INSTRON 5944 équipée d'un capteur de force de 2 kN et de plateaux (le plateau supérieur étant rotulé) (Figure 114). L'échantillon, sous la forme d'un parallélépipède de dimension  $30 \times 30 \times 15$  mm, est placé au centre du plateau de compression inférieur qui est fixe. Le second plateau est mobile et vient compresser la mousse avec une vitesse faible et constante. La Figure 115 montre par exemple les courbes de compression obtenues pour des mousses de tannin standard : organique et carbonée, de même densité relative.





Figure 114 Machine d'essais universelle INSTRON 5944 équipée de ses plateaux de compression.

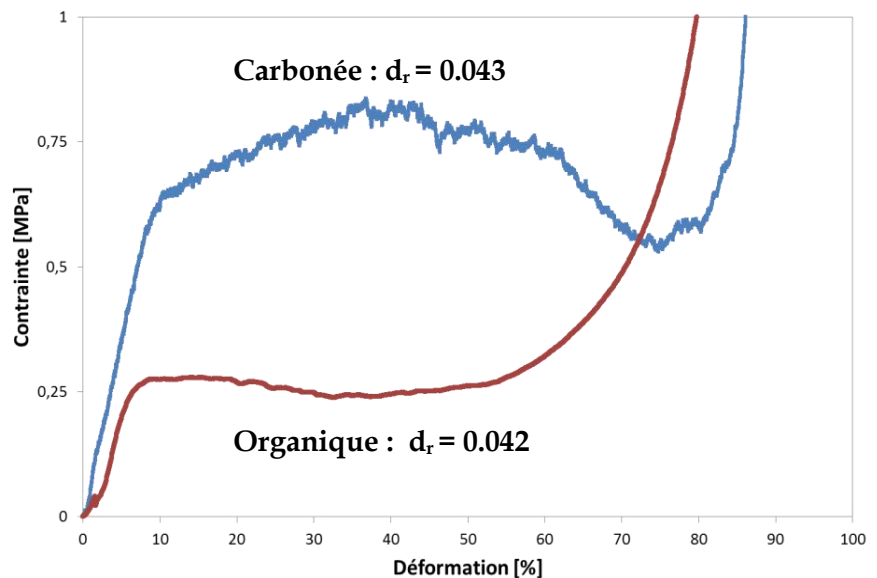


Figure 115 Courbes contrainte-déformation de mousses de tannin standard, organique et carbonée, de densité relative similaire.

### I/B.1. Influence de la vitesse de compression

L'effet de la vitesse de compression a été étudié sur des mousses de tannin standard organiques (i.e. non pyrolysées). Ces dernières ont été utilisées à la place de leurs homologues carbonées car leur préparation est beaucoup plus aisée et rapide. Néanmoins leurs structures sont très similaires et comme il a été vu dans la première partie, les comportements mécaniques des mousses fragiles et plastiques sont régis par les mêmes lois. Il a de plus été montré dans une étude présentée en annexe que ces mousses organiques présentent un comportement fragile similaire aux mousses de carbone après séchage à l'étuve sous vide à 60°C pendant 2 h. Des effets similaires sont donc attendus, avec cependant une tendance à la déformation *a priori* plus grande pour les mousses organiques car le matériau de base est plus facilement déformable, notamment par la présence d'eau jouant le rôle de plastifiant.

Les tests ont été réalisés à vitesse de déformation (exprimée par exemple en  $\% \cdot \text{min}^{-1}$ ) constante et non à vitesse de déplacement constante (exprimée par exemple en  $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La hauteur initiale de l'échantillon est déterminée automatiquement par la machine lorsque le capteur de force détecte une force minimum de 0.15 N, et la vitesse de déplacement est alors réglée pour obtenir la vitesse de déformation souhaitée. Cette précaution permet de parer à toute variation de vitesse de déformation causée par des différences de hauteurs initiales des échantillons. La vitesse de déformation a alors été variée de  $8.3 \times 10^{-4}$  à  $0.77 \text{ s}^{-1}$  (soit environ 2 à  $700 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) sur la presse INSTRON. Des essais ont été réalisés pour augmenter cette vitesse par l'utilisation d'un puits de chute, pouvant théoriquement permettre d'atteindre des vitesses de déplacement de  $3.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Après de nombreux essais, il a cependant fallu admettre qu'un tel système de mesure d'impact n'était pas adapté, et les différentes tentatives n'ont finalement pas donné de mesures fiables. Ces derniers tests n'ont donc pas été rapportés ici.

Trois groupes d'échantillons de mousse organique standard ont été testés dans les mêmes conditions, après avoir été conditionnés pendant 2 h à côté de la machine d'essais

(salle climatisée : environ 20°C et 50% d'humidité relative). Les premiers tests ont été réalisés avec des cubes de 15 mm<sup>3</sup> découpés dans les mêmes zones de deux mousses de densités 0.060 et 0.084 g cm<sup>-3</sup>. Cette méthode a été utilisée pour limiter au maximum l'impact d'une variation de densité car l'effet de la vitesse est *a priori* faible. Néanmoins, du fait de la présence d'inhomogénéités locales, de petites différences de densité ont été observées entre les échantillons tirés d'une même mousse. Pour vérifier l'influence de la taille d'échantillon, une autre série de tests a été effectuée avec des échantillons de même forme cubique mais de volume 40 mm<sup>3</sup> et de densité 0.054 g cm<sup>-3</sup>. Les valeurs des propriétés mécaniques ont été corrigées des faibles variations de densité par l'utilisation des équations de G&A pour le module {I-II/A.6} et pour la contrainte maximale {I-II/A.11} avec les exposants trouvés dans [5], respectivement 1.93 et 1.65. Comme la contrainte limite d'élasticité du matériau constitutif  $\sigma_{ys}$  n'est pas connue, les modules et contraintes maximales ne peuvent pas être directement calculés. Mais il est cependant possible d'estimer les modules et contraintes maximales correspondant à une densité donnée à partir des valeurs mesurées et des relations suivantes :

$$\sigma_2 = \sigma_1 \left( \frac{d_{r,2}}{d_{r,1}} \right)^{1.65} \quad \{\text{III-I/B.1}\}$$

$$E_2 = E_1 \left( \frac{d_{r,2}}{d_{r,1}} \right)^{1.93} \quad \{\text{III-I/B.2}\}$$

avec  $\sigma_1$  et  $E_1$  la contrainte maximale et le module mesurés pour la mousse de densité relative  $d_{r,1}$ , respectivement, et  $\sigma_2$  et  $E_2$ , la contrainte maximale et le module estimés pour cette même mousse si elle avait une densité relative égale à  $d_{r,2}$ , respectivement.

Selon la littérature [2], les matériaux cellulaires sont assez peu sensibles aux variations de vitesse de sollicitation tant que cette dernière reste « faible » (typiquement inférieure à 1 s<sup>-1</sup>). Mais la modification du comportement mécanique peut être due à trois types d'effets : la sensibilité à la vitesse de déformation du matériau constitutif, les variations de pression du fluide interstitiel, et des effets inertiels à haute vitesse. La déformation de la mousse est tout d'abord proportionnelle à la déformation du matériau constitutif. La sensibilité à la vitesse de déformation du matériau constitutif est d'autant plus faible qu'on est loin de la température de transition vitreuse (pour les polymères) ou de fusion (pour les métaux et céramiques). La compression du fluide interstitiel est un élément important pour les mousses à cellules fermées mais la contribution à la résistance est négligeable pour les mousses à cellules ouvertes si le fluide est de faible viscosité, et ce même à des vitesses élevées. Ce dernier point est valable pour la plupart des mousses mais n'est plus négligeable dans le cas de très petites cellules comme dans les aérogels par exemple. Les effets inertiels (ou dynamiques) peuvent quant à eux changer de façon significative les propriétés mécaniques. Ils sont de différentes natures et n'apparaissent qu'à très haute vitesse de sollicitation ; ils ne seront donc pas décrits ici.

Comme il peut être observé sur la Figure 116, la vitesse de déformation entre  $8.3 \times 10^{-4}$  et  $0.77 \text{ s}^{-1}$  ne semble pas avoir d'influence sur la contrainte et le module de compression des mousses de tannin standard. La contrainte de plateau n'est pas donnée ici mais les valeurs et

tendances sont très similaires à celles de la contrainte maximale, qui correspond ici à la contrainte de limite d'élasticité. On ne constate pas non plus d'influence de la taille des échantillons (à la différence de densité près). La dispersion des valeurs observées pour le module de compression est à relier aux inhomogénéités éventuelles, pouvant avoir une influence significative dans de si petits échantillons. Le matériau constituant ces mousses est très rigide à température ambiante, donc loin de sa température de ramollissement (cf. supra), et il est donc raisonnable de penser qu'il soit très peu sensible à des variations de vitesses de déformation. Les cellules étant ouvertes et de relativement grandes dimensions (environ 200 – 400  $\mu\text{m}$ ), aucun effet lié à la compression de l'air dans la porosité n'est non plus attendu. L'absence d'influence de la vitesse de compression sur la contrainte et le module pour des vitesses relativement faibles telles qu'inférieures à  $1 \text{ s}^{-1}$  semble donc cohérente. Néanmoins, il semblerait que la phase de densification apparaisse à de plus faibles déformations lorsque la vitesse augmente (Figure 117). Ce phénomène s'explique facilement par le fait que les débris issus des cellules fracturées ont moins de temps pour se redistribuer dans les pores résiduels. La structure devient alors plus rapidement difficile à compacter.

Les mousses carbonées résultant de la carbonisation des mousses de tannin en conservent la structure, et le carbone vitreux obtenu est beaucoup moins déformable que le polymère originel. Il est donc vraisemblable que leur résistance à la compression ne soit pas non plus sujette à variation dans ce domaine des faibles vitesses. Dans la suite de l'étude, une vitesse de déformation constante et égale à  $0.0025 \text{ s}^{-1}$  (soit environ  $2 \text{ mm min}^{-1}$ ) a été utilisée pour être sûr que tous les échantillons subissent les mêmes conditions de sollicitation.

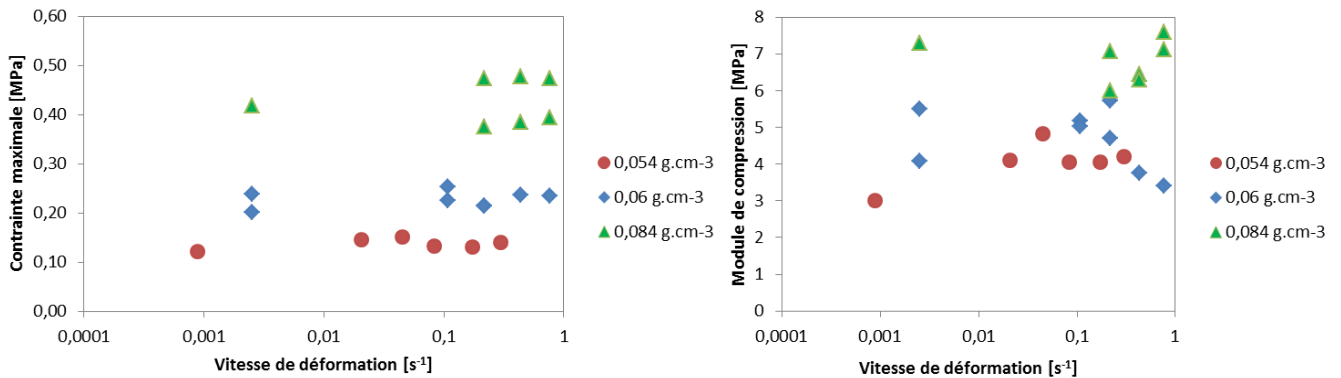


Figure 116 Influence de la vitesse de déformation sur la contrainte maximale et le module de compression de mousses de tannin organiques standard.

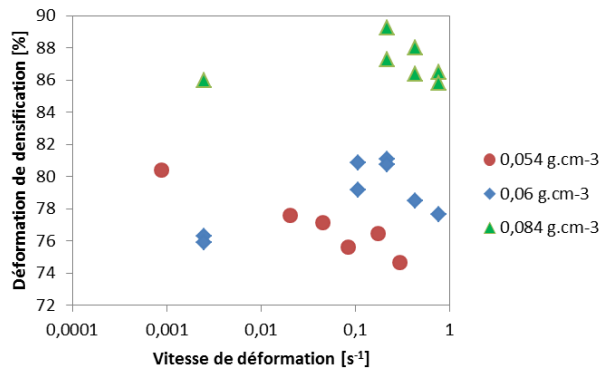


Figure 117 Influence de la vitesse de déformation sur la déformation de densification de mousses de tannin organiques standard.

Les essais de compression sont très influencés par les conditions expérimentales autres que la vitesse de sollicitation, et différentes techniques ont été mises au point par le passé [6,3,7]. Les mousses céramiques et carbonées sont, du fait de leur nature fragile, complexes à tester et nécessitent de prendre quelques précautions pour la détermination de leurs propriétés mécaniques. La première précaution qui a été prise est de toujours tester les mousses dans le sens de leur expansion pour minimiser les effets d'anisotropie, celle-ci étant supposée constante dans des mousses ayant toutes été préparées dans les mêmes conditions.

Le confinement de l'échantillon pendant la compression [6], notamment par une enceinte de section constante, empêche la perte de matière - inévitable par projection de débris - et permet ainsi d'obtenir un plateau de compression très stable, ainsi qu'une mesure fiable de la densification. Le suivi acoustique de la compression permet de suivre l'endommagement et d'obtenir le nombre de ruptures de brins nécessaires à la rupture globale de l'échantillon [6,3]. Ces deux techniques nécessitent cependant des équipements spécifiques non disponibles au laboratoire, et n'ont donc pas pu être utilisées.

Il a été montré dans [7] et détaillé dans la première partie de cette étude que deux paramètres expérimentaux sont de grandes importances : les dimensions de l'échantillon, et la manière dont est transféré l'effort à celui-ci. Il est relativement aisé de prendre en compte ces effets ne nécessitant aucun équipement particulier. Les échantillons ont alors tous été découpés aux mêmes dimensions,  $30 \times 30 \times 15$  mm, pour éviter des différences dues à des effets de volume comme prédits par Weibull. Les dimensions des échantillons auraient pu alors être plus importantes pour être sûr d'éviter de possibles effets liés aux cellules de grand diamètre de certaines mousses, mais elles sont issues d'un compromis basé sur la commodité à découper des échantillons homogènes de cette taille et la limitation de taille imposée par les plateaux de compression. La plupart des échantillons ont néanmoins plus de 20 cellules dans toutes les directions et les effets de bords devraient donc être minimisés.

Les deux techniques de transfert de charges présentées précédemment ont été utilisées dans cette étude (Figure 118) : la méthode « classique » avec un échantillon brut sans préparation d'une part, et avec des plaques de PMMA collées avec une colle époxy haute résistance (Araldite®) d'autre part. Comme prévu, la mousse sans plaques présente une rupture progressive des brins localisés au contact des plateaux, alors que les plaques entraînent un meilleur transfert de charge au sein de la structure et donc une rupture soudaine et globale de l'échantillon. L'échantillon à droite de la Figure 118, correspond ainsi à un essai arrêté juste après la première chute de contrainte et montre bien que la rupture a eu lieu au sein de la structure. La Figure 119 présente les courbes contrainte-déformation d'une même mousse de carbone de densité apparente  $0.047 \text{ g cm}^{-3}$  et testée avec ces deux méthodes. Sans collage des faces, le domaine « élastique-linéaire » s'étend apparemment jusqu'à une déformation de quasiment 11%, alors qu'il ne va que jusqu'à 2 - 2.5% si les faces sont collées. Lors de la rupture avec plaques, l'énergie emmagasinée est libérée soudainement, et la contrainte chute à presque zéro, ce qui est expliqué par une perte momentanée et presque totale de contact entre les deux parties rompues de la mousse. Ce mode de rupture globale est alors plus proche des modèles idéaux décrits dans la littérature

et aussi plus représentatif du comportement mécanique lorsque la mousse est utilisée en tant qu'âme de panneau sandwich.

En revanche, le collage des faces peut provoquer de fortes instabilités sur le plateau de compression et en fausse sa détermination. Le joint de colle comble aussi une partie des cellules et diminue la déformation de densification. Pour ces raisons, la partie post-rupture ne doit pas être prise en compte pour les échantillons collés. Dans la suite de l'étude, pour chaque type de mousse, un échantillon avec plaques collées (pour la détermination du module) et un échantillon sans plaques (pour la détermination de la résistance à la compression et de la déformation de densification) ont été testés.

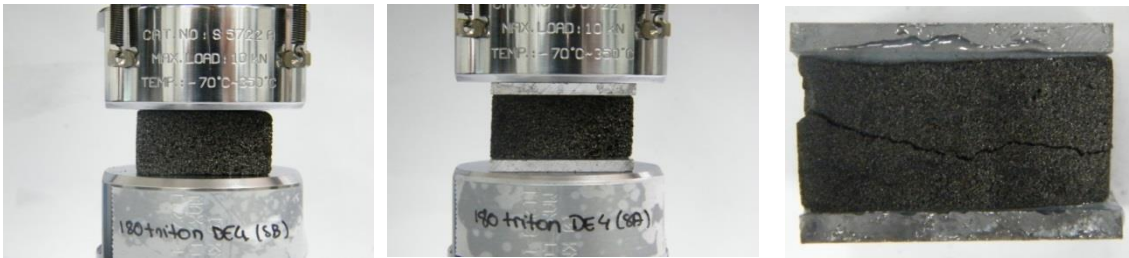


Figure 118 Essai de compression d'une mousse de carbone de densité apparente  $0.047 \text{ g cm}^{-3}$  : A gauche, test sans plaques, au centre et à droite, test avec plaques et échantillon juste après la première rupture.

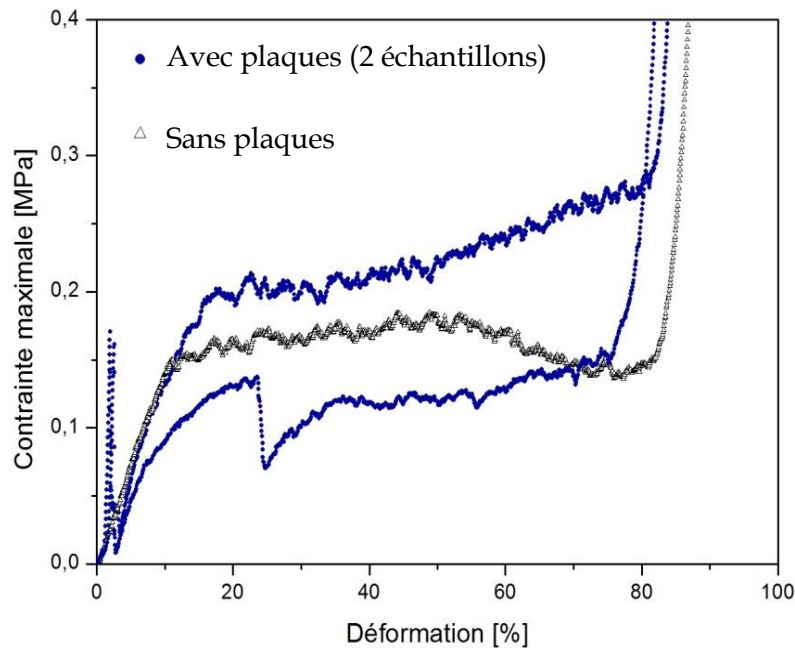


Figure 119 Comparaison des courbes contrainte-déformation d'une même mousse de carbone de densité apparente  $0.047 \text{ g cm}^{-3}$ , compressée avec et sans plaques.

### **I/C. Analyse des données et méthodologie**

Comme cela a été justifié plus haut, un échantillon avec des plaques collées sur ses faces opposées soumises à compression, et un autre testé de façon « classique » c'est-à-dire sans préparation préalable, ont été utilisés pour chaque mousse réalisée dans cette étude, soit au total 128 échantillons. Un grand nombre de résultats ont donc été obtenus et, de par la diversité des structures et selon la méthode de mesure (avec/sans plaques), la dispersion des résultats est conséquente. Un travail important a alors consisté à déterminer les hypothétiques causes des écarts aux tendances globales que l'on peut observer pour chaque paramètre. Cette étape est capitale pour séparer les biais expérimentaux d'une quelconque influence intrinsèque de la structure du matériau.

Une première approche des résultats peut être effectuée à travers la comparaison des courbes contraintes-déformation de trois séries STD, T1 et TRF, avec et sans plaques. Ces trois séries sont parmi les plus différentes en termes de structure : cellulaires à parois plutôt épaisses avec la série STD, cellulaires à parois beaucoup plus fines avec la série T1, et réticulées avec la série TRF. La différence entre les deux modes de rupture - avec/sans plaques - se retrouve pour quasiment tous les échantillons comme on peut l'observer sur les Figure 120, Figure 121 et Figure 122. Seuls quelques échantillons de faible densité, comme la mousse de densité apparente  $0.014 \text{ g cm}^{-3}$  appartenant à la série T4, ne présentent pas de rupture fragile lors de la compression avec plaques mais un comportement similaire à celui sans plaques (non représenté ici). Ceci peut être expliqué par une très faible résistance entraînant une rupture locale au niveau du collage et empêchant la propagation des contraintes au sein de la structure. Ces quelques échantillons ont alors été retirés de l'analyse avec plaques car ne représentant pas la structure dans sa globalité.



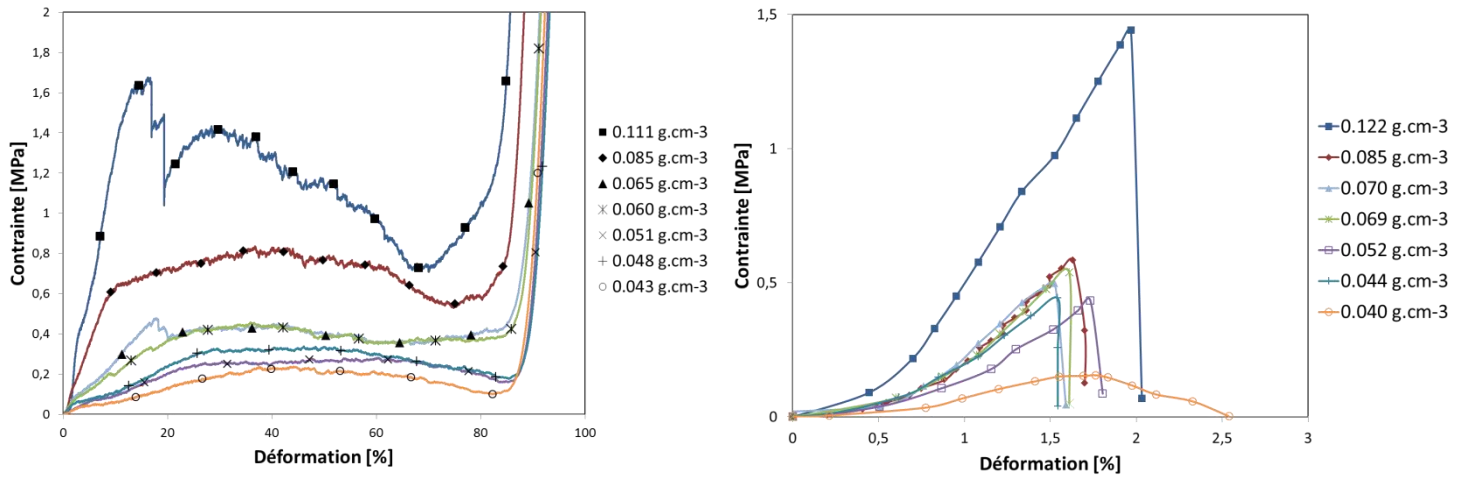


Figure 120 Courbes contrainte-déformation avec (à droite) et sans plaques (à gauche) de la série STD pour différentes densités apparentes. Des symboles ont été ajoutés sur les courbes pour une plus grande clarté.

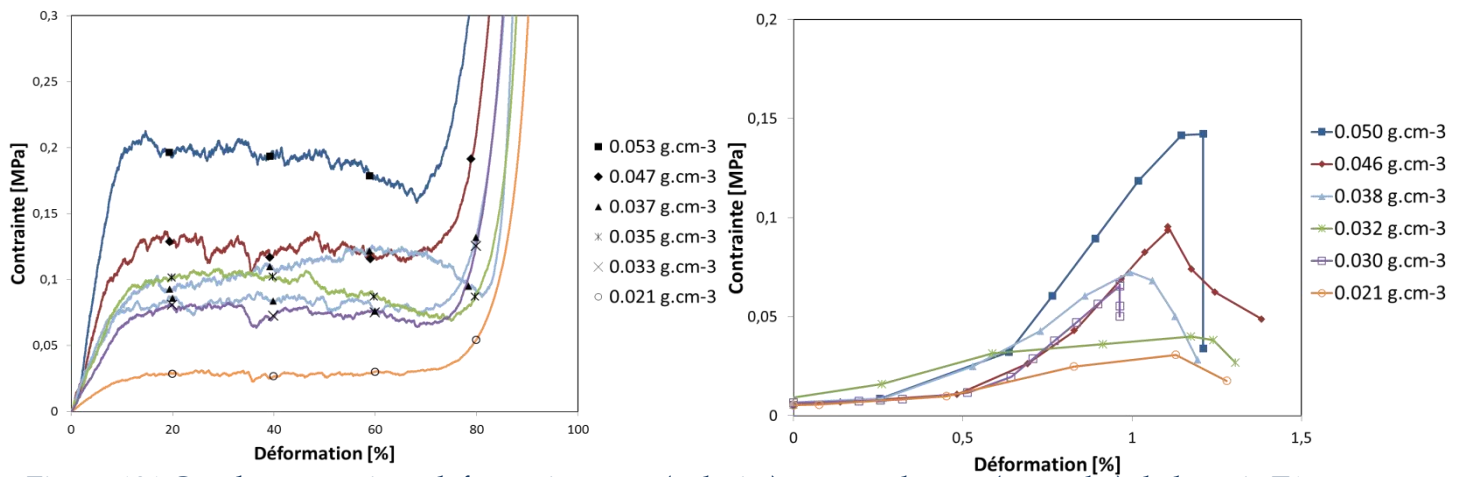


Figure 121 Courbes contrainte-déformation avec (à droite) et sans plaques (à gauche) de la série T1 pour différentes densités apparentes. Des symboles ont été ajoutés sur les courbes pour une plus grande clarté.

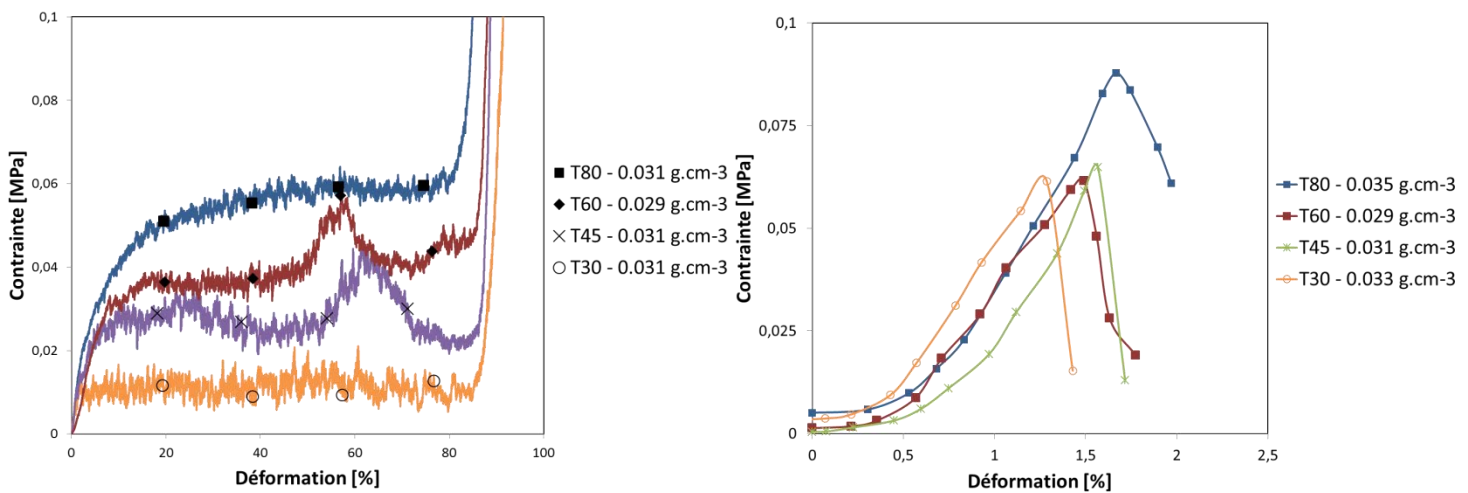


Figure 122 Courbes contrainte-déformation avec (à droite) et sans plaques (à gauche) de la série TRF pour différentes densités apparentes. Des symboles ont été ajoutés sur les courbes pour une plus grande clarté.

En première analyse des courbes de compression sans plaques, il paraît évident que l'absence de confinement des mousses a un impact notable sur le plateau de compression et la densification. Le plateau de compression présente en effet des irrégularités à cause de la projection de débris. La section de l'échantillon est ainsi variable le long de ce plateau et l'estimation de la contrainte s'en trouve faussée. Ce phénomène prend de l'ampleur quand la densité croît car la contrainte exercée est plus grande et peut provoquer l'expulsion de plus gros blocs. De la même manière, comme la quantité de matière entre les plateaux diminue de façon variable au cours des essais, la densification ne peut être déterminée de manière fiable comme le confirme la Figure 123 représentant les déformations de densification (en pourcentage) en fonction de la densité relative pour les différentes séries de mousses. On peut observer qu'à densité égale, les mousses présentant les plus grandes cellules (PEG et PMDI) se densifient plus tardivement mais ce phénomène est sans doute aussi lié à une plus grande projection de débris. Il est cependant notable que la série T1, correspondant aux mousses les moins denses, est la seule à pouvoir être décrite par la relation  $\{I-II/A.17\}$  exprimée par Ashby [8]. En effet les régressions linéaires des autres séries ne passent pas par une déformation de 100% à une densité nulle. Comme il a été expliqué au chp I- II/A.2.d., la valeur  $d_{rc}$  à laquelle le matériau arrive en fin de plateau et commence à se densifier a été déterminée égale à 0.15-0.16 et 0.32-0.33 pour des mousses de tannin respectivement organiques et carbonisées. Pour la série T1, cette valeur est évaluée à 0.17, donc très similaire aux mousses organiques. La différence entre les valeurs de  $d_{rc}$  observées pour les mousses carbonées de cette étude et celles rapportées dans [5] peut être expliquée par la projection de débris qui n'avait pas été prise en compte.

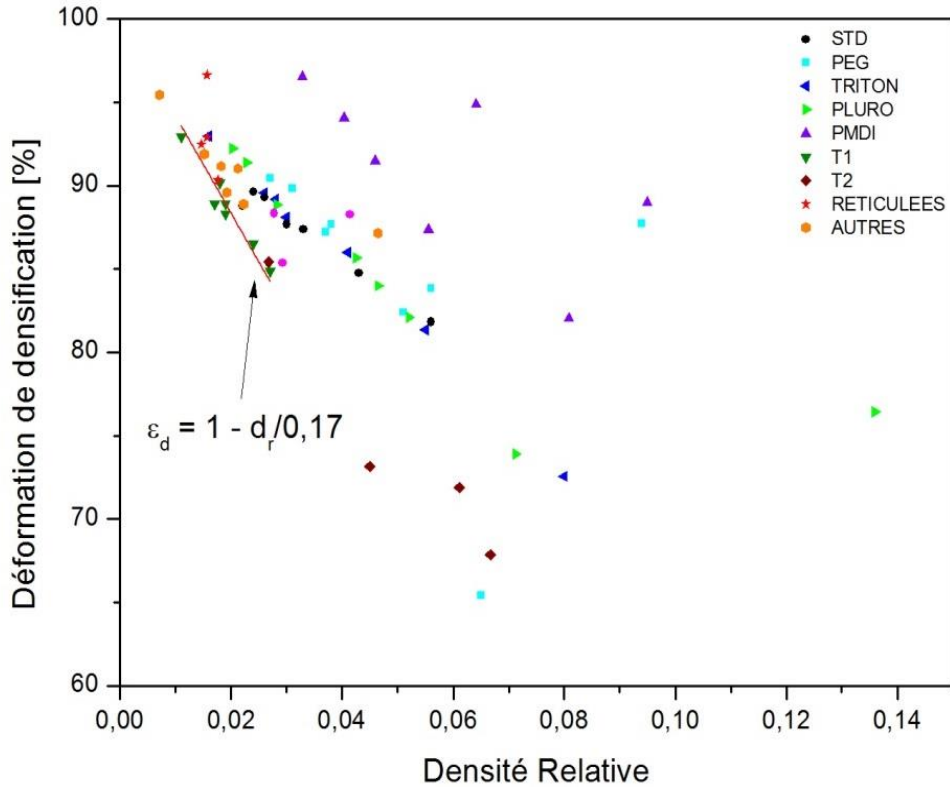


Figure 123 Déformation de densification [%] en fonction de la densité relative pour l'ensemble des mousses testées.

La contrainte de plateau et la déformation de densification ne seront donc pas prises en compte dans la suite de l'étude. Les paramètres étudiés de façon plus approfondie seront alors les modules de compression et les contraintes maximales, mesurés avec et sans plaques, respectivement. La contrainte maximale sans plaques a été choisie comme la valeur maximale atteinte par la contrainte avant le commencement de la densification. Deux principales raisons ont guidé ce choix. La première a été la difficulté à déterminer la contrainte de fin de zone « linéaire-élastique », engendrée par le bruit dû aux ruptures de brins. La seconde est que, dans le cas d'une compression sans plaques, la rupture se fait d'une manière progressive au niveau des plateaux, et si une contrainte est plus élevée que les autres, il y a de grandes chances que celle-ci corresponde à un meilleur transfert de charge ou autrement dit à une plus grande surface de contact. La proximité des valeurs de contrainte maximale mesurées avec et sans plaques va dans le sens de cette hypothèse. Cela montre en effet que, d'une part, dans la majorité des cas la rupture avec plaques n'est pas sous-estimée à cause d'une rupture prématurée liée à une zone de moindre résistance, et que d'autre part, même sans plaques, l'effort peut ponctuellement être transmis de manière quasi-optimale à la mousse.

Au vu des matériaux étudiés et du nombre d'échantillons différents, des nuages de points ont alors été trouvés en exprimant la densité relative, le paramètre clé selon la théorie de G&A, en fonction des contraintes et modules. Lors de ce genre d'étude qui n'est pas basée sur une méthodologie statistique au sens strict mais sur l'ajustement de lois théoriques aux données expérimentales, la fiabilité des valeurs est capitale. Ainsi toutes les données relatives aux tests, ainsi que des photos des échantillons avant, pendant et après les tests, ont été scrupuleusement comparées pour déterminer des tendances et expliquer les écarts à celles-ci. Outre les points déjà abordés, deux biais expérimentaux déjà décrits dans l'état de l'art, ont été mis en exergue et leurs explications permettent une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la compression.

Tout d'abord, il est important de préciser que les mousses les plus denses et donc les plus résistantes, ont dû être testées à l'aide d'échantillons plus petits (cubes de 15 mm<sup>3</sup>) à cause de la limite technique due au capteur de force de 2 kN. La pertinence du modèle de G&A sera détaillée dans la partie suivante, mais il est bon de noter que la majorité des mousses semblent bien suivre la relation {I-II/A.15} avec un exposant de 3/2. La droite tracée sur la Figure 124 est seulement un guide pour les yeux suivant grossièrement cette loi. Il apparaît alors clairement que les échantillons plus petits présentent une contrainte maximale plus importante avec plaques, mais ce n'est pas le cas sans plaques. Ce phénomène a aussi été constaté pour les modules de compression mais les valeurs correspondant à ces échantillons ne sont pas représentées sur la Figure 125. Il n'est pas question d'ici d'effets de bords car ils seraient présents dans les deux types de tests, et leurs effets auraient une conséquence inverse (diminution de la contrainte calculée). Mais pour un matériau fragile comme le carbone vitreux, un effet de volume comme prédit par la théorie de Weibull [7] pourrait expliquer cette contrainte plus importante. En effet, la diminution du volume de l'échantillon diminue la probabilité de trouver un défaut de structure pouvant provoquer la rupture globale de celui-ci. Les échantillons se trouvent alors probablement à la limite des domaines, dits continu et de transition, décrits par Mora et Waas [7] où ils se comportent

comme des solides discrets-continus avec des distributions de contraintes et de défauts non uniformes. Cette explication semble de plus concorder avec le fait qu'aucune différence ne soit observée sans plaques où la rupture s'effectue localement. Dans ce dernier cas, la propagation de contraintes au sein de l'échantillon se fait moins efficacement car provoquant rapidement des ruptures de brins. Les effets de taille sont alors probablement négligeables mais jusqu'à un certain point, et restent difficilement prévisibles et mesurables. De grandes précautions concernant la taille d'échantillon sont alors à prendre pour les études futures.

Le deuxième biais expérimental clairement observé et attendu pour certains échantillons est une sous-estimation de la contrainte maximale à cause d'effets de bord. Ces effets initialement décrits par Brezny et Green [9], puis détaillés par Mora et Waas [7], sont dus à un mauvais transfert de l'effort, provoqué par l'endommagement des cellules localisées sur les surfaces de découpe. Ce deuxième biais, comme le premier, correspond au passage d'un comportement continu à discret, gouverné par le rapport de la surface de charge sur la taille des cellules. Mais contrairement à l'effet de taille d'échantillon, les effets de bord peuvent conduire à une surestimation de la surface de charge et donc à une sous-estimation de la contrainte. Ces effets sont difficiles à quantifier mais on peut considérer en première approximation qu'une couche de cellules ne participe pas à l'effort, et que de tels effets peuvent alors être minimisés si les échantillons possèdent au moins 15 à 20 cellules dans toutes les directions. Dans le cas présent, la hauteur de 15 mm est la dimension minimale et si l'on veut au moins 15-20 cellules dans cette direction, et la taille moyenne de cellule doit être maximum d'environ 750-1000  $\mu\text{m}$ . Un certain nombre de mousses ont une taille moyenne de cellules comprises entre ces valeurs, voire supérieure à 1000  $\mu\text{m}$  pour quelques-unes. Sur la Figure 124, notamment pour les tests sans plaques, les points hors de la tendance générale correspondent pour la plupart à de très grandes cellules comme les mousses T30RF, RT et PMDI. Il est alors impératif de corriger ces valeurs pour ne pas confondre un biais expérimental avec un effet intrinsèque de la structure alvéolaire. Une fonction de pondération  $\Omega_A$  est alors introduite et permet de déterminer la contrainte corrigée par simple multiplication. Elle dépend de la surface géométrique  $A$  et de l'épaisseur  $X$  de la couche ne supportant aucune charge et s'exprime par [7] :

$$\Omega_A = \frac{A}{(\sqrt{A} - 2X)^2} \quad \{\text{III-I/C.3}\}$$

L'épaisseur  $X$  ne peut être supérieure à une couche de cellule, car uniquement la couche superficielle de cellules est endommagée [7,9-11].  $X$  est alors choisie égale à la taille de cellule moyenne, car même si les cellules ne sont pas complètement endommagées, la rupture de quelques brins suffit à diminuer drastiquement leur capacité à supporter une charge.

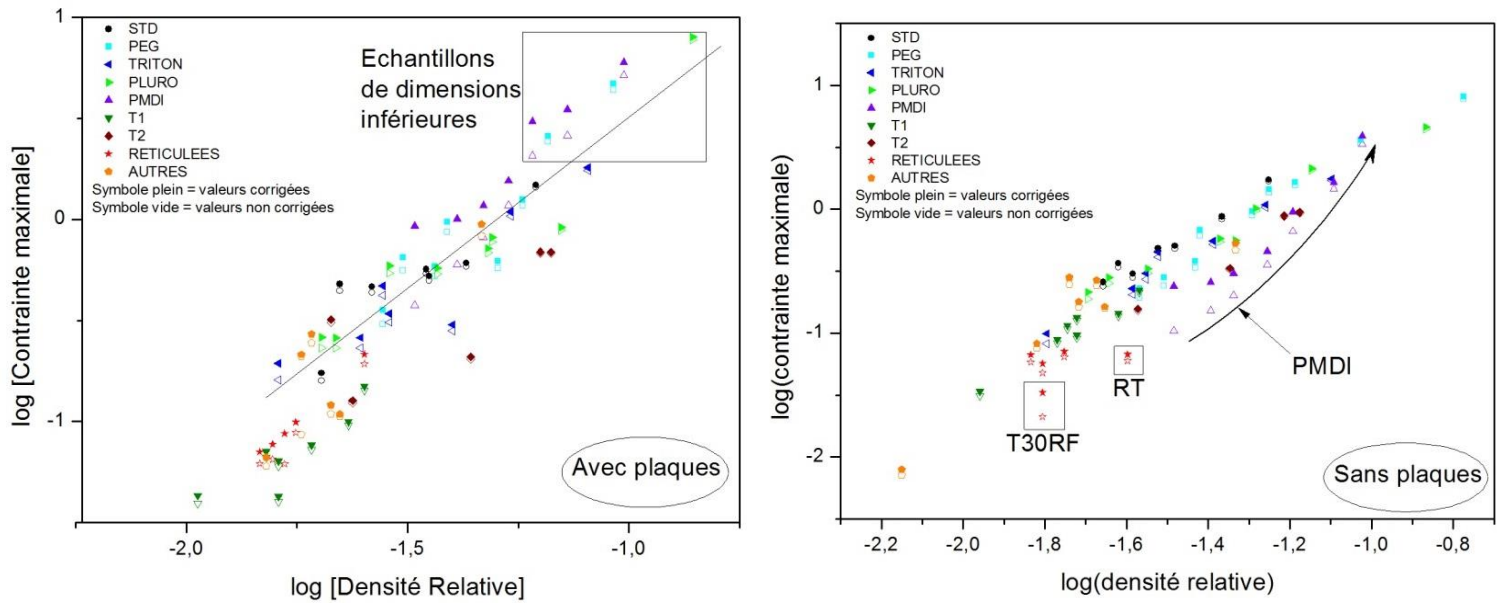


Figure 124 Effet de la correction de la contrainte maximale en fonction de la densité relative pour les différentes séries de mousses comprimées avec et sans plaques.

Toutes les contraintes maximales ont alors été corrigées à l’aide de cette fonction  $\Omega_A$ . Le résultat est remarquable sur les mousses réticulées avec plaques (étoiles rouges) où tous les points se retrouvent alignés. Néanmoins, même si cette correction permet de corriger la chute de contrainte liée à l’augmentation de la taille de cellule, une telle baisse reste toujours bien visible dans le cas de la compression sans plaques pour les mousses présentant les plus grandes cellules T30RF, PMDI et RT. La surface de contact est en effet très faible pour ces mousses et le collage des faces permet de remédier à cet inconvénient. Ces mousses (sans plaques), ayant des tailles de cellules moyennes supérieures à 850  $\mu\text{m}$ , ne seront alors pas prises en compte dans l’analyse suivante.

De la même manière, les valeurs des modules de compression doivent aussi être corrigées. Elles dépendent de la section de chargement mais aussi de la hauteur initiale de l’échantillon. Il a été choisi de corriger aussi cette hauteur par une fonction de pondération prenant en compte une épaisseur de cellules ne supportant pas l’effort global sur chaque face opposée. Ces cellules peuvent en effet être brisées dès les premiers stades de la compression à cause de la fragilité induite par la découpe, et entraînent des irrégularités sur la partie « linéaire-élastique » de la courbe. Le module peut donc être corrigé simplement en le multipliant par  $\Omega_A$  et par la fonction H ci-dessous, où  $h$  est la hauteur initiale de l’échantillon :

$$H = \frac{h - 2X}{h} \quad \{\text{III-I/C.4}\}$$

Comme on peut l’observer sur la Figure 125, la correction des effets de bords ne change quasiment rien aux valeurs du module de compression, que cela soit pour les tests avec ou sans plaques. De par la méthode de correction utilisée, corrigeant la hauteur initiale et la section, on voit que ces deux effets de bords se compensent plus ou moins. Cette explication est appuyée par le fait que, contrairement à la contrainte maximale, on n’observe pas ici de dérive importante aux tendances générales en relation avec la taille de cellules. Il ne semble donc pas nécessaire de corriger les valeurs de module de compression, et elles ne seront donc pas corrigées dans la suite de l’étude.



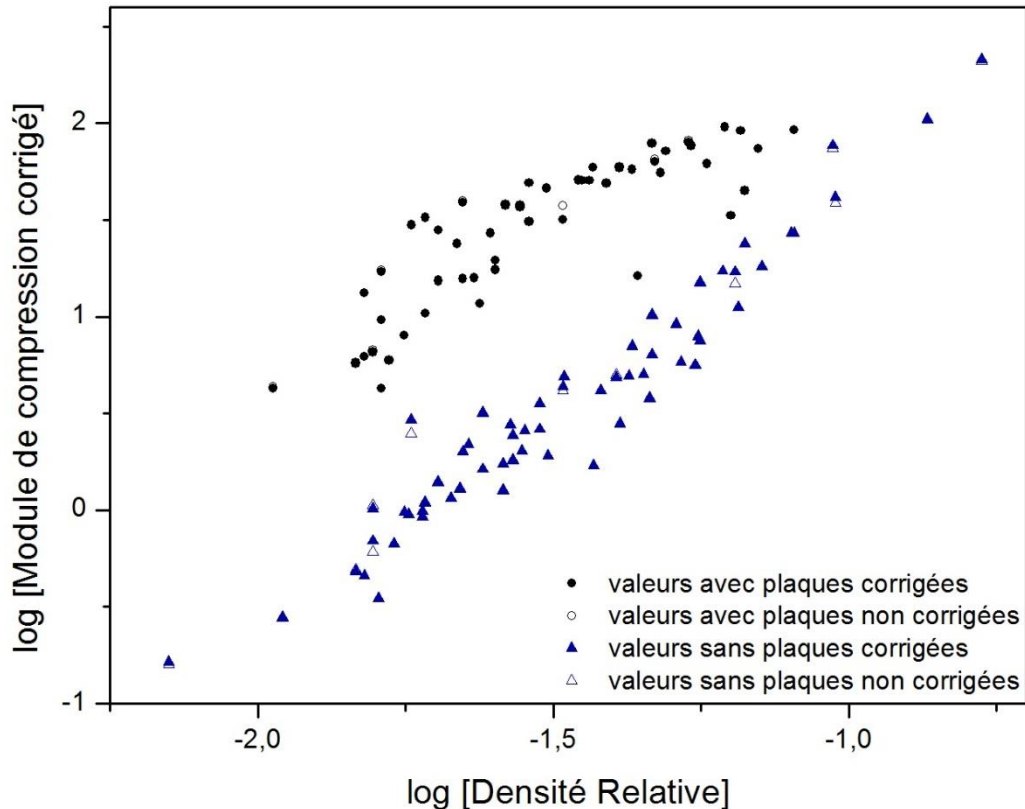


Figure 125 Influence de la correction sur les modules de compression des différentes séries de mousses avec et sans plaques.

## I/D. Comparaison aux modèles

### I/D.1. Etude de la contrainte maximale

Puisque les contraintes maximales sont similaires avec et sans plaques, aucune distinction ne sera faite suivant la méthode de transfert de charge utilisée, et les valeurs seront étudiées de façon globale. Sur les Figure 124 et Figure 125, on peut distinguer deux tendances globales correspondant d'une part à toutes les mousses de carbone issues de tannin ayant des structures similaires à la formulation standard, et d'autre part aux mousses réticulées et celles issues de tannins possédant de grandes fenêtres avec de très fines parois cellulaires. Ce deuxième groupe est constitué des formulations TRF, RT, T1, T2, T4, Tween et SF. La différence notable entre ces mousses et les autres est le pourcentage de solide présent dans les brins. En effet, à même densité, les mousses réticulées (TRF et RT) ont toutes leur phase solide uniquement présente dans les brins, et les mousses T1, T2, T4 Tween et SF possèdent de grandes fenêtres recouvertes de très fines membranes pouvant se briser très facilement sous la moindre contrainte. *A contrario*, les autres mousses ne sont pas fermées mais leurs fenêtres sont relativement petites et le solide les séparant est relativement épais : celui-ci peut donc participer à la répartition des contraintes au sein de la structure.

La première approche généralement utilisée pour décrire les mousses est le modèle de G&A [2], basé sur des relations entre contrainte et densité relative. Selon ce modèle, les mousses à cellules ouvertes modélisées comme des cubes voient leurs contraintes à la



rupture décrites par la relation {I-II/A.15}. En ajustant cette loi aux deux groupes déterminés précédemment, l'exposant 1.63 est trouvé pour chacun des deux (voir Figure 126 et Table 8), au lieu de l'exposant 1.5 prévu par la théorie. Ce faible écart à la théorie confirme la validité de l'hypothèse d'une rupture des brins en flexion utilisée par ce modèle, et aussi que le mode de rupture est identique pour les deux groupes. Les autres paramètres de ce modèle sont la constante  $C_3$  et la contrainte à la rupture des brins  $\sigma_{fs}$ . La constante a été déterminée empiriquement égale à 0.2 pour des mousses fragiles [2]. Selon ce modèle, la différence observée est donc directement à imputer aux résistances des brins. Une première approximation de  $\sigma_{fs}$  a alors été faite pour chacun des deux groupes identifiés.

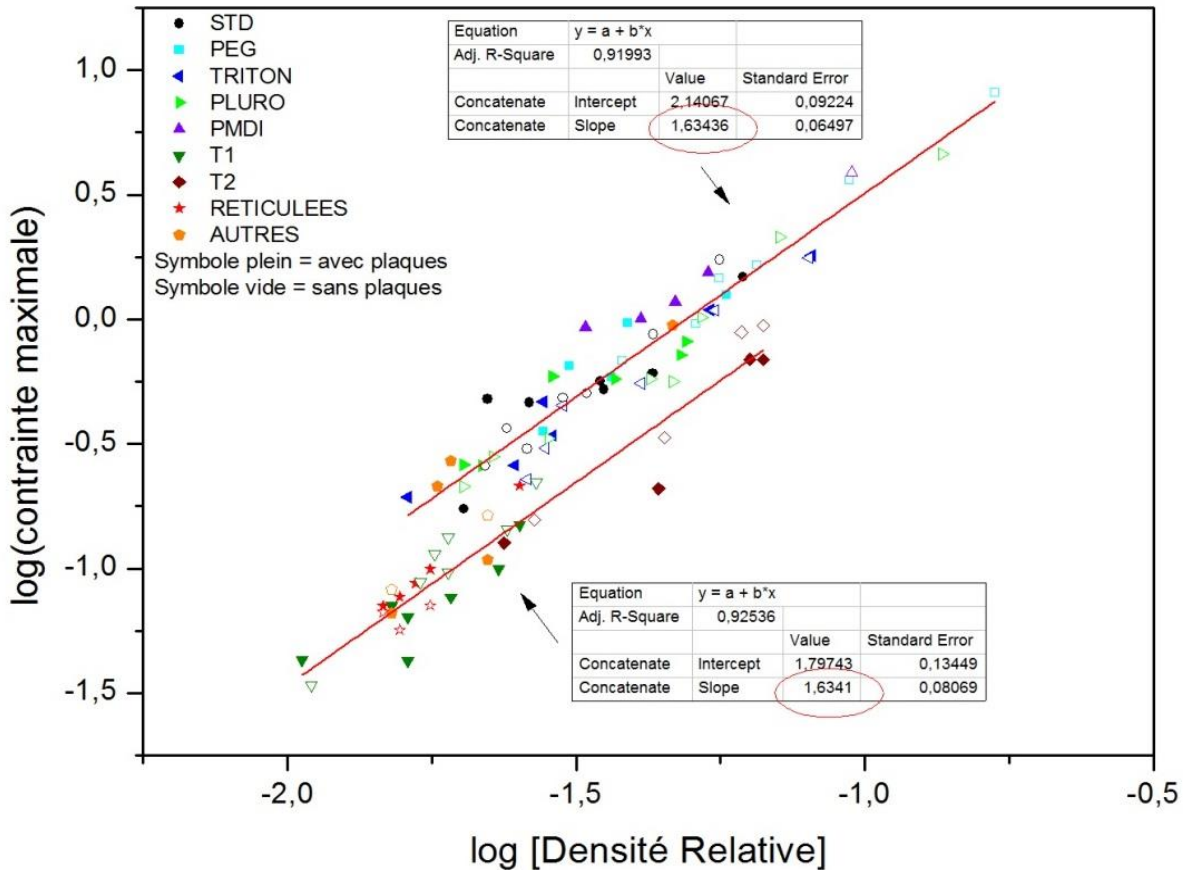


Figure 126 Ajustement de l'équation du modèle de G&A pour la contrainte à la rupture des mousses à cellules ouvertes.

Groupe étudié	Exposant G&A	$C_3$	$\sigma_{fs}$ [MPa]	$C_3'$	$\sigma_{fs}'$ [MPa]
Type « STD »	1.63	0.2	691	0.44	314
Type « réticulées »	1.63	0.2	314	0.2	314

Table 8 Ajustement de l'équation {I-II/A.15} aux deux groupes identifiés de mousses. Les valeurs  $C_3'$  sont calculées en considérant une même contrainte de rupture des brins pour les deux groupes.

Le matériau de base étant quasi identique, des différences de  $\sigma_{fs}$  aussi importantes (voir Table 8) s'expliquent difficilement par la nature des carbonés. La relation de G&A pour les mousses à cellules fermées {I-II/A.16} a alors été ajustée à l'aide de la méthode des

moindres carrés et de l'algorithme de Levenberg-Marquardt sous le logiciel Origin. Les paramètres  $\sigma_{fs}$  et  $\varphi$  (contrainte à la rupture des brins et fraction de solide contenu dans les brins, respectivement) ont été laissés libres mais bornés par leurs limites physique ( $\sigma_{fs} > 0$  et  $0 < \varphi \leq 1$ ). Tous les groupes de mousses convergent rapidement vers une valeur de  $\varphi$  égale à 1, donc vers la relation correspondant aux mousses à cellules ouvertes. Ce résultat indique que l'étirement des faces des cellules ne participe pas à la rupture comme il est prévu pour les mousses à cellules fermées. Ce phénomène peut être expliqué par la nature très fragile des brins qui se rompent dès une faible déformation, empêchant ainsi un transfert de charge important vers les faces des cellules.

Une explication possible à ces résultats est que les membranes ne reprennent pas l'effort sous la forme d'un étirement global de toute une face, mais plutôt en renforçant localement le brin. Dans une étude récente des mousses élasto-plastiques [12], il a été montré qu'une répartition de la matière des brins au niveau de leurs jonctions plutôt qu'en leurs milieux augmente la rigidité de la structure, car c'est au niveau des jonctions que l'effort est le plus concentré. Les courbes publiées dans [12] montrent que dans ces conditions la résistance à la compression augmente elle aussi. Il est vrai que la nature du matériau de base est différente du cas présent mais, selon G&A, les ruptures élasto-plastiques et fragiles sont très similaires car les deux interviennent lorsque que le moment de flexion exercé aux jonctions dépassent une valeur seuil. La correction du modèle de G&A apportée par Zargarian et al. dans [12] n'est probablement pas complètement adaptée pour le cas complexe de cette étude, mais elle a le mérite de mettre en évidence que la répartition du solide au sein de la structure doit être prise en compte dans les constantes géométriques. Une augmentation linéaire du pourcentage de solide au niveau des intersections augmente linéairement la constante C du module déterminée égale à 1 dans le modèle de G&A (voir chp I-II/A.2.b.). Ce phénomène peut être décrit comme un renforcement local des brins par un effet de géométrie, et il est donc vraisemblable de penser que la contrainte à la rupture suit une même évolution linéaire avec cette répartition du solide.

La constante  $C_3$  du modèle a alors été ajustée pour les mousses de type STD en se basant sur les caractéristiques déterminées pour les mousses de type réticulé (cas le plus proche de la théorie) :  $C_3 = 0.2$  et  $\sigma_{fs} = 314$  MPa. La contrainte à la rupture des brins est alors considérée comme constante, et  $C_3$  est le paramètre ajustable. La constante  $C'_3$  pour les mousses de type STD est estimée à 0.44, donc plus de deux fois supérieure à la valeur déterminée par G&A. Cette constante n'a jamais été clairement déterminée expérimentalement pour les mousses fragiles. Zhang [13] a calculé, pour les tétrakaidécaèdres, une valeur théorique égale à 0.16, alors que des valeurs telles que 0.65 [14], 0.11 [3] et 0.2 [2] ont été trouvées expérimentalement. La raison de cette dispersion provient d'une part de la difficulté de connaître précisément la contrainte à la rupture des brins, mais aussi sans doute à cause de l'influence de la répartition du solide au sein de la mousse qui n'est pas prise en compte.

La valeur de  $\sigma_{fs}$  trouvée ici est relativement faible comparée à celles que l'on peut trouver dans la littérature : 543-1176 MPa [7], 627-1105 MPa [4] ou encore fournies par des distributeurs de carbone vitreux : 480 à 580 MPa (HTW [15]). Comme expliqué

précédemment, la mauvaise détermination du paramètre  $C_3$  peut être à l'origine d'une sous-estimation. La présence d'impuretés (hétéroatomes, métaux) et des différences de texture au sein du carbone vitreux utilisé pourrait aussi diminuer la résistance. Néanmoins, il faut noter que la valeur  $\sigma_{fs}$  correspond à la contrainte à la rupture des brins, et qu'elle peut être influencée par de nombreuses irrégularités dans la structure. Selon Brezny et Green [4], cette valeur dépend des défauts de surface présents à la surface des brins. Ces auteurs ont montré expérimentalement qu'une mousse de carbone vitreux avec initialement  $\sigma_{fs} = 582$  MPa voit cette valeur considérablement chuter à 352 MPa après l'apparition de quelques pores et microfissures sous l'effet d'une oxydation à 500°C. Ces types de défauts peuvent être présents dans les mousses formulées dans cette étude, et des fissures peuvent être notamment observées le long des membranes. La dispersion de certaines valeurs expérimentales telles que celles correspondant aux mousses à grandes fenêtres (T1 et T2), dont les valeurs sont parfois légèrement plus faibles que celles des réticulées, peut être expliquée par la présence de ces fissures qui apparaissent facilement sur leurs très fines parois cellulaires. Il est connu que des inhomogénéités de dispersion de tailles de cellules, de formes de cellules ou de brins, ou encore des plissements de surface, peuvent aussi avoir des effets importants sur ces valeurs mais elles sont toujours très difficiles voire impossibles à quantifier, et n'ont pu être étudiées avec précision ici.

## I/D.2. Etude du module de compression

Le module de compression a été, comme pour la contrainte maximale, analysé à l'aune de la théorie de G&A, mais les comportements observés sont assez différents. Tout d'abord, et comme prévu, les modules des mousses analysées avec plaques sont beaucoup plus élevés, et ce parfois de plus d'un facteur 10. Ils présentent de plus des comportements bien distincts.

Les modules des mousses testées sans plaques suivent très bien l'équation {I-II/A.6} de G&A avec un exposant de 2.20 à la place de 2 (Figure 127). A part une légère dispersion des valeurs, due sans doute aux conditions expérimentales et à la présence d'inhomogénéités, tous les échantillons sans aucune distinction suivent cette même tendance. Dans ce cas, la rupture des brins est localisée au niveau des plateaux et elle s'effectue de manière progressive jusqu'à l'effondrement de la structure. Il est alors concevable de penser que dans cette partie « élastique linéaire » où est déterminé le module, les brins se rompent progressivement par flexion lors du contact avec le plateau. Dans ce cas, la reprise de l'effort par la structure est minime et quelle que soit la nature de cette dernière, le seul paramètre important semble être la résistance des brins, donc leurs dimensions, qui sont elles-mêmes exprimées à travers la densité relative.

L'analyse des modules obtenus à travers la compression avec plaques est nettement différente. De façon similaire à l'analyse de la contrainte maximale, les mousses peuvent être séparées en différents groupes, mais leurs comportements diffèrent du cas de la contrainte car les modules n'évoluent visiblement pas avec le même exposant dans leurs lois de puissance. La différence ne peut donc clairement pas être imputée à une seule différence des

modules des brins. Le modèle de G&A pour les mousses à cellules ouvertes ne peut donc décrire complètement ces résultats.

Le module d'élasticité des mousses a été très étudié durant les 30 dernières années, et contrairement à la contrainte à la rupture, plusieurs modèles reliant le module à la microstructure ont été développés. Parmi ceux-ci, quatre ont été sélectionnés pour essayer de décrire le comportement de ces mousses. Les échantillons ont été séparés cette fois en cinq groupes différents pour mieux prendre en compte les différences de structures : celles de type « STD », les réticulées (TRF et RT), T1, T2 et l'ensemble des mousses sans plaques (voir Figure 127). Ces modèles ont été déjà en partie décrits dans l'état de l'art :

- Le modèle de G&A pour les mousses à cellules fermées [2] considère un étirement des parois cellulaires en plus de la flexion des brins, et permet d'inclure le paramètre  $\varphi$  exprimant la fraction de solide contenu uniquement dans les brins. Ce modèle tend vers celui des mousses à cellules ouvertes quand  $\varphi$  tend vers 1. L'influence de la pression du gaz présent dans les cellules n'est pas prise en compte ici comme dans l'équation {I-II/A.7}. Il a été choisi de ne pas fixer l'exposant  $n$  à 2 comme dans la relation {I-II/A.7} pour permettre un ajustement plus précis. Le module s'exprime alors en fonction de  $E_s$ , le module de compression du solide, selon :

$$E = E_s(\varphi^n d_r^n + (1 - \varphi)d_r) \quad \text{\{III-I/D.1\}}$$

- Le modèle de Zhu [16], basé sur celui de G&A pour les cellules ouvertes, mais avec une cellule représentative de type tétrakaidécaèdre et des brins de section de type Plateau-Gibbs. Il est décrit par la relation {I-II/A.20}.
- Comme expliqué pour la contrainte, Zargarian et al. [12] ont développé des corrections des modèles à cellules ouvertes de G&A et Zhu en prenant en compte la fraction de solide  $\varphi'$  présente uniquement au niveau des jonctions où l'effort est plus concentré. Concrètement, ces corrections n'ont d'effet que sur les constantes, souvent sous-estimées, de ces modèles. Les équations {I-II/A.6} et {I-II/A.20} deviennent alors, respectivement :

$$E = E_s(0.756\varphi' + 0.832)d_r^n \quad \text{\{III-I/D.2\}}$$

$$E = E_s \frac{(0.998\varphi' + 0.573)d_r^n}{1 + 3(1 - \varphi')d_r} \quad \text{\{III-I/D.3\}}$$

Les résultats de ces ajustements sont reportés dans la Table 9, et les plus pertinents (sur la base des valeurs des erreurs standard et/ou du sens physique des paramètres ajustables ainsi calculés) ont été surlignés en rouge et tracés sur la Figure 127. Pour tous les modèles, l'exposant théorique  $n$  est égal à deux, mais il est connu que celui-ci peut être légèrement supérieur [4,5]. A chaque fois que possible (convergence de l'ajustement vers des valeurs de paramètres ayant un sens physique), l'exposant  $n$  a été laissé libre pour ajuster les équations aux points expérimentaux. La même valeur de 2.20 a alors été trouvée pour les mousses réticulées et l'ensemble des tests sans plaques. Cette valeur a de plus déjà été reportée pour des mousses céramiques réticulées [4]. Pour les autres modèles, pour lesquels

les ajustements n'ont pas donné de résultats ayant un sens physique avec des paramètres laissés libres, l'exposant a alors été fixé (indiqué par \*) à la valeur de 2.20. Cette valeur, déjà trouvée pour d'autres mousses très différentes entre elles, a en effet permis d'obtenir des ajustements très corrects (voir Figure 14 et Tableau 2). Pour chaque modèle, le coefficient de corrélation ajusté  $\bar{R}^2$  a été déterminé, ce dernier prenant en compte les degrés de liberté des différents des modèles (nombres de paramètres différents). Mais celui-ci n'est pas suffisant pour déterminer la fiabilité des modèles non linéaires [17]. Il a alors été décidé de le coupler avec les analyses des résidus et des erreurs standard des régressions. L'analyse des résidus permet d'observer rapidement toute déviation des données par rapport à un modèle (graphiques non présentés ici), tandis que l'erreur standard permet une comparaison intuitive et une évaluation de la précision des modèles. On peut noter que l'intervalle de prédiction à 95% est approximativement deux fois l'erreur standard.

Il est intéressant de débiter l'observation de ces résultats par l'ajustement des mousses réticulées qui sont les plus connues et étudiées. A part une légère déviation du modèle tétrakaidécaédrique de Zhu (sûrement occasionnée par la surestimation de  $E_s$ ), les modèles sont de précision équivalente. De plus, outre l'exposant de 2.20 qui est en accord avec les données de la littérature, les modules des brins  $E_s$  corrigés par les modèles de Zargarian et al. (35 et 35.9 GPa) présentent des valeurs cohérentes pour du carbone vitreux (donnée fabricant de HTW [15] : 35 GPa). Les corrections apportées par ces modèles semblent donc justifiées même s'il n'est pas réaliste que le coefficient  $\varphi'$  (représentant la fraction de solide présent uniquement aux jonctions des brins) soit égal à 1. Mais contrairement au polymère initialement utilisé lors de la détermination des paramètres du modèle de Zargarian et al. [12], le carbone vitreux est de nature fragile, ce qui pourrait expliquer la convergence inexorable de  $\varphi'$  vers la valeur 1. Dans ce cas, seul le solide présent aux jonctions des brins participerait à l'effort. Cette dernière remarque est cependant à considérer avec précaution car les conditions expérimentales et la nature de l'ajustement ont une grande influence sur la détermination de  $\varphi'$ .

Les modules de compression des mousses de carbone issues de tannin, possédant une structure de type « STD », sont relativement bien décrits par la loi de G&A pour les mousses à cellules fermées avec un exposant de 2.20. En revanche, le modèle de Zargarian appliqué à G&A ou à Zhu donnent des valeurs de  $\bar{R}^2$  et des erreurs standard faibles et élevées, respectivement (voir Table 9), ce qui s'explique par le fait que les équations {III-I/D.2} et {III-I/D.3} s'appliquent à des mousses réticulées, ce que ne sont précisément pas les mousses standard. Pour ce qui est de la loi de G&A, sa pertinence est confirmée par tous les indicateurs utilisés (résidus,  $\bar{R}^2$  et erreurs standard), même si les différences avec les autres modèles sont faibles dans le cas des mousses T1 et T2. Les fractions de solide contenu uniquement dans les brins  $\varphi$  ont été déterminées égales à 0.85, 0.99 et 0.98 pour les mousses de type « STD », T1 et T2, respectivement. Comme pour le paramètre  $\varphi'$ , il est difficile de vérifier ces valeurs et d'en connaître la précision car elles dépendent énormément de l'ajustement des données expérimentales. L'étude d'un seul type de mousse avec de très nombreux échantillons serait nécessaire pour obtenir une valeur fiable. Les valeurs obtenues sont cependant vraisemblables car ces mousses sont similaires aux mousses polyuréthanes étudiées dans [18], où il a été calculé que  $\varphi$  est typiquement de l'ordre de 0.8 - 0.9. Les



valeurs proches de l'unité pour T1 et T2 montrent que l'augmentation de la taille des fenêtres diminue la reprise de l'effort par les faces des cellules et fait tendre le comportement vers celui d'une mousse réticulée. On peut observer aussi que le module  $E_s$  des mousses de carbone issues de tannin chute drastiquement lorsque  $\varphi$  diminue. Cela peut être expliqué par le fait que l'effort passe progressivement des brins relativement épais et rigides aux faces plus fines et moins rigides. Le module  $E_s$  qui ne représente alors plus uniquement les brins diminue de façon globale.

Le modèle décrivant le mieux les comportements des tests sans plaques est le modèle de Zargarian et al. [12] basé sur le modèle cubique de G&A (avec  $\varphi \rightarrow 1$ ), car il est le seul à pouvoir être aisément ajusté en linéarisant la loi de puissance par calcul préalable du logarithme des données. Les autres modèles ont parfois de meilleurs coefficients de corrélation, mais trop de poids est alors donné aux valeurs de hautes densités, et cela est confirmé par la forte déviation des résidus. Comme attendu, le module  $E_s$  est très faible (3.9 GPa) et confirme la sous-estimation du module causée par un mauvais transfert de charge. Pour la compression sans plaques, tous les modules des mousses se comportent alors comme ceux de mousses complètement réticulées constituées d'un solide de faible module.

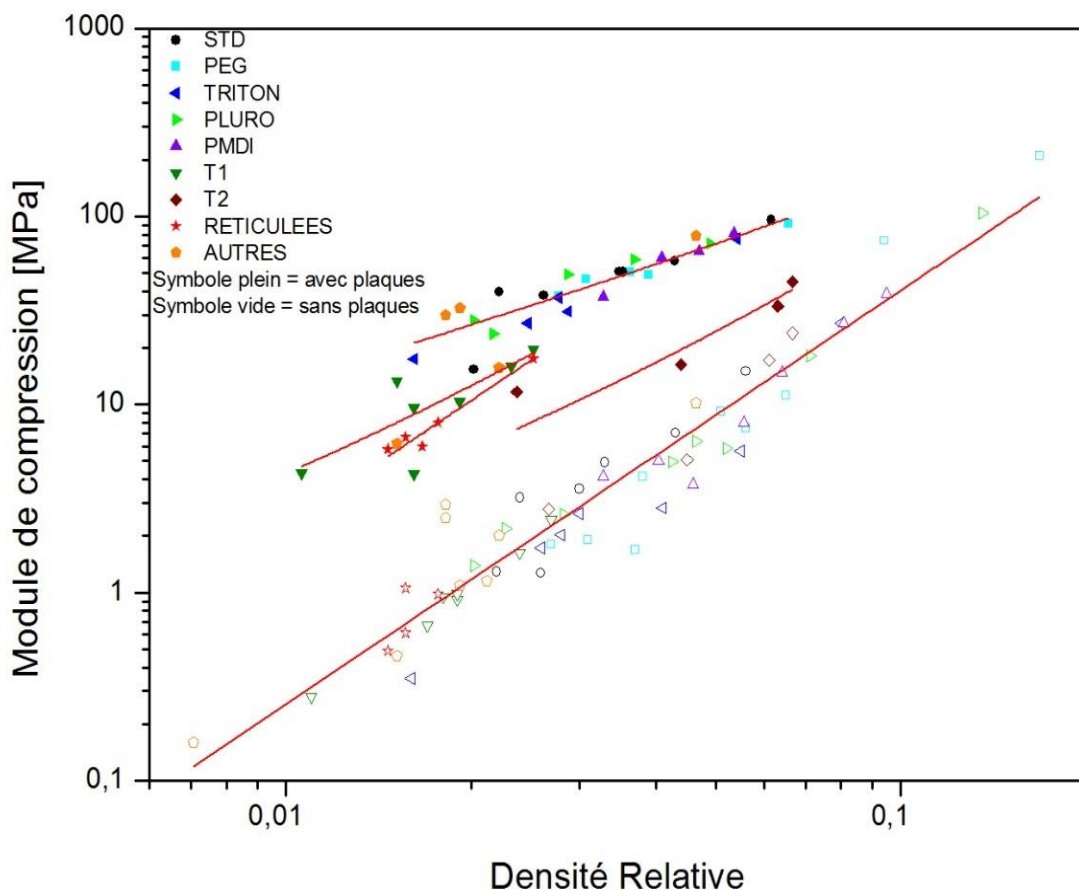


Figure 127 Module de compression de l'ensemble des mousses testées en fonction de la densité relative. Les droites correspondent aux ajustements des différents modèles dont les paramètres sont décrits dans la Table 9.



Type de mousse	modèle	R <sup>2</sup> ajusté	Erreur standard [MPa]	E <sub>s</sub> [GPa]	n	φ ou φ'
« STD »	G&A	0.93	5.53	8.25	2.20*	0.85
	Zhu	0.39	16.70	56.07	2.20*	-
	Zargarian G&A	0.34	17.47	32.40	2.20*	1
	Zargarian Zhu	0.34	17.47	33.16	2.20*	1
T1	G&A	0.73	2.94	39.31	2.20*	0.99
	Zhu	0.68	3.22	68.08	2.20*	-
	Zargarian G&A	0.68	3.25	41.31	2.20*	1
	Zargarian Zhu	0.68	3.25	42.28	2.20*	1
T2	G&A	0.92	4.45	11.31	2.20*	0.98
	Zhu	0.89	5.06	17.65	2.20*	-
	Zargarian G&A	0.89	5.11	10.35	2.20*	1
	Zargarian Zhu	0.89	5.11	10.35	2.20*	1
Réticulées	G&A	0.98	0.75	56.34	2.20	1
	Zhu	0.98	0.75	64.13	2.23	-
	Zargarian G&A	0.98	0.75	35.04	2.20	1
	Zargarian Zhu	0.98	0.75	35.86	2.20	1
Sans plaques	G&A**	0.93	1.48	6.32	2.20	1
	Zhu	0.94	7.60	11.46	2.20*	-
	Zargarian G&A**	0.93	1.48	3.93	2.20	1
	Zargarian Zhu	0.96	6.44	6.08	2.20*	1

Table 9 Ajustements des quatre modèles aux cinq groupes de mousses. Les modèles en rouge apparaissent comme étant les plus pertinents et ont été tracés sur la Figure 128.

L'astérisque \* signifie que la valeur a été fixée par l'opérateur, et \*\* signifie que l'ajustement a été effectué en échelle logarithmique puis recalculé pour une échelle linéaire.

### I/D.3. Influence de la taille de cellules

La plupart des théories et notamment celle de G&A ne considèrent pas d'effet lié à la taille des cellules, mais celle-ci peut pourtant avoir des conséquences notables sur les propriétés mécaniques. Comme il a été déjà expliqué précédemment, dans le cas des matériaux fragiles, la rupture est conditionnée par la présence de défauts situés essentiellement à la surface pour les mousses de carbone vitreux [19]. Et il a été montré que l'augmentation de la taille des cellules élargit la distribution de tailles des défauts au sein de la structure et permet ainsi l'apparition de défauts plus importants pouvant provoquer l'effondrement de la structure à une contrainte moindre [4]. Cet effet se fait directement ressentir sur la contrainte à la rupture des brins  $\sigma_{fs}$  qui est liée à la taille de cellule  $l$  et au module de Weibull  $m_w$  par la relation {I.II/.A.27} et qui peut être simplifiée par :

$$\sigma_{fs} \propto l^{-3/m_w} \quad \{\text{III-I/D.4}\}$$

$m_w$  a été trouvé égal à 3 pour des mousses de carbone vitreux réticulées [1] et à 6 pour des mousses de verre cellulaire [20]. Il en résulte que les résistances de ces mousses sont proportionnelles à la taille de cellules avec des exposants respectifs de -1 et -1/2. Pour les mousses de carbone étudiées ici, on peut donc a priori s'attendre à observer une dépendance

de la contrainte à la rupture avec la taille de cellule qui obéisse à la relation {III-I/D.4} avec un exposant compris entre -1 et -1/2.

Pour modérer la forte influence de la densité sur la contrainte, masquant *de facto* l'effet de la taille de cellule, les résultats ont été triés par classes de densités. Il a été montré précédemment que les mousses ayant un comportement proche des mousses réticulées (T1 et T2) ont des contraintes maximales plus faibles que les autres mousses cellulaires, et elles ont donc été séparées dans les groupes nommés « type réticulé ». Les logarithmes des contraintes maximales et des modules de compression des mousses testées avec plaques ont alors été exposés en Figure 128. Des lignes horizontales ont été tracées pour guider l'œil et montrer que, pour chaque classe de matériaux, il y a bien une dispersion autour de cette ligne (due à des inhomogénéités ou conditions expérimentales) mais qu'il n'y a pas d'effet notable de la taille de cellule, ni sur la contrainte, ni sur le module.

Au premier abord, il pourrait être envisagé que les tailles de défauts au sein de ces mousses soient très faibles comparées aux tailles de cellules, et que le module de Weibull soit alors élevé. Néanmoins un module de Weibull élevé conduit à l'augmentation de la résistance des brins et de façon générale à celle de la mousse. Comme à structure comparable, ni les contraintes à la rupture des brins, ni celles des mousses ne sont supérieures à celles obtenues dans [4], cette hypothèse semble peu vraisemblable.

Il est alors concevable de penser que les distributions de tailles de défauts et les modules de Weibull des mousses analysées dans la Figure 128 diffèrent d'une mousse à une autre. Ces variations peuvent alors compenser les effets que l'on pouvait escompter des différentes tailles de cellules. En effet, ces mousses ont été obtenues à partir de différents procédés et comme il a été signalé dans [4], ces derniers peuvent influencer la nature et répartition des défauts, et donc  $\sigma_{fs}$ . Il est possible que si l'on utilise le même procédé pour obtenir des mousses de tailles de cellules radicalement différentes, des défauts liés à la mise en œuvre sont susceptibles d'apparaître. Il a déjà été constaté par exemple que pour des mousses céramiques [21], le nombre de fissures présents sur les brins augmente drastiquement lorsque la taille de cellule diminue, fragilisant ainsi la structure. Dans le cas de cette présente étude, l'utilisation de différentes formulations pour préparer des mousses de tailles de cellules variées permet de limiter ce type de phénomène. Même si l'explication de cet écart à la théorie reste à approfondir, il est clair que les mousses de cette étude testées avec plaques ne voient pas leurs propriétés mécaniques dépendre de la taille de cellule.

Ces mêmes comparaisons pour les tests effectués sans plaques présentent des résultats différents comme on peut le constater sur la Figure 129. On remarque nettement que la contrainte chute avec l'augmentation de la taille de cellules. Mais ce phénomène est difficilement explicable par la théorie de Weibull car, d'une part, ces effets ne se manifestent pas avec plaques, et d'autre part, il a été montré que le module d'élasticité est indépendant de la taille des cellules [4]. La forte corrélation entre les évolutions du module et de la contrainte avec la taille des cellules semble indiquer que ces effets sont dus à un changement dans le transfert de charge. En effet, si les cellules sont plus grandes, la surface de contact sera sensiblement plus faible et l'effort qui était déjà localisé au niveau des plateaux, est alors concentré sur seulement quelques brins. De plus, une partie des brins au niveau du plateau

sont cassés, et l'effort est réparti sur les autres et il paraît alors évident que lorsque la taille de cellule augmente l'effet de ces brins cassés prend de l'ampleur et la probabilité d'obtenir une surface de charge homogène devient très faible. La densité de contacts brin-plateau diminue donc avec la taille de cellules, ce qui surestime la surface de charge et entraîne la chute de la contrainte et du module. Avec l'utilisation de plaques, cet effet n'est pas visible car l'effort est mieux réparti au sein de la structure.

Ces effets liés à la surface de charge peuvent aussi être observés à travers les différences existant entre les contraintes avec et sans plaques. Pour une taille de cellule moyenne environ inférieure à 750  $\mu\text{m}$ , la contrainte maximale sans plaques est de manière générale légèrement supérieure à celle avec plaques, et cela peut être expliqué par la présence locale de couches de cellules plus résistantes que l'ensemble de la structure. Mais pour une taille de cellule moyenne supérieure à 750  $\mu\text{m}$ , la contrainte sans plaques devient inférieure. Cette valeur correspond à la limite basse proposée par Brezny et Green [9] pour limiter les effets de bords : 15 mm de hauteur / 20 cellules = 750  $\mu\text{m}$  par cellule. Ces effets ont été corrigés de manière efficace pour les tests avec plaques, mais les corrections ne sont donc pas suffisantes pour les tests sans plaques. En plus de sous-estimer le module, les contraintes et modules des tests sans plaques sont affectés de manière considérable par la taille de cellules. En effet de plus grands brins ont, selon la loi de Weibull, une plus faible contrainte à la rupture. Or, en l'absence de plaques, l'endommagement est localisé au niveau de la surface du plateau supérieur, et donc est contrôlé par la rupture des brins en contact avec le plateau. Par conséquent, et comme indiqué en Figure 129, de grandes tailles de cellules - et donc de brins - donnent, pour un groupe de mousses de densité donnée, des valeurs décroissantes de contrainte à la compression. Ces tests ne devraient donc pas être utilisés pour caractériser des échantillons ne présentant pas un minimum de 20 cellules dans toutes les directions.

Les essais sans plaques sont néanmoins intéressants en ce qu'ils représentent un mode de rupture différent du montage avec plaques et, même si le module correspondant calculé est moins caractéristique du matériau, ils sont néanmoins représentatifs du comportement d'une mousse comprimée nue.

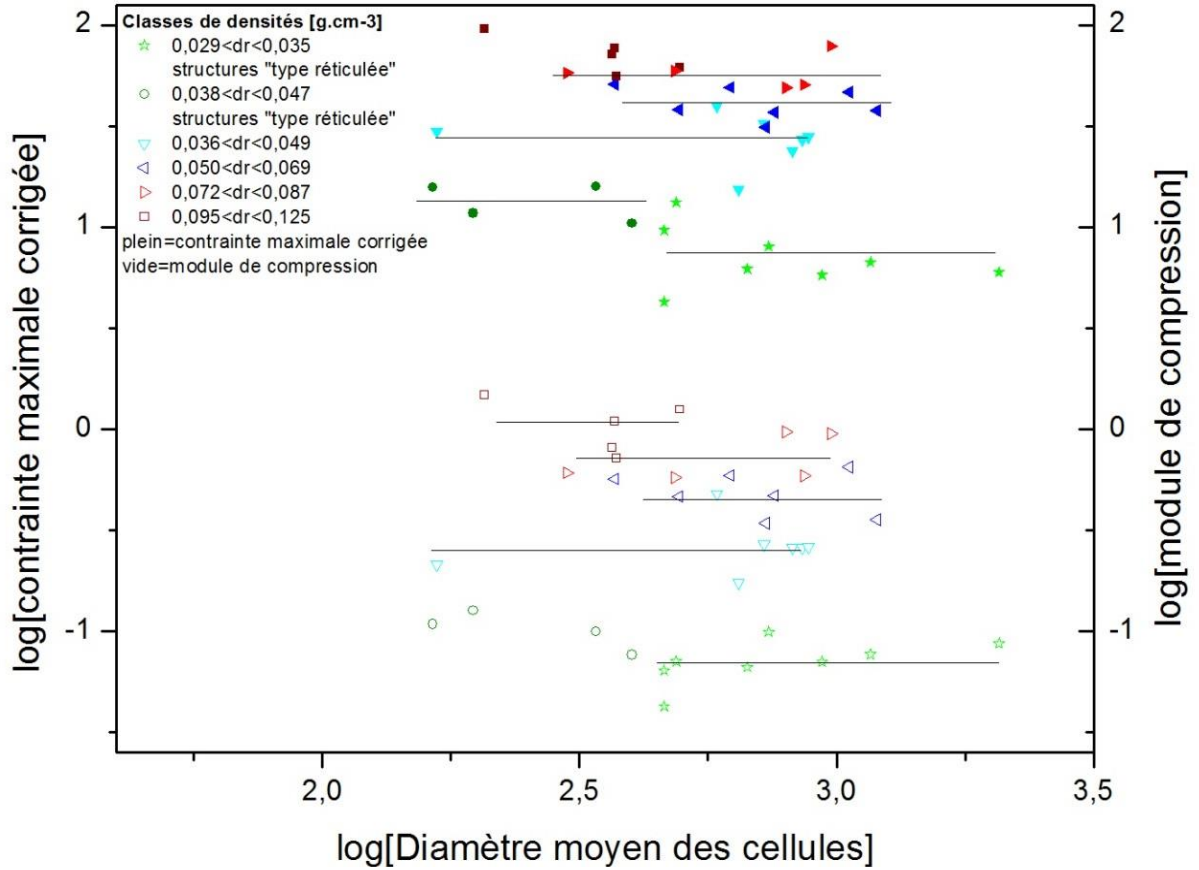


Figure 128 Etude de l'influence de la taille de cellule sur la contrainte maximale et le module de compression de différentes classes de densités de mousses comprimées avec plaques.

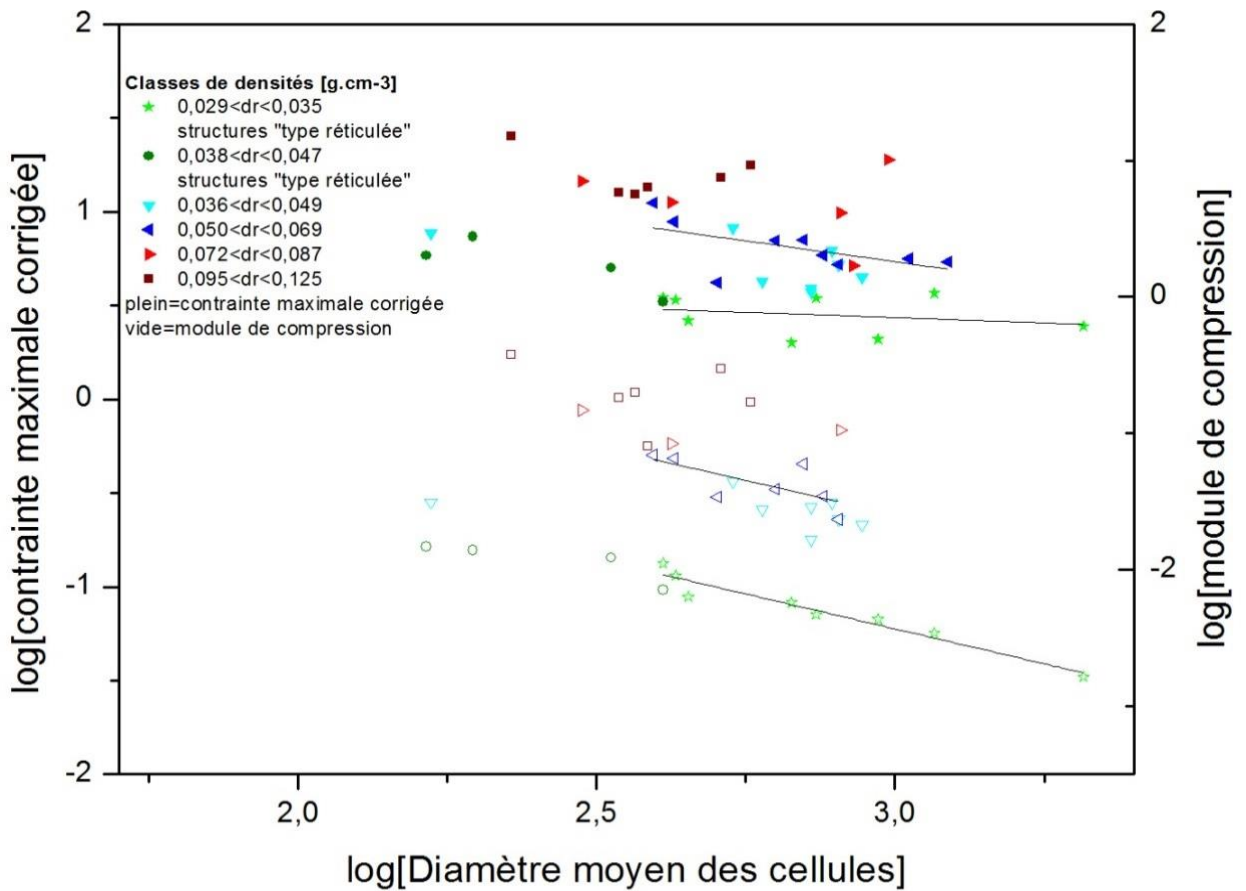


Figure 129 Etude de l'influence de la taille de cellule sur la contrainte maximale et le module de compression de différentes classes de densités de mousses comprimées sans plaques.

## I/E. Conclusion et perspectives

Dans cette étude des propriétés mécaniques des mousses de carbone, un grand nombre de tests en compression ont été réalisés. L'impact des conditions expérimentales a été examiné avec grand soin et cela a permis de confirmer et approfondir des résultats précédemment publiés.

Tout d'abord, des essais préliminaires effectués sous différentes vitesses de sollicitation ont montré que les contraintes et modules de compression ne dépendent pas de la vitesse jusqu'à une vitesse de déformation d'au moins  $1 \text{ s}^{-1}$ .

Deux méthodes ont été utilisées pour étudier la dépendance des propriétés mécaniques avec la manière dont est transférée la charge à la structure : la compression « classique » où la mousse est directement comprimée entre deux plateaux, et une méthode « avec plaques » où deux plaques de PMMA sont collées sur les faces de l'échantillon à l'aide d'une colle à haute résistance. Quelle que soit la méthode utilisée, des effets de bords dus à l'endommagement lors de la découpe des cellules sur les bords des échantillons affectent les propriétés. Ces effets diminuent le module et la contrainte maximale de manière croissante avec la diminution du rapport de la plus petite dimension de l'échantillon sur le nombre de cellules présent dans cette direction. La limite de 15 à 20 cellules dans toutes les directions considérée par Brezny et Green [9] est à respecter pour limiter un trop fort impact de ces biais expérimentaux. Des corrections des valeurs effectuées selon des travaux publiés par ailleurs [7] ont été utilisées avec succès pour les tests avec plaques, mais ne sont pas suffisantes pour les tests sans plaques à cause de la forte localisation de l'effort sur les brins au contact des plateaux de compression. Pour cette raison, l'augmentation de la taille de cellule affecte grandement les propriétés mécaniques de ces derniers tests alors qu'avec plaques, et contrairement aux études précédemment réalisées, aucun effet lié à la taille de cellule n'a été trouvé. Ce dernier point peut être expliqué par la diversité des procédés utilisés pour préparer les mousses, pouvant impacter, indépendamment de la taille de cellule, l'apparition des défauts et donc le module de Weibull.

Outre l'absence d'influence de la taille des cellules, ces tests ont permis de mettre en évidence l'influence d'autres paramètres de structure qui influent sur la contrainte maximale et le module. La contrainte maximale a été trouvée similaire dans le cas des tests avec et sans plaques. Les mousses ont été séparées en deux groupes selon leurs contraintes maximales : les mousses réticulées et celles issues de formulations présentant de grandes fenêtres (dont les parois cellulaires ne reprennent pas l'effort) d'une part, et les autres mousses similaires aux STD, présentant des contraintes plus élevées d'autre part. Le comportement de ce deuxième groupe n'est pas expliqué par la relation de G&A pour les mousses à cellules fermées, mais par celui des mousses à cellules ouvertes. L'influence de ces membranes perforées peut alors être vu comme un renforcement local des brins comme il a été observé par ailleurs [12].

Il est apparu que le module de compression est plus sensible à des changements de structure que la contrainte maximale. Comme il était attendu, la méthode de transfert de charge impacte radicalement le module qui peut voir sa valeur multipliée de plus d'un

facteur dix lors de l'utilisation de plaques. Avec les tests sans plaques, l'effort est localisé sur les brins au contact des plateaux et, hormis l'effet de la densité (lié à la taille des brins), les différences de structure n'impactent pas le module. Tous les modules sont alors décrits par la relation de G&A pour les mousses à cellules ouvertes avec un exposant de 2.20. Dans le cas des tests avec plaques, des différences de comportement importantes ont cependant été observées. Les mousses réticulées suivent la même relation de G&A avec un exposant de 2.20 mais les modules des brins  $\sigma_{fs}$  sont bien plus élevés que dans le cas sans plaques. Après la correction de  $\sigma_{fs}$  à l'aide du modèle de Zargarian et al. [12], les valeurs trouvées (environ 35 GPa) sont, bien qu'approximatives, cohérentes pour du carbone vitreux. Concernant les mousses de carbone dérivées de tannin, quatre modèles ont été comparés et il s'avère que le seul décrivant leurs modules est le modèle de G&A pour les mousses à cellules fermées avec un exposant de 2.20. Pour l'ensemble des mousses de type « STD », la fraction de solide contenu uniquement dans les brins a été estimée à 0.85, ce qui est similaire à des valeurs trouvées pour des mousses polyuréthanes ayant des structures proches. Pour les mousses T1 et T2, des fractions proches de l'unité, respectivement 0.99 et 0.98, ont été trouvées et semblent cohérentes avec leurs parois cellulaires très fines.

Ces résultats inédits apportent de nouvelles informations pour l'optimisation des mousses fragiles et notamment celles dérivées de tannin. En effet, les mousses sont usuellement classées en deux grands types : les mousses ouvertes et fermées. Mais cette étude met en exergue un troisième type, les mousses semi-ouvertes. Lors de leurs utilisation dans des composites avec leurs faces encollées, leurs contraintes à la compression évoluent avec la densité de façon similaire à une mousse ouverte tout en étant meilleures en valeurs absolues, tandis que leurs modules ont un comportement qui s'apparente à celui des mousses fermées. Ainsi, pour des mousses de basse densité, la contrainte et le module sont supérieurs à ceux d'une mousse à cellules ouvertes. Passée une valeur critique de densité relative (à laquelle les équations {I-II/A.6} et {III-I/D.1} donnent la même valeur de  $E$ ), le module devient cependant inférieur à celui des mousses à cellules ouvertes. La densité relative et la fraction de solide contenu dans les brins sont alors les deux paramètres clés pour obtenir le comportement souhaité. L'obtention de mousses ouvertes possédant des propriétés mécaniques améliorées, pour une même densité donnée, est d'un grand intérêt applicatif lorsque de la perméabilité est souhaitée.

Suite à cette étude, de nombreux tests complémentaires peuvent être envisagés tels que l'utilisation d'autres types de sollicitations : cisaillement, flexion ou traction. De nombreux tests en cisaillement ont déjà été réalisés durant ces travaux mais aucun (méthodes Iosipescu et compression désaxée) n'a pu être correctement mené à cause de la nature très fragile de ces mousses, provoquant des ruptures autres que du cisaillement pur. La seule solution qui serait éventuellement possible mais qui n'a pu être testée faute d'équipement adapté disponible est un test en torsion selon la méthode décrite dans [22]. L'étude des propriétés mécaniques en fonction de la température ou encore de la vitesse d'impact avec par exemple des tests à l'aide de barres de Hopkinson sont aussi envisageables et permettraient d'observer si des différences de comportement apparaissent dans ces conditions extrêmes. Mais les tests les plus intéressants seraient sans doute ceux permettant l'étude précise de la ténacité de ces mousses à l'aide d'essais de flexion et de fractographies



associées. Ces travaux ont déjà été effectués par Brezny et Green [19], mais leur carbone vitreux était de nature différente et ils observaient une variation du module de Weibull avec la taille des cellules. Il serait alors d'un grand intérêt de pouvoir déterminer ce module de Weibull et d'observer de quelle manière il varie pour les différents types de mousses testés. Cette étude permettrait tout d'abord d'analyser de manière plus précise l'effet de la taille des cellules, et d'autre part elle permettrait de déterminer les paramètres clés affectant la contrainte à la rupture des brins. Ces tests pourraient être complétés par l'observation de l'effet de l'oxydation de la mousse sur les propriétés mécaniques. Finalement ces mêmes tests en flexion pourraient être effectués sur des mousses carbonisées à différentes températures pour observer l'impact de la texture du carbone sur le module de Weibull.

## **Annexe mécanique - Influence de la teneur en eau sur le comportement mécanique des mousses organiques dérivées de tannin**

Le comportement mécanique de mousses organiques de tannin de type standard a été analysé en compression quasi-statique en fonction leurs teneurs en eau. Tous les échantillons ont été testés sur l'INSTRON 5944 à vitesse de déformation constante :  $0.15 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ , soit environ  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Des mousses de densités relativement proches (entre  $0.08$  et  $0.101 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et préparées plusieurs semaines auparavant (donc ne contenant plus de matières volatiles autres que l'eau) ont été analysées sous différentes conditions. Tout d'abord, 6 mousses ont été conditionnées au minimum 24 h à côté de la machine d'essais (à environ  $19^\circ\text{C}$  et  $\text{HR} = 52\text{-}55\%$ ) pour servir de référence. Parallèlement à ces tests, 12 échantillons ont été séchés à l'étuve sous vide à  $60^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Après leur passage à l'étuve, 8 échantillons ont été stockés dans un dessiccateur le temps d'être testés, et 4 autres ont été laissés à côté de la machine pour observer l'effet de leur reprise d'humidité au bout de 2 h et 24 h.

Les courbes contrainte-déformation d'une même mousse de densité  $0.082 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ayant été conditionnée sous air (A), séchée à l'étuve (E) puis laissée pour reprise d'humidité pendant 2 h (E2) ou 24 h (E24) sont comparées en Figure 130. Comme attendu, les mousses possèdent un comportement élastoplastique lorsqu'elles sont conditionnées à environ  $19^\circ\text{C}$  et  $\text{HR} = 52\text{-}55\%$ . Après séchage à l'étuve, on observe cependant que les mousses présentent un comportement fragile (bruitage de la courbe dû aux ruptures fragiles des couches de cellules) avec notamment une rigidité plus élevée. Ce comportement est alors très similaire à celui observé pour les mousses de carbone dérivées de tannin. Après reprise d'humidité, l'eau reprend son rôle de plastifiant et la mousse retrouve son comportement initial (courbe non bruitée).

Les modules de compression, les contraintes maximales et les déformations de densification sont présentées aux Figure 131 (a), (b) et (c), respectivement. Les contraintes de plateaux ne sont pas présentées mais elles suivent les mêmes tendances que les contraintes maximales. Les résultats de la Figure 131 (a) confirment que lorsque la teneur en eau diminue, le module de compression augmente. Après 2 h de reprise d'humidité, les modules sont inférieurs à ceux des mousses non séchées alors qu'au bout de 24 h, les échantillons reprennent leurs comportements initiaux. Ces valeurs plus faibles que les initiales peuvent être probablement expliquées par une reprise d'humidité rapide et importante après séchage, provoquant momentanément une plus faible rigidité de la structure car celle-ci met un certains temps à se stabiliser. Avec le temps, les valeurs se stabilisent vers les valeurs initiales entre 2 h et 24 h après le séchage. Les valeurs de contraintes (Figure 131 (b)) ne semblent cependant pas être influencées par la teneur en eau des échantillons. Les densifications apparaissent à des déformations plus élevées pour les mousses séchées (Figure 131 (c)), mais comme pour les mousses de carbone, cela est probablement lié à l'absence de confinement des mousses et donc à la surestimation de cette valeur du fait de la projection importante de débris dans le cas des mousses fragiles.

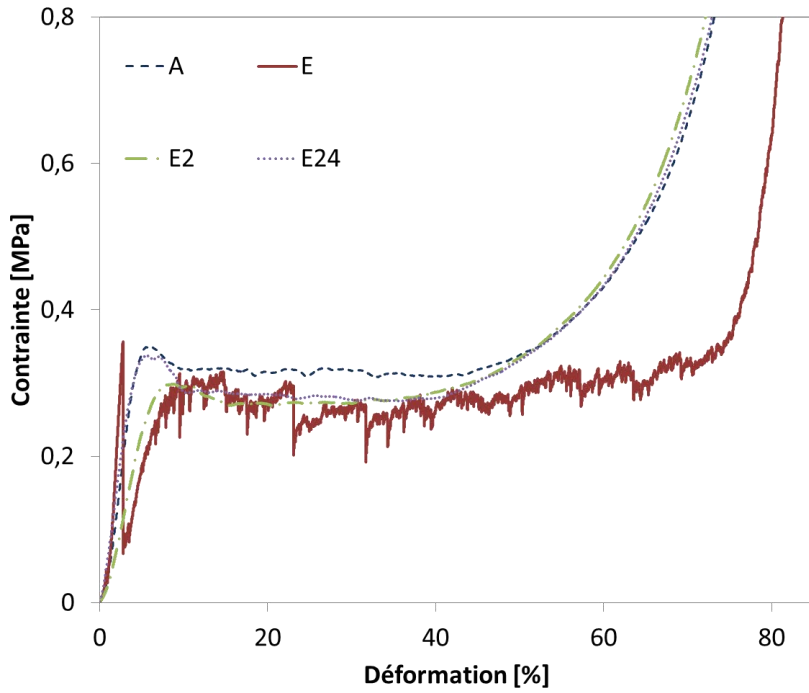


Figure 130 Courbes de contraintes-déformations d'une même mousse de densité  $0.082 \text{ g cm}^{-3}$  ayant été conditionnée sous air (A), séchée à l'étuve (E) puis laissée pour reprise d'humidité pendant 2 h (E2) ou 24 h (E24).

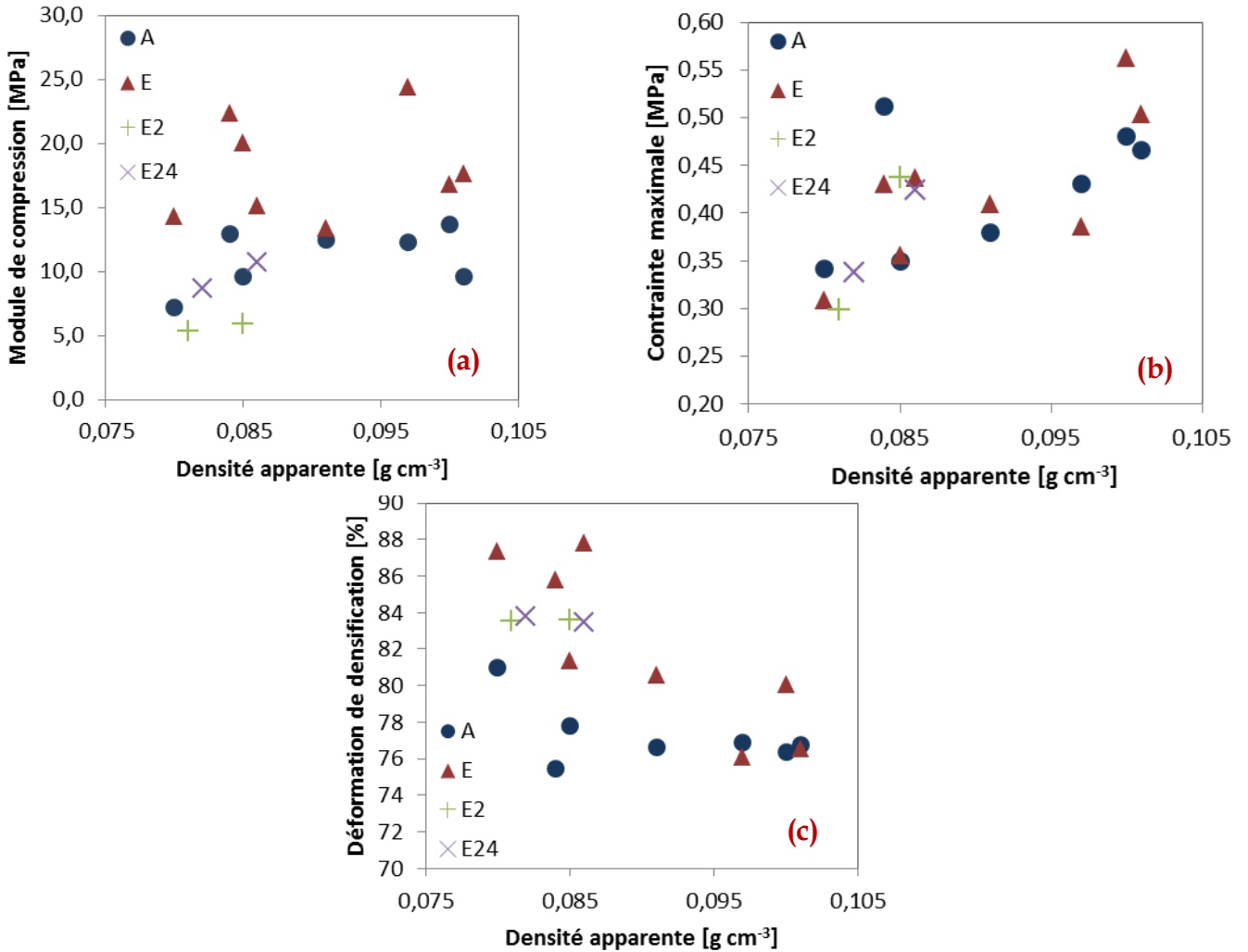


Figure 131 Module de compression (a), contrainte maximale (b) et déformation de densification (c) de mousses organiques de tannin standard ayant été conditionnées sous air (A), séchées à l'étuve (E) puis laissées pour reprise d'humidité pendant 2 h (E2) ou 24 h (E24).

## Bibliographie

- [1] J.-S. Huang, L.J. Gibson, Fracture toughness of brittle foams, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 1627-1636.
- [2] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1999.
- [3] R. Brezny, D.J. Green, Uniaxial Strength Behavior of Brittle Cellular Materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2185-2192. doi:10.1111/j.1151-2916.1993.tb07753.x.
- [4] R. Brezny, D.J. Green, The effect of cell size on the mechanical behavior of cellular materials, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 2517-2526.
- [5] A. Celzard, W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, Mechanical properties of tannin-based rigid foams undergoing compression, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 4438-4446. doi:10.1016/j.msea.2010.03.091.
- [6] S. Delettrez, *Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium*, Université Bordeaux 1, 2008.
- [7] R.J. Mora, A.M. Waas, Strength scaling of brittle graphitic foam, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 458 (2002) 1695-1718. doi:10.1098/rspa.2001.0938.
- [8] M. Ashby, The properties of foams and lattices, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 364 (2006) 15-30. doi:10.1098/rsta.2005.1678.
- [9] R. Brezny, D.J. Green, Characterization of edge effects in cellular materials, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 4571-4578.
- [10] W.B. Anderson, R.S. Lakes, Size effects due to Cosserat elasticity and surface damage in closed-cell polymethacrylimide foam, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 6413-6419.
- [11] R.S. Lakes, Size effects and micromechanics of a porous solid, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2572-2580.
- [12] A. Zargarian, M. Esfahanian, J. Kadkhodapour, S. Ziaei-Rad, Effect of solid distribution on elastic properties of open-cell cellular solids using numerical and experimental methods, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 37 (2014) 264-273. doi:10.1016/j.jmbbm.2014.05.018.
- [13] J. Zhang, M.F. Ashby, *Theoretical Studies on Isotropic Foams*, Camb. Univ Engng Dpt Rep No CUEDC-MATSTR 158. (n.d.) 1989.
- [14] S.K. Maiti, L.J. Gibson, M.F. Ashby, Deformation and energy absorption diagrams for cellular solids, *Acta Metall.* 32 (1984) 1963-1975. doi:10.1016/0001-6160(84)90177-9.
- [15] www.htw-germany.com, (n.d.).
- [16] H.X. Zhu, J.F. Knott, N.J. Mills, Analysis of the elastic properties of open-cell foams with tetrakaidecahedral cells, *J. Mech. Phys. Solids.* 45 (1997) 319-343. doi:10.1016/S0022-5096(96)00090-7.
- [17] A.-N. Spiess, N. Neumeyer, An evaluation of R2 as an inadequate measure for nonlinear models in pharmacological and biochemical research: a Monte Carlo approach, *BMC Pharmacol.* 10 (2010) 6.
- [18] D.W. Reitz, M.A. Schuetz, L.R. Glicksman, A basic study of aging of foam insulation, *J. Cell. Plast.* (1984) 104-113.
- [19] R. Brezny, D.J. Green, Factors controlling the fracture resistance of brittle cellular materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1061-1065.
- [20] J.S. Morgan, J.L. Wood, R.C. Bradt, Cell size effects on the strength of foamed glass, *Mater. Sci. Eng.* 47 (1981) 37-42.
- [21] C.Q. Dam, R. Brezny, D.J. Green, Compressive behavior and deformation-mode map of an open cell alumina, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 163-171. doi:10.1557/JMR.1990.0163.
- [22] A.K. Roy, J.D. Camping, Development of a Shear Test for Low Modulus Foam Materials, in: *Recent Adv. Exp. Mech.*, Springer, 2002: pp. 43-54.

## II/ CARACTERISATION ACOUSTIQUE DES MOUSSES

Les mousses possèdent par définition des porosités très élevées et donc de fortes potentialités en tant qu'isolants acoustiques. De nombreux types de mousses pour diverses applications sont déjà très étudiés et utilisés sur le marché mais peu d'études relatent les propriétés de mousses carbonées. Les mousses métalliques sont généralement utilisées lorsque des propriétés telles qu'une grande rigidité, et de bonnes résistances aux hautes températures et aux dégradations biologiques sont nécessaires. Les mousses de carbone peuvent cependant présenter des propriétés similaires aux mousses métalliques, et ce pour des densités moindres. Il est alors très intéressant de s'attacher à la détermination des paramètres clés permettant d'optimiser leurs propriétés acoustiques et ainsi de déterminer leur potentiel en tant qu'isolants.

Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une coopération franco-canadienne avec le laboratoire « Smart and Adaptive Polymer Lab » de l'université de Toronto avec le professeur Hani Naguib et la docteure Shahrzad Ghaffari. Ce projet a été partiellement financé par le « Fonds France Canada pour la Recherche », qui a notamment permis la réalisation d'une campagne d'essais de 2 semaines à Toronto où tous les résultats expérimentaux suivants ont pu être obtenus.

### II/A. Visées et attentes de l'étude

Les ondes acoustiques sont dissipées par trois types de phénomènes : les effets visco-inertiels, thermiques et structuraux. Les effets liés à la déformation de la structure sont souvent négligés pour simplifier les études. Le carbone étant de nature très rigide et peu déformable, il est donc un bon candidat pour pouvoir appliquer cette simplification et se focaliser sur l'impact des effets liés à la géométrie de la structure.

La nature de ces derniers a été déjà décrite à travers différents modèles, eux-mêmes vérifiés par des simulations et des expérimentations. La porosité ouverte est le facteur le plus facilement identifiable impactant de manière importante la dissipation de l'énergie acoustique. La majorité des mousses de cette étude ont une porosité ouverte supérieure à 90%, ce qui est similaire aux mousses acoustiques commerciales. Il a été montré récemment que deux autres paramètres structuraux dominent le comportement acoustique global des mousses : la connectivité des cellules et la taille des cellules. Le modèle détaillant le plus précisément l'impact de la présence de membranes cellulaires sur les paramètres acoustiques est celui de Dutres et al. [1], mais il considère seulement la présence de membranes complètement fermées couvrant un certain pourcentage de fenêtres. Néanmoins, des conclusions importantes sur la sensibilité des différents paramètres ont pu être tirées à l'aide de ce modèle. Si les mousses sont modérément à complètement réticulées, la taille de cellule est le paramètre dominant notamment la résistivité à l'air  $\sigma$  et les longueurs caractéristiques thermique  $\Lambda'$  et visqueuse  $\Lambda$ . Si au contraire les mousses sont faiblement réticulées, le taux de réticulation, donc le pourcentage de fenêtres ouvertes, est le paramètre dominant notamment  $\sigma$ ,  $\Lambda$ ,  $\alpha_\infty$  (voir chp I-II/B.3.b.) et le coefficient d'absorption aux moyennes et basses fréquences. Ainsi la taille des fenêtres semble être le paramètre clé pour contrôler

l'absorption, mais la taille des cellules devient le paramètre dominant lorsque la taille des fenêtres est importante, i.e., dans le cas des mousses réticulées. Outre l'impact de ces paramètres sur l'amplitude de l'absorption, les variations de celle-ci en fonction de la fréquence seront étudiées.

## II/B. Protocoles expérimentaux et méthodologie

Il existe de nombreuses méthodes pour examiner les propriétés acoustiques des matériaux poreux mais notre étude s'est focalisée sur l'utilisation d'un résistivimètre à air et d'un tube d'impédance à deux microphones.

Le résistivimètre permet de déterminer la résistivité au passage de l'air du milieu poreux. Ce paramètre est lié à la perméabilité du matériau et est l'un des plus influents sur les propriétés acoustiques. La résistivité est définie comme le rapport de la différence de pression existant de part et d'autre de l'échantillon sur la vitesse du flux normal à travers celui-ci. Sa détermination a été effectuée selon la norme ASTM C522 à l'aide d'un montage expérimental schématisé en Figure 132. Les mêmes échantillons déjà testés au tube d'impédance, d'épaisseur  $h \approx 10 \text{ mm}$  et de diamètre d'environ 29 mm, sont entourés de bandes Téflon pour améliorer le contact au niveau de la périphérie des échantillons. De la vaseline est ensuite appliquée sur ces bandes Téflon avant d'insérer l'échantillon dans le tube du résistivimètre comme présenté en Figure 132. Ce protocole permet ainsi de prévenir toute fuite le long des bords, pouvant mener à une sous-estimation de la résistivité. La variation du débit d'air,  $U$ , tout en restant dans le cas d'un écoulement laminaire, permet d'observer la variation de la différence de pression induite par l'échantillon de section  $S$  et ainsi de déterminer la résistivité  $\sigma$  selon :

$$\sigma = \frac{S \Delta P}{U h} \quad \{\text{III-II/B.1}\}$$

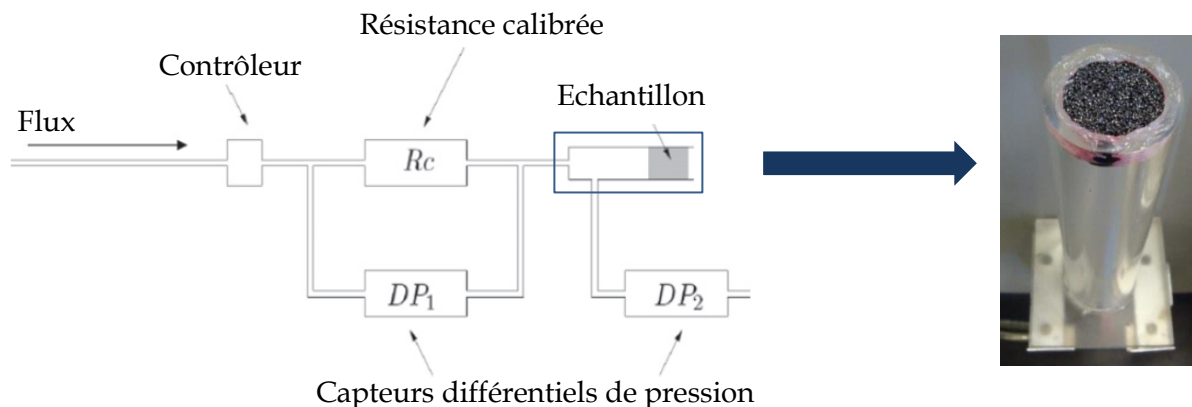


Figure 132 Schéma de principe de la mesure de résistivité et photo de l'échantillon au sein du montage.

Des propriétés acoustiques spécifiques peuvent être souhaitées selon le type d'application, et peuvent être aussi analysées de bien des manières. Néanmoins la plus recherchée, notamment dans le cas des matériaux poreux, est la capacité à absorber les sons et les vibrations. Cette dernière est caractérisée par le coefficient d'absorption acoustique qui représente la quantité d'énergie acoustique qui peut être absorbée à une fréquence donnée.



C'est un nombre réel compris entre 0 et 1, correspondant à une réflexion et une absorption totales, respectivement. La méthode la plus répandue est l'utilisation de tubes d'impédance de tailles variables selon la gamme de fréquences, et possédant aussi un nombre de microphones variable selon les matériaux utilisés et la précision demandée. Dans cette étude, la méthode de détermination de la fonction de transfert avec deux microphones selon la norme ASTM E1050 a été utilisée pour un tube de diamètre interne de 29 mm travaillant dans une gamme de fréquences de 800 à 6300 Hz. La Figure 133 décrit schématiquement le principe de fonctionnement : d'un côté du tube, un haut-parleur génère des ondes sonores de fréquences variables se propageant dans le tube sous la forme d'ondes planes jusqu'à l'échantillon et une paroi réfléchissante. Lors de la traversée de l'échantillon l'onde perd de l'énergie par absorption (l'amplitude décroît) et l'onde réfléchi est en déphasage avec l'onde incidente, formant ainsi une onde stationnaire. La pression est mesurée en deux points différents, permettant alors de calculer la fonction de transfert complexe puis de déterminer les coefficients de réflexion complexe et d'absorption, et l'impédance acoustique du matériau. Cette étude s'est focalisée sur l'étude du coefficient d'absorption qui peut être plus aisément corrélé à la structure des mousses.

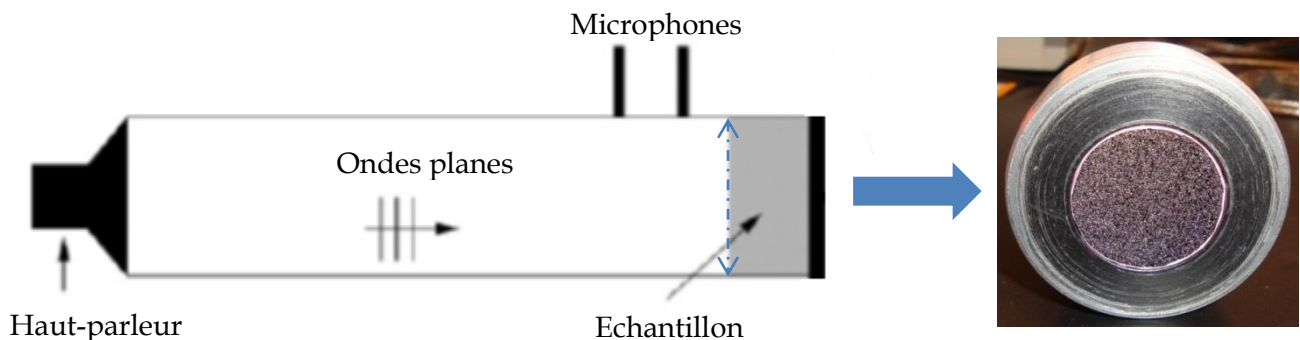


Figure 133 Description schématique du tube d'impédance à deux microphones et photo d'un échantillon positionné dans la partie finale du tube.

L'absorption du son est directement liée à l'épaisseur de l'échantillon, aussi cette dernière doit être très bien calibrée. Cependant le diamètre, et de façon générale, l'état de l'échantillon, peuvent avoir aussi une grande influence sur les résultats. La présence de défauts de surface (inhomogénéités locales) ou de bords ébréchés affecte directement les propriétés, et les échantillons présentant de telles caractéristiques ont donc été retirés de l'analyse. Le diamètre est aussi crucial car l'échantillon doit s'ajuster parfaitement au tube pour éviter tout passage des ondes entre l'échantillon et les parois. Ces mousses de carbone étant très rigides, des phénomènes de résonance apparaissent lorsque l'échantillon est en contact direct avec le tube. Il en résulte généralement une démultiplication des pics d'absorption, caractéristique de ce type de phénomène [2]. Des bandes de Téflon ont alors été découpées à l'épaisseur des échantillons et enroulées autour de ceux-ci. Une seule épaisseur s'étant révélée insuffisante pour la plupart des mousses, deux à trois couches ont donc été utilisées selon les mousses. Celles présentant les plus grandes cellules (comme la série PMDI) ont été testées avec trois couches car le contact très localisé de quelques brins avec les parois entraînait un accroissement de ces phénomènes de résonance.

## II/C. Analyse des résultats

### II/C.1. Résistivité à l'air et perméabilité

La résistivité à l'air  $\sigma$  est grandement utilisée dans le domaine de l'acoustique des milieux poreux, car ces derniers sont rarement utilisés pour leurs propriétés acoustiques dans d'autres milieux que l'air. Il est néanmoins usuel de parler aussi de perméabilité statique [ $\text{m}^2$ ] pour les matériaux poreux, car cette valeur est uniquement dépendante du matériau et non du fluide. Dans la suite de l'étude, le terme perméabilité  $k_0$  sera donc préféré pour faciliter la comparaison avec d'autres valeurs. Elle s'exprime à l'aide de la viscosité dynamique  $\eta$  du fluide (environ  $1.84 \times 10^{-5} \text{ N s m}^{-2}$  pour de l'air sec dans les conditions standard) selon  $k_0 = \frac{\eta}{\sigma}$ .

La Figure 134 présente les valeurs de perméabilité obtenues en fonction de la taille moyenne de cellules et par classes de porosités. Chaque valeur de perméabilité correspond à une mesure pour un échantillon différent. Les valeurs obtenues suivent la même tendance que les perméabilités déterminées dans [3] par mesures d'écoulement d'eau au travers de mousses de carbone issues de tannin de formulation standard. On peut observer qu'en échelle logarithmique la perméabilité augmente de manière linéaire avec la taille de cellule. Cette constatation semble indiquer que la taille de cellules est liée à la taille de fenêtres et donc à la facilité avec laquelle un fluide s'écoule d'une cellule à une autre. Cette évolution avec la taille de cellule est similaire pour toutes les mousses cellulaires issues de tannins, mais les mousses réticulées (TRF45-80 et RT) présentent un comportement bien distinct. Leurs perméabilités sont largement plus élevées et augmentent plus fortement avec la taille de cellule. Ces différences sont expliquées par le modèle de Dutreux et al. [1], où le taux de réticulation  $R_w$  joue un rôle très important sur l'ensemble des propriétés et notamment sur la perméabilité. Il a été montré dans cette dernière étude que la sensibilité des paramètres varie de façon notable avec le degré de réticulation. Si la mousse est modérément à fortement réticulée ( $R_w > 30\%$ ), la taille de cellule domine la perméabilité et les longueurs caractéristiques.

Dans le cas de mousses faiblement réticulées, le taux de réticulation domine la perméabilité, la longueur caractéristique visqueuse, la tortuosité et l'absorption dans les moyennes et basses fréquences [1]. Le taux de réticulation, qui peut être vu ici comme le rapport de la surface ouverte des cellules sur la surface totale, et qui est donc directement lié à la taille de fenêtre, contrôle la perméabilité des mousses cellulaires dérivées de tannins. La relation linéaire en échelle double-log entre la taille de cellules et la perméabilité peut alors être expliquée par une relation de type loi de puissance existant entre taille de fenêtres et taille de cellules, comme il a déjà été constaté pour des mousses de carbone dérivées de tannin standard [4].

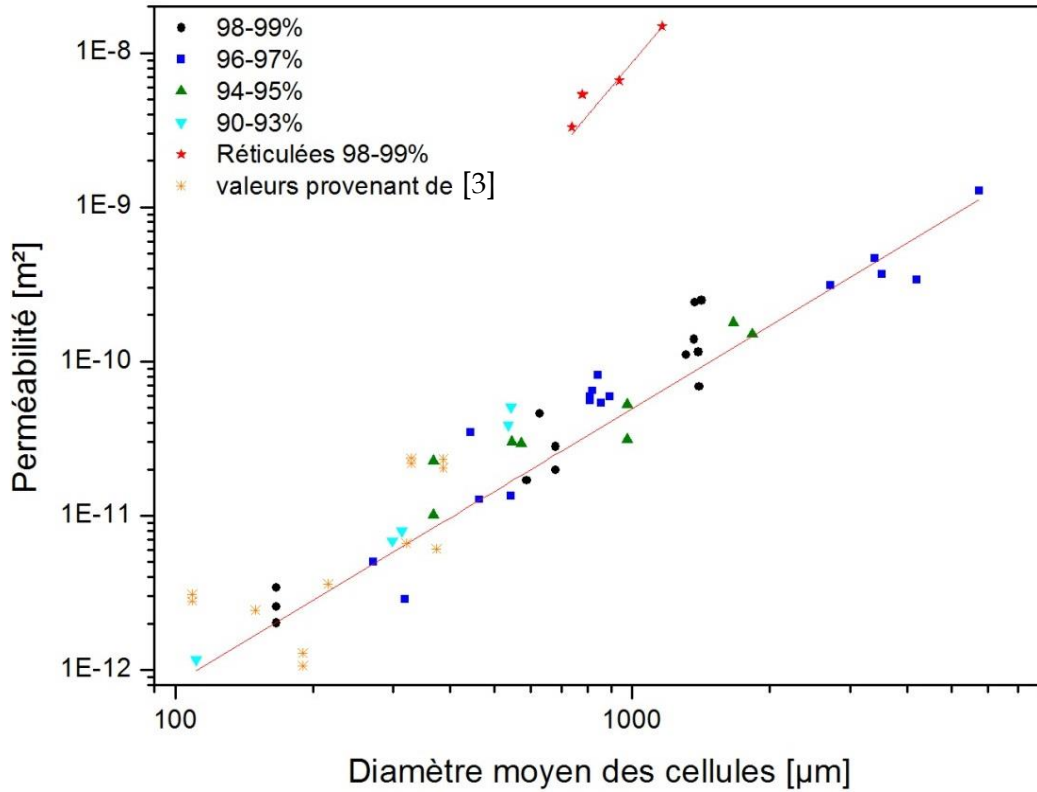


Figure 134 Perméabilité [m<sup>2</sup>] en fonction du diamètre moyen des cellules [µm]. Les données sont présentées par classes de porosités avec une classe particulière pour les mousses complètement réticulées. Les données provenant de [3] sont indiquées pour comparaison.

La dispersion des valeurs de perméabilité sur la Figure 134 peut être attribuée d’une part aux erreurs expérimentales mais aussi à de légères différences entre les formulations influant sur le rapport taille de fenêtres sur taille de cellules. La tendance est cependant bien marquée et la perméabilité peut être déterminée approximativement par la simple connaissance du diamètre de cellule moyen  $D$  à l’aide des relations suivantes :

$$k_0 = 2.33 \times 10^{-19} \times D^{3.52} \text{ (Réticulées)} \quad \{\text{III-II/C.1}\}$$

$$k_0 = 2.24 \times 10^{-16} \times D^{1.78} \text{ (Cellulaires)} \quad \{\text{III-II/C.2}\}$$

Il est aussi notable qu’une haute porosité est généralement nécessaire pour obtenir une haute perméabilité mais, comme on peut l’observer sur la Figure 134, les plus hautes perméabilités n’ont pas toujours été mesurées sur les mousses les plus poreuses. Une porosité relativement élevée est nécessaire mais n’induit pas non plus nécessairement la plus grande perméabilité.

Comme il a été montré dans la partie (Chp II-III/B.3.e.) concernant l’étude de la tortuosité, la perméabilité peut être reliée à la taille de fenêtre à l’aide de la formule établie par Katz et Thompson [5] et du coefficient trouvé par Banavar et Johnson [6] :

$$k_0 = 1.14 \times 10^{-2} \times \frac{d_w \Phi}{\tau^2} \quad \{\text{III-II/C.3}\}$$

La tortuosité  $\tau$  des mousses de carbone cellulaires dérivées de tannin dépend essentiellement du taux de réticulation, donc de la constriction produite par la différence entre les tailles de cellules et de fenêtres. Et comme toutes les mousses, quelle que soit la formulation, suivent relativement bien la même tendance sur la Figure 134, il est concevable de penser qu'il n'existe pas de fortes variations du rapport surface totale de la cellule (liée à la taille de cellule) sur surface ouverte de la cellule (liée au nombre et aux dimensions des fenêtres) entre les différentes formulations. Cette similarité pour l'ensemble des mousses dérivées de tannin ne serait pas surprenante du fait des préparations très similaires et notamment de la même méthode de moussage (physique). On peut alors admettre l'hypothèse que la relation {III-II/C.3} décrivant la tortuosité en fonction de la densité pour les mousses standards est valable pour toutes les mousses carbonées dérivées de tannin. Le calcul de cette tortuosité repose donc sur deux importantes hypothèses admises pour pouvoir procéder à son calcul : le désordre et la constriction suivent les mêmes tendances avec la densité pour toutes les mousses carbonées dérivées de tannin. La tortuosité des mousses réticulées a quant à elle été choisie égale à 1.05 en accord avec [7].

A partir de la tortuosité, le diamètre moyen  $d_w$  des fenêtres peut être calculé à l'aide de la mesure de la perméabilité et de la relation {III-II/C.3}. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la Figure 135 et comparés avec des mesures directes des diamètres de fenêtres moyens effectués sur des clichés de microscopie électronique à balayage. Dans ce dernier cas, les aires des fenêtres sont relevées manuellement sur les images puis les diamètres des disques équivalents sont calculés. Ces mesures sont parfois assez grossières, notamment pour les mousses de faibles tailles de cellules où la majorité des fenêtres sont recouvertes de très fines membranes poreuses et présentant des fissures.

Pour les mousses cellulaires, les valeurs calculées sont supérieures à celles mesurées mais une même tendance est observée pour les deux méthodes. Les diamètres moyens des fenêtres suivent des lois de puissance avec des exposants 0.85 et 0.90 pour les valeurs calculées et mesurées, respectivement. Les relations correspondant aux ajustements présentés sont:

$$d_w = 0.733 \times D^{0.846} \text{ (calculées)} \quad \{\text{III-II/C.4}\}$$

$$d_w = 0.275 \times D^{0.898} \text{ (mesurées)} \quad \{\text{III-II/C.5}\}$$

Dans [4] un exposant d'environ 0.7 avait été obtenu et celui-ci, bien que légèrement inférieur, est du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans cette étude. Il semble aussi cohérent que les valeurs calculées soient supérieures à celles mesurées car cette méthode ne donne pas le diamètre moyen des fenêtres mais plutôt celui de la fenêtre équivalente à tous les pores de la paroi cellulaire contribuant à l'écoulement du fluide. Dans ce cas, même les très petits pores présents au sein des fines membranes recouvrant les fenêtres participent à la perméabilité et sont pris en compte dans ces valeurs. Cette définition plus globale de la taille de fenêtre semble alors plus appropriée s'agissant de phénomènes de transport. On parlera alors dans la suite de diamètre hydraulique.

Concernant les mousses réticulées (étoiles rouges sur la Figure 135), il n'est pas surprenant de constater qu'elles possèdent des tailles de fenêtres plus importantes et qui

augmentent plus rapidement avec la taille des cellules que pour les mousses cellulaires. Il est cependant remarquable que pour ces mousses réticulées, il y ait un si grand écart entre les valeurs mesurées précisément (fenêtres bien visibles) et celles calculées. Ces dernières sont environ cinq fois supérieures aux diamètres mesurés et correspondent environ aux diamètres moyens des cellules. L'équation {III-II/C.3} ne peut donc pas s'appliquer aux mousses réticulées. Cette observation vient conforter la séparation des mousses en deux catégories, cellulaires d'une part et réticulées d'autre part, qui a été décrite précédemment. Dans le cas de ces mousses fortement réticulées, la taille de cellule domine la perméabilité et non la taille de fenêtre comme c'est le cas pour les mousses cellulaires.

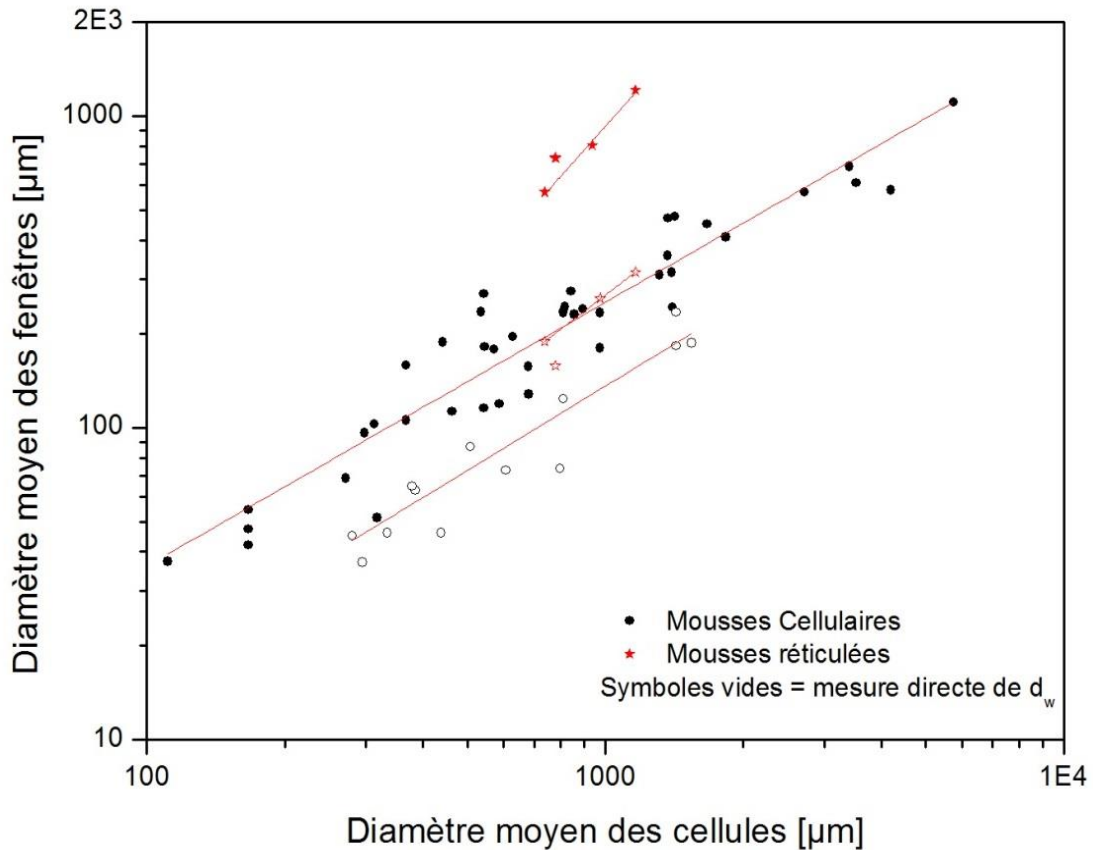


Figure 135 Diamètres moyens des fenêtres calculés à l'aide de la relation {III-II/C.3} en fonction des diamètres moyens des cellules. Les symboles vides correspondent à une mesure des fenêtres directement sur des clichés de MEB.

## II/C.2. Absorption acoustique

### II/C.2.a. Analyse générale de l'absorption

Tous les échantillons dont la résistivité à l'air a été mesurée ont été analysés à l'aide du tube d'impédance à deux microphones dans la gamme de fréquence 800-6300 Hz pour une épaisseur de 10 mm. Pour chacun d'eux, les deux faces ont été analysées, autrement dit toute mesure a été répétée après retournement de l'échantillon dans le tube. Les coefficients d'absorption présentés dans les graphiques suivants correspondent donc à la moyenne de ces deux mesures. Néanmoins, certaines valeurs ont été retirées de l'analyse à cause d'effets notables dus à la présence d'inhomogénéités importantes sur une des surfaces (présence d'une très grande cellule par rapport à la moyenne, de bords ébréchés, ...). Ces effets ne sont généralement visibles que lors du test de la face présentant le défaut, et le résultat de l'autre face a alors été conservé.

Les courbes d'absorption obtenues sont bruitées et il a donc été nécessaire de les lisser pour les comparer entre elles et en obtenir des valeurs. La méthode de Savitzky-Golay (succession de régressions polynomiales locales autour de chaque point [8]) a été appliquée à l'aide du logiciel Origin pour lisser les valeurs sans impacter significativement les pics d'absorption. Dans une volonté de comparer les absorptions des différentes mousses en fonction de la fréquence, les courbes correspondant aux mêmes mousses ont été moyennées. Toutes les informations relatives à ces tests sont ainsi résumées en Figure 136.

Même s'il n'est pas aisé de comparer les différentes mousses sur la base de ces courbes, celles-ci ont le mérite d'exposer de manière globale leur comportement acoustique. Les échantillons ont été regroupés en six catégories : les mousses réticulées (TRF et RT), les formulations PMDI, PEG et TRITON avec des mousses de différentes densités, une comparaison de trois types de mousses cellulaires différentes (PPPT, PLURO et STD) et les mousses de types T1, T2 et T3 (de faibles densités et présentant un grand nombre de fines membranes sur les fenêtres).

La première observation qui peut être faite est la différence globale de comportement entre les mousses réticulées et cellulaires. Les réticulées présentent des coefficients d'absorption très faibles, parmi les plus faibles. Jusqu'à environ 2000 Hz, l'absorption reste très faible, puis augmente de manière quasi-monotone jusqu'à environ 5500 Hz. La chute brutale du coefficient d'absorption à cette fréquence s'effectue jusqu'à des valeurs négatives et est identique pour toutes les mousses réticulées. Cela semble donc indiquer que ce phénomène n'est pas produit par un effet spécifique de la structure mais plutôt par un biais expérimental qui peut être lié à un phénomène de résonance. Concernant les mousses cellulaires dérivées de tannin, un pic maximum est toujours observé dans le domaine 2000-5000 Hz. Celui-ci semble plus important et étroit lorsque la densité est faible et la taille de cellule grande. La décroissance de l'absorption après ce pic peut être conséquente, jusqu'à division par deux de l'intensité. Ce pic d'absorption sera plus amplement étudié par la suite.



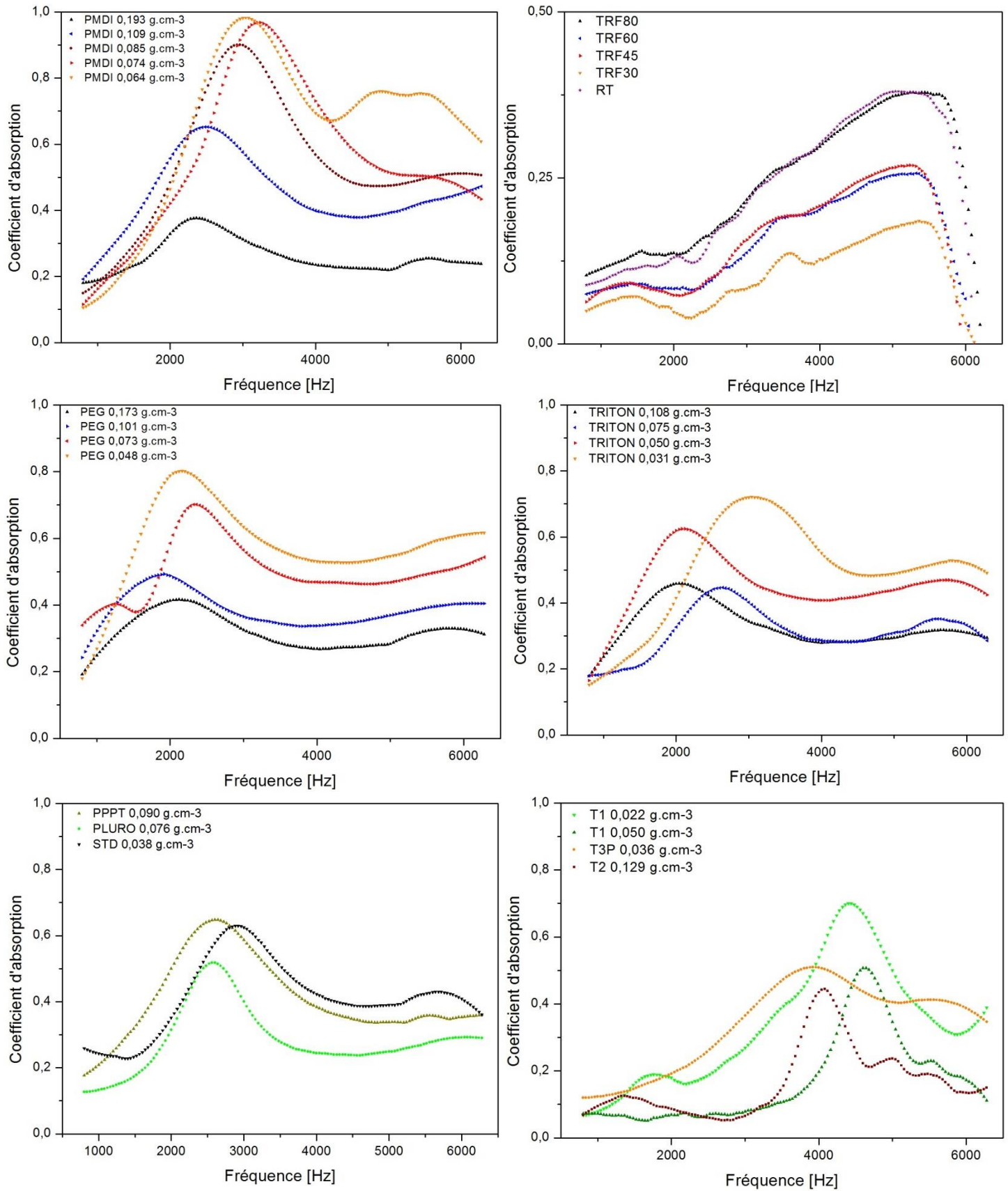


Figure 136 Coefficients d'absorption en fonction de la fréquence de l'ensemble des mousses testées. Chaque courbe est la moyenne de plusieurs tests.

Il est connu qu'une faible réticulation (ou inter-connectivité des cellules) des mousses accroît l'importance des effets visqueux au sein du fluide [1,9], et à la vue des perméabilités mesurées pour ces mousses qui sont très différentes mais dans l'ensemble très faibles, il est attendu que les effets visqueux dominent le comportement du fluide. Une première approche pour évaluer l'importance de ces phénomènes en fonction de la fréquence est le calcul de la fréquence de transition visqueuse  $f_v$  à partir de la relation suivante [10]:

$$f_v = \frac{\sigma\Phi}{2\pi\rho_0\alpha_\infty} \quad \{\text{III-II/C.6}\}$$

avec  $\rho_0 = 1.23 \text{ kg m}^{-3}$  la masse volumique de l'air et  $\alpha_\infty$  la limite haute fréquence de la tortuosité considérée ici égale à 1.05 pour les mousses réticulées et égale à la tortuosité déterminée par diffusion  $\tau$  pour les mousses cellulaires. Cette fréquence de transition visqueuse représente la fréquence à laquelle les effets visqueux et inertiels sont d'importance égale et sont fortement corrélés. Aux basses fréquences telles que  $f \ll f_v$ , les effets visqueux dominent, alors qu'aux hautes fréquences,  $f \gg f_v$ , ce sont les effets inertiels. La Figure 137 représente l'évolution du coefficient maximum d'absorption en fonction de la fréquence visqueuse pour les mousses cellulaires dérivées de tannin et les mousses réticulées.

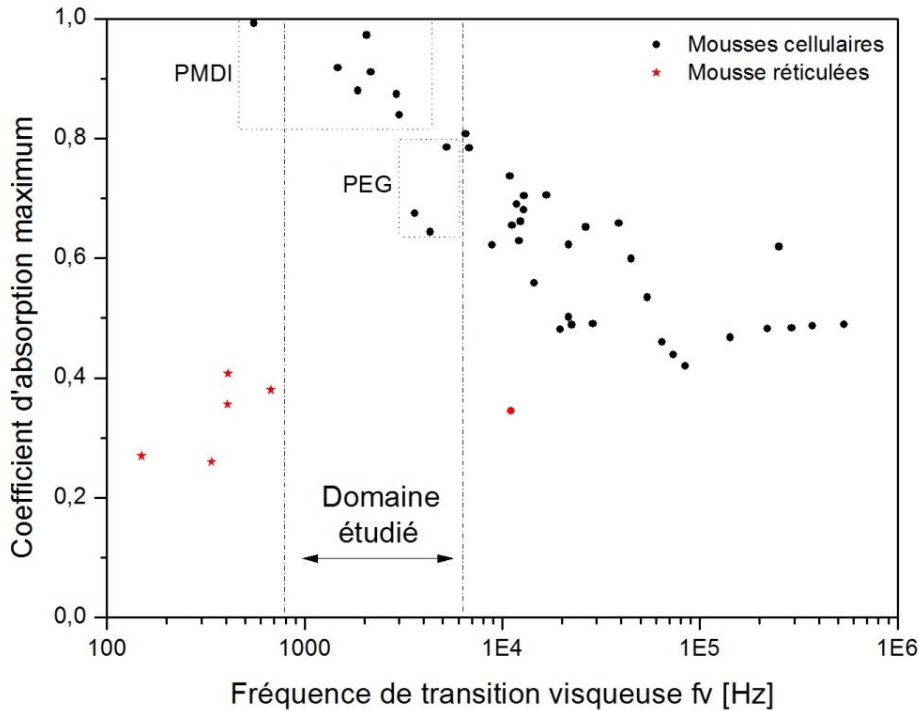


Figure 137 Evolution du coefficient d'absorption maximum en fonction de la fréquence de transition visqueuse pour les mousses cellulaires dérivées de tannin et les mousses réticulées.

Les mousses de type PMDI et PEG de plus faibles densités ont des fréquences de transition visqueuse relativement faibles, présentes dans le domaine fréquentiel étudié et allant jusqu'à environ 1500 Hz. Mais celles-ci sont cependant très élevées pour la majorité des mousses et peuvent atteindre des valeurs telles que  $5 \times 10^5 \text{ Hz}$  (mousse T2). Ces valeurs doivent être considérées avec précaution car elles sont fortement impactées par la tortuosité qui n'est pas connue précisément pour l'ensemble des mousses dérivées de tannin. Les tortuosités des mousses possédant de grandes cellules, telles que les PMDI et PEG, sont

probablement surévaluées et donc leurs fréquences visqueuses sous-estimées. Il est néanmoins très probable que malgré cette sous-estimation, ces mousses PMDI aient leurs fréquences de transition visqueuse présentes au sein du domaine fréquentiel étudié. Pour ces mousses, dans la plage de fréquences étudiée, les effets inertiels sont aussi importants et fortement corrélés aux effets visqueux. Mais la majorité des mousses cellulaires sont dominées par les effets visqueux. Les mousses réticulées présentent de fortes perméabilités et donc de très faibles fréquences visqueuses, inférieures aux fréquences étudiées. Les effets inertiels sont alors dominants à l'intérieur de ces mousses.

L'interconnexion des cellules, décrite par la taille de fenêtres, est le paramètre clé contrôlant les effets visqueux à travers la perméabilité des mousses cellulaires. Et pour la majorité des mousses cellulaires, l'absorption acoustique semble dominée par ces effets visqueux dans le domaine étudié. Pour confirmer cette dépendance, les coefficients d'absorption maximaux et moyens sont comparés à la perméabilité dans les Figure 138 et Figure 139. Concernant les coefficients d'absorption moyens, la norme ASTM C423 est généralement utilisée pour les calculer sur une plage de fréquences donnée, et elle correspond aux moyennes des coefficients d'absorption aux bandes de tiers d'octave de fréquences centrales 250, 500, 1000 et 2000 Hz. Mais la présence de pics d'absorption sélectifs augmente localement l'absorption, et comme les fréquences de ces maxima varient d'une mousse à une autre, ces pics peuvent se situer entre deux fréquences de tiers d'octave. L'application de la norme ASTM C423 peut donc biaiser les valeurs moyennes et produire des valeurs s'écartant de manière notable et artificielle des tendances. Il a donc été décidé de déterminer les moyennes sur toute la gamme de fréquences disponible.

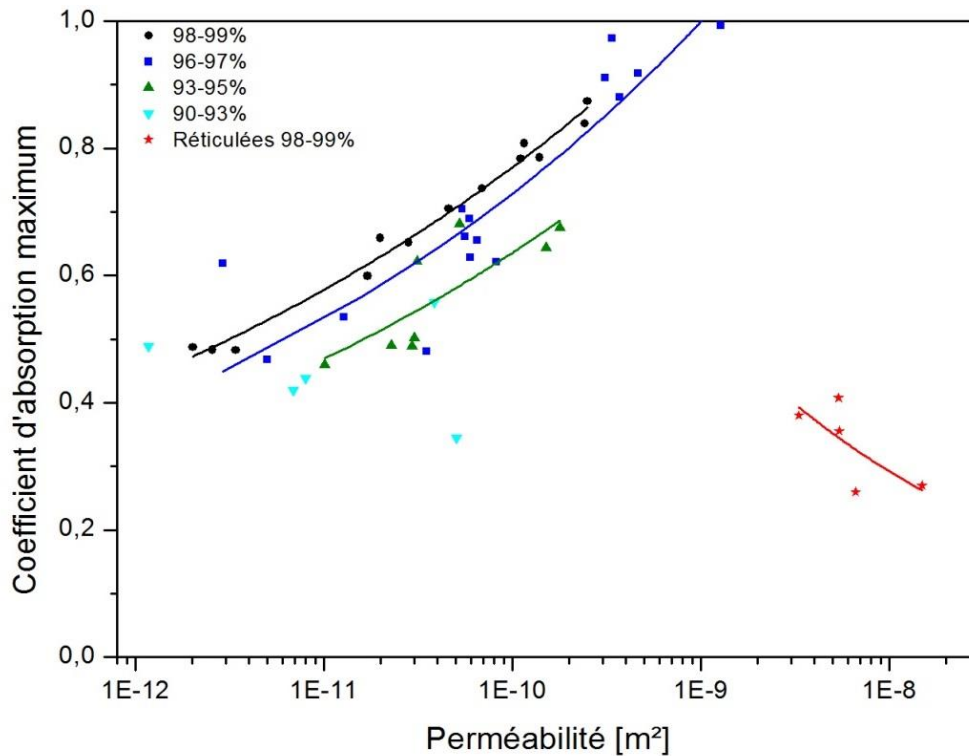


Figure 138 Coefficients d'absorption maximaux des mousses de carbone réticulées et dérivées de tannins en fonction de la perméabilité et des classes de porosités.

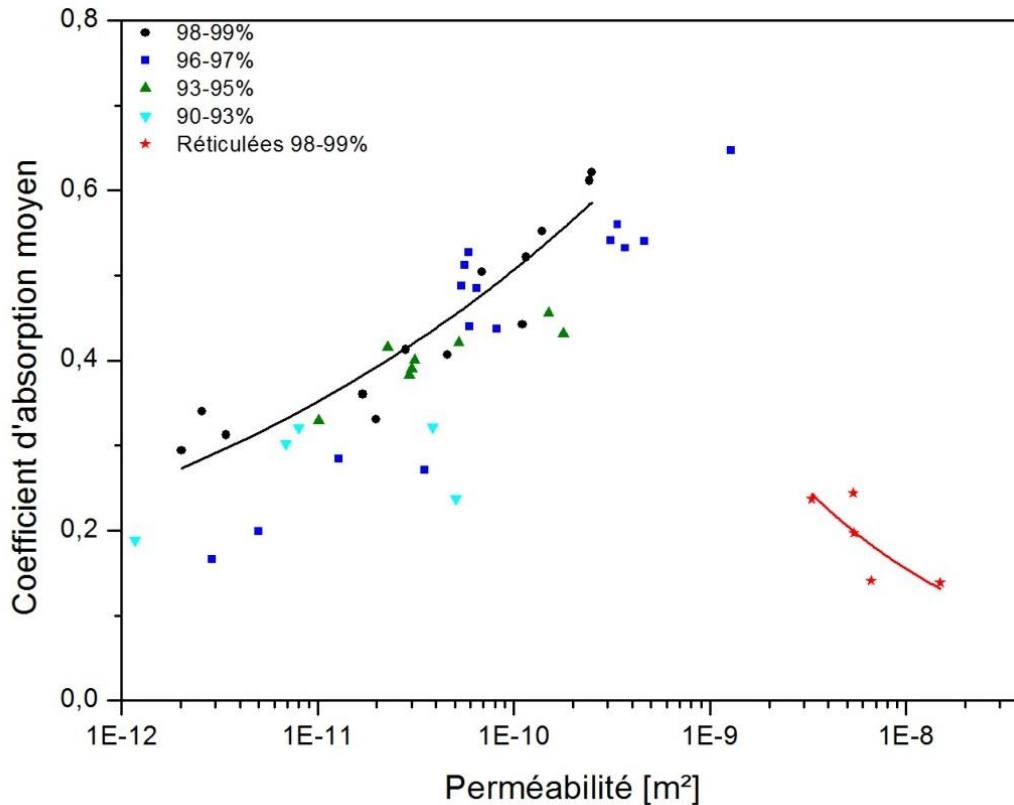


Figure 139 Coefficients d'absorption moyens des mousses de carbone réticulées et dérivées de tannins en fonction de la perméabilité et des classes de porosités.

Des tendances similaires sont observées pour les coefficients d'absorption maximaux et moyens, mais les valeurs moyennes sont plus dispersées car elles sont plus facilement influencées par des inhomogénéités de structure ou des artefacts présents sur les courbes d'absorption. Les valeurs moyennes comprises entre 0.17 et 0.65 sont aussi nettement inférieures aux valeurs maximales comprises entre 0.35 et 0.99. Dans sa thèse [11], Ghaffari a comparé dans les mêmes conditions que la présente étude différentes mousses acoustiques réalisées à partir de polyuréthane et d'acide poly-lactique. Les coefficients d'absorption moyens et maximaux de ces mousses étaient compris entre 0.50-0.62 et 0.75-0.98, respectivement, pour une épaisseur d'échantillon de 10 mm. Les valeurs trouvées pour les mousses carbonées dérivées de tannin semblent donc être cohérentes, certaines d'entre elles présentant de plus de bonnes capacités d'absorption acoustique, notamment celles ayant de hautes perméabilités telles que celles de type PMDI.

*A contrario*, les mousses de carbone réticulées présentent de faibles coefficients moyens et maximaux, compris entre 0.13-0.24 et 0.26-0.41, respectivement. Il est de plus notable que l'absorption est plus grande lorsque la perméabilité des mousses cellulaires augmente, alors qu'au contraire elle diminue avec la perméabilité pour les mousses réticulées. Il semblerait donc qu'il existe un optimum de perméabilité compris approximativement entre  $1 \times 10^{-9}$  et  $3 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>, où l'absorption est maximale dans ce domaine de fréquences. Ces perméabilités peuvent alors être atteintes en augmentant la taille de fenêtres pour les mousses cellulaires ou en diminuant la taille de cellules pour les mousses réticulées. Ces observations semblent indiquer que les mousses présentant les plus grandes absorptions acoustiques sont celles dont la fréquence de transition visqueuse se

situé au sein du domaine fréquentiel étudié, lorsque le couplage entre les effets visqueux et inertiels est le plus important. L'influence de la porosité est aussi notable car les courbes des coefficients d'absorption en fonction de la perméabilité des différentes classes de porosités présentent les mêmes tendances mais elles se décalent vers de plus hautes absorptions lorsque la porosité augmente.

Pour des mousses de porosités similaires, les coefficients d'absorption maximaux et moyens sont décrits par la perméabilité à travers des lois de puissance. Cela est aussi valable pour les mousses réticulées bien que leurs comportements soient majoritairement expliqués par des effets inertiels et non visqueux. Une explication à cette corrélation est que la perméabilité des mousses réticulées est dominée par la taille de cellules, auxquelles sont aussi liés les effets inertiels.

Pour faciliter l'appréhension de la capacité d'absorption acoustique d'une mousse, il est intéressant de corréler celle-ci à un paramètre, la taille de cellule, usuellement mesurée et utilisée par les fabricants de mousses, ainsi que par les chimistes travaillant à leur formulation. En effet, la perméabilité est le paramètre dominant les propriétés acoustiques de ces mousses, et il a été montré que pour toutes ces mousses, elle est corrélée à la taille de cellule. Ainsi, les coefficients d'absorption maximaux  $\alpha_{max}$  et moyens  $\alpha_{moy}$  peuvent alors être ajustés en fonction de la taille de cellules pour obtenir les courbes présentées en Figure 140 et Figure 141, correspondant aux équations {III-II/C.7-10}. Ces relations sont approximatives car elles résultent d'ajustements sur l'ensemble des mousses de porosités comprises entre 90 et 99%, mais on peut considérer que l'ensemble des coefficients d'absorption acoustique des mousses étudiées sont compris dans un intervalle minimum d'environ  $\pm 0.1$  autour de ces valeurs. Ces relations offrent donc une manière d'optimiser l'absorption acoustique de ces mousses, mais il faut bien garder à l'esprit que celle-ci dépend de l'épaisseur de l'échantillon et que ces relations sont donc uniquement valables pour une épaisseur de 10 mm. De plus, comme ces expressions sont purement empiriques, elles ne sont pertinentes que dans les domaines de porosités et de tailles de cellules des mousses étudiées ici :  $90\% < \Phi < 99\%$  et  $112 \mu\text{m} < D < 5747 \mu\text{m}$  pour les mousses cellulaires, et  $98\% < \Phi < 99\%$  et  $738 \mu\text{m} < D < 2070 \mu\text{m}$  pour les mousses réticulées.

- Pour les mousses cellulaires carbonées dérivées de tannin :

$$\alpha_{moy} \approx 0.073 \times D^{0.258} \quad \{\text{III-II/C.7}\}$$

$$\alpha_{max} \approx 0.142 \times D^{0.230} \quad \{\text{III-II/C.8}\}$$

- Pour les mousses de carbone réticulées :

$$\alpha_{moy} \approx 176.49 \times D^{-1.009} \quad \{\text{III-II/C.9}\}$$

$$\alpha_{max} \approx 62.288 \times D^{-0.773} \quad \{\text{III-II/C.10}\}$$

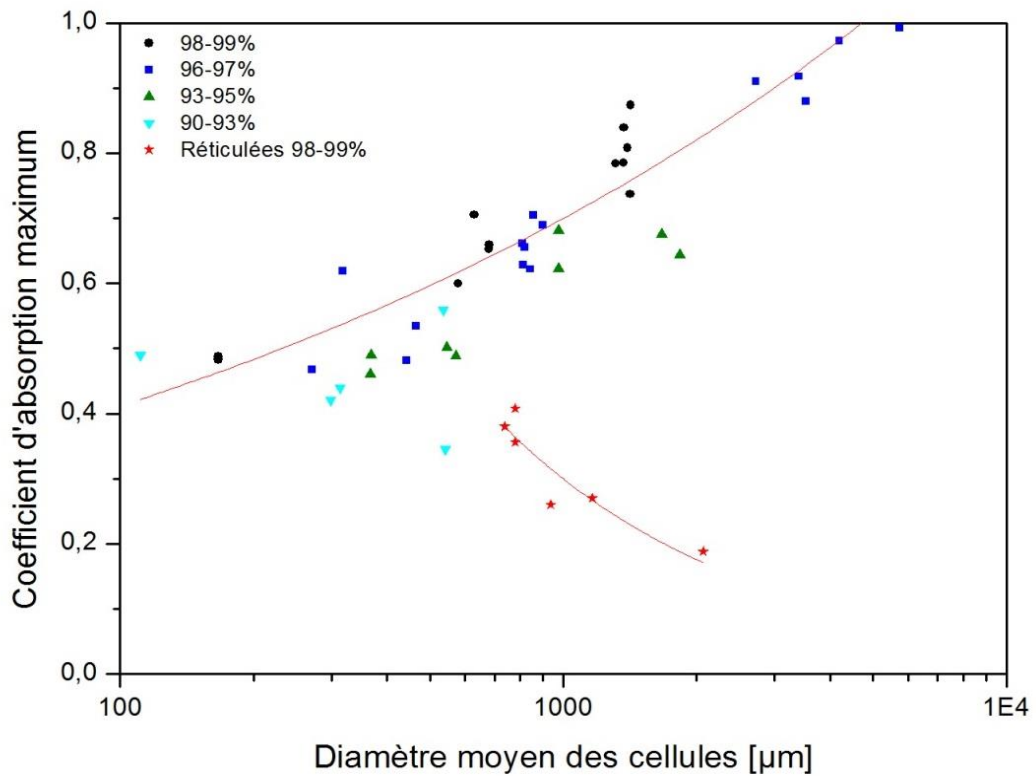


Figure 140 Coefficients d'absorption maximaux des mousses de carbone réticulées et dérivées de tannins en fonction de la taille de cellules et des classes de porosités.

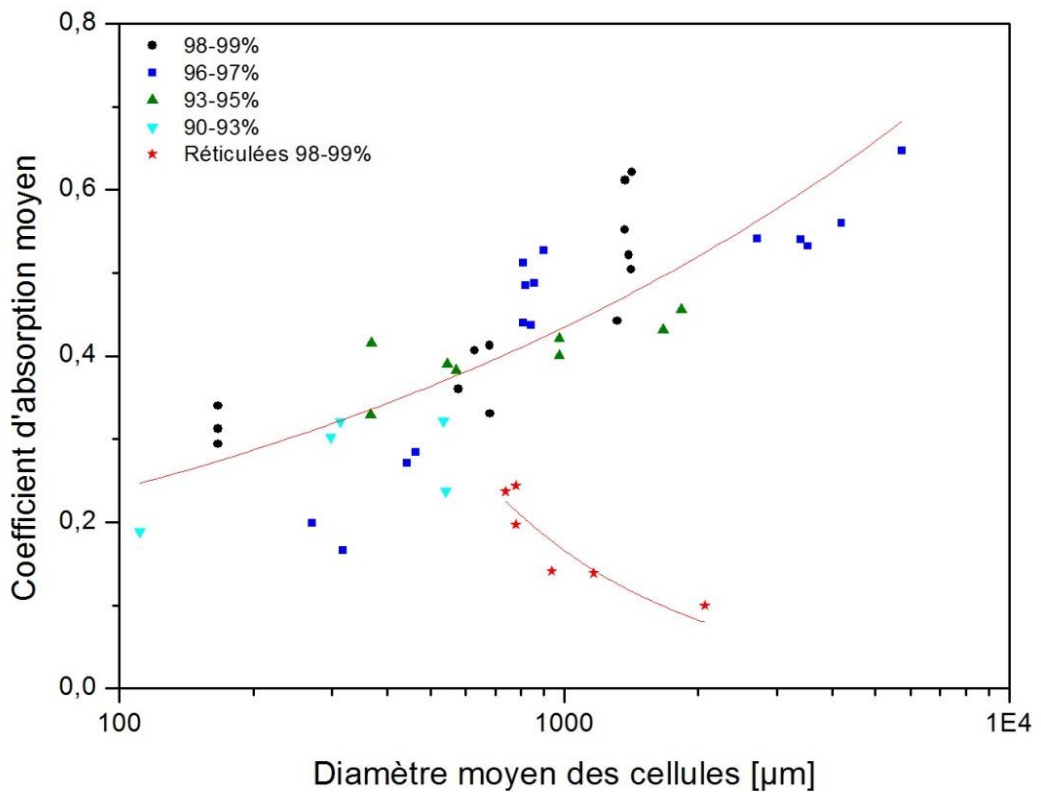


Figure 141 Coefficients d'absorption moyens des mousses de carbone réticulées et dérivées de tannins en fonction de la taille de cellules et des classes de porosités.



### II/C.2.b. Etude du pic d'absorption

Il a été mis en évidence qu'il existe de grandes différences entre les coefficients d'absorption maximaux et moyens dans le domaine de fréquences étudié. Ces différences s'expliquent par la présence d'un pic d'absorption dont l'amplitude et la largeur varient selon les échantillons. L'absorption acoustique est globalement gouvernée par la perméabilité, mais les seules valeurs de cette dernière ne permettent pas d'expliquer les différences observées au niveau des pics d'absorption.

Duval et al. [9] ont montré par simulation numérique que ces pics d'absorption peuvent être causés par de fortes tortuosités. Ils préconisent alors d'éviter les tortuosités supérieures à 2 pour éviter une décroissance de l'absorption aux hautes fréquences. Les mousses carbonées dérivées de tannin possèdent de fortes valeurs de tortuosité, qui peuvent donc être liées à cette chute d'absorption. Dans chaque série de mousses de même formulation, la diminution de la densité entraîne une plus grande différence entre la taille de cellule et la taille de fenêtre, soit une plus grande constriction et donc tortuosité. Ce phénomène de pic d'absorption devient alors plus important avec cette diminution de densité comme on peut l'observer sur la Figure 136. Les mousses de types T1 et T2 possèdent de très petites fenêtres et donc des tortuosités très importantes. Ces mousses présentent les pics d'absorption les plus étroits, ce qui vient confirmer l'influence de la tortuosité sur la décroissance du pic d'absorption. Les études de Perrot et al. [12] et Chevillotte et al. [13] montrent *a contrario* que la taille de cellule est le paramètre dominant la fréquence d'apparition de ce pic ainsi que sa largeur. Dans notre étude, aucune corrélation directe n'est cependant observable entre la taille de cellule, de fenêtre ou encore la perméabilité, et cette fréquence. Comme décrit dans l'étude [13] et confirmé dans [14], l'épaisseur de la mousse a une influence notable sur ce pic d'absorption. L'épaisseur augmente ainsi de manière globale l'absorption mais elle décale aussi le pic vers les plus basses fréquences. Les constriction formées par les pores présents sur les parois cellulaires dominent la tortuosité dans le cas des présentes mousses et la tortuosité augmente l'épaisseur effective de la mousse, donc ces constriction modulent la fréquence du maximum d'absorption, ainsi que la largeur du pic. Mais comme la tortuosité dynamique est plus importante aux basses fréquences, son influence peut diminuer avec la fréquence et provoquer cette baisse d'absorption aux hautes fréquences que l'on n'observe pas avec une augmentation de l'épaisseur de la mousse.

Bien qu'il soit courant de trouver un pic d'absorption dans ce domaine de fréquences (800 - 6300 Hz) [9,15,16], une décroissance si importante passé le pic est à notre connaissance plutôt rare, et n'est généralement trouvée que dans le cas de résonateurs d'Helmholtz [12,16-20]. Une description simple de ces résonateurs est une cavité reliée au milieu extérieur par un tube relativement court et étroit qui est mis en oscillation sous l'effet d'une source extérieure. Les dimensions de ces résonateurs sont très petites devant les longueurs d'ondes et il n'y a donc pas de propagation au sein de la cavité. Ce système peut être modélisé à l'aide d'oscillateurs mécaniques ou électriques tel que l'oscillateur mécanique masse - ressort présenté en Figure 142. Cette modélisation est simplifiée car des amortissements prennent place au sein du système. Ces résonateurs peuvent avoir différentes fonctions mais l'effet intéressant dans le cas présent est leur capacité à dissiper une partie de l'énergie acoustique.

En effet, le rapport de la puissance de la pression acoustique réémise par le col sur la puissance incidente est inférieur à 1, et est maximal à la fréquence propre de résonance. Cette dernière peut être calculée de manière similaire à l'oscillateur mécanique à l'aide de la relation suivante, où  $c$  est la vitesse du son,  $S$  la surface du col,  $V$  le volume de la cavité,  $l$  la longueur du col et  $\delta$  une correction prenant en compte les volumes d'air déplacés aux extrémités du col :

$$f_r = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{V(l + \delta)}} \quad \{\text{III-II/C.11}\}$$

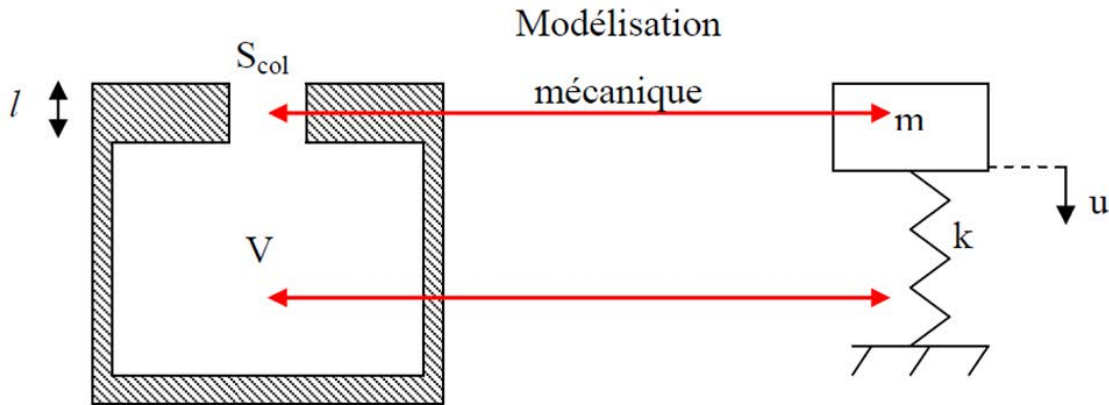


Figure 142 Résonateur d'Helmholtz et son analogie mécanique (adapté de [20]).

Ces pertes énergétiques sont liées à trois principaux types d'amortissement : le rayonnement vers l'extérieur du système (dépendant de la section du col), la propagation et les frottements dans le col, ainsi que les réflexions sur les parois de la cavité qui ne sont pas complètement réfléchissantes (liées à l'impédance de surface). Ces résonateurs ont déjà été très étudiés car ils permettent notamment d'atténuer de manière sélective certaines basses fréquences. Il est bien connu que ce type de résonateur peut être aisément créé par l'intercalation d'un espace d'air entre un échantillon poreux ou perforé et une surface rigide [20], ou encore par une simple perforation d'une mousse [17,21,22]. Dans [20], des nids d'abeilles recouverts d'un fin film de métal perforé présentent les propriétés de résonateurs d'Helmholtz en parallèle, et l'influence de l'interconnexion de ces nids d'abeille sur l'absorption a été étudiée. Dans [17], il est suggéré que les cellules des mousses métalliques Alporas se comportent comme des résonateurs d'Helmholtz, mais que leurs fréquences de résonances sont plus grandes que 20 kHz et donc que les cellules ne peuvent que difficilement résonner pour des fréquences de l'ordre de 20-4000 Hz.

Comme dans le cas des mousses Alporas, la résistivité à l'air des mousses dérivées de tannin est très élevée et les cellules peuvent alors être considérées comme des résonateurs. Si l'on considère le diamètre de fenêtre « hydraulique » déterminé par la perméabilité, la fréquence de résonance de ces cellules peut être calculée à l'aide de la relation {III-II/C.11} en négligeant la longueur du col et avec  $\delta = 0.96\sqrt{S}$  [20]. Cette fréquence est alors d'au moins 15-20 kHz et ne peut donc correspondre aux phénomènes observés. Il a cependant été noté précédemment en II/C.1. que ces diamètres de fenêtres hydrauliques sont des valeurs effectives correspondant à des ensembles de fenêtres de plus petits diamètres. Dans le cas d'un résonateur, la présence d'une multitude de pores de petits diamètres ou d'un seul

grand pore peut avoir une grande différence sur les propriétés acoustiques. L'opération inverse peut alors être effectuée en calculant le diamètre de col effectif  $d_{c,eff}$  correspondant aux fréquences de résonance observées à l'aide de la relation suivante, dérivée de la relation {III-II/C.11}:

$$d_{c,eff} = \frac{0.96\sqrt{\pi}}{3} \left( \frac{2\pi f_r}{c} \right)^2 D^3 \quad \text{{III-II/C.12}}$$

Les diamètres de col effectif calculés sont représentés en fonction des diamètres hydrauliques calculés à partir de la perméabilité sur la Figure 143. Le diamètre de col croît avec le diamètre hydraulique selon une loi de puissance mais il reste toujours très inférieur à ce dernier. Lorsque le diamètre hydraulique diminue, le diamètre de col passe de valeurs environ 3 à 4 fois inférieur à celui-ci à environ 1000 fois inférieur. Selon ce modèle du résonateur d'Helmholtz, les pores provoquant les pics d'absorption sont donc largement plus petits que les dimensions des fenêtres des mousses. A la vue de si faibles valeurs, ce modèle simpliste ne semble alors pas expliquer de manière vraisemblable les pics d'absorption observés expérimentalement, et une version améliorée sera donc proposée dans ce qui suit.

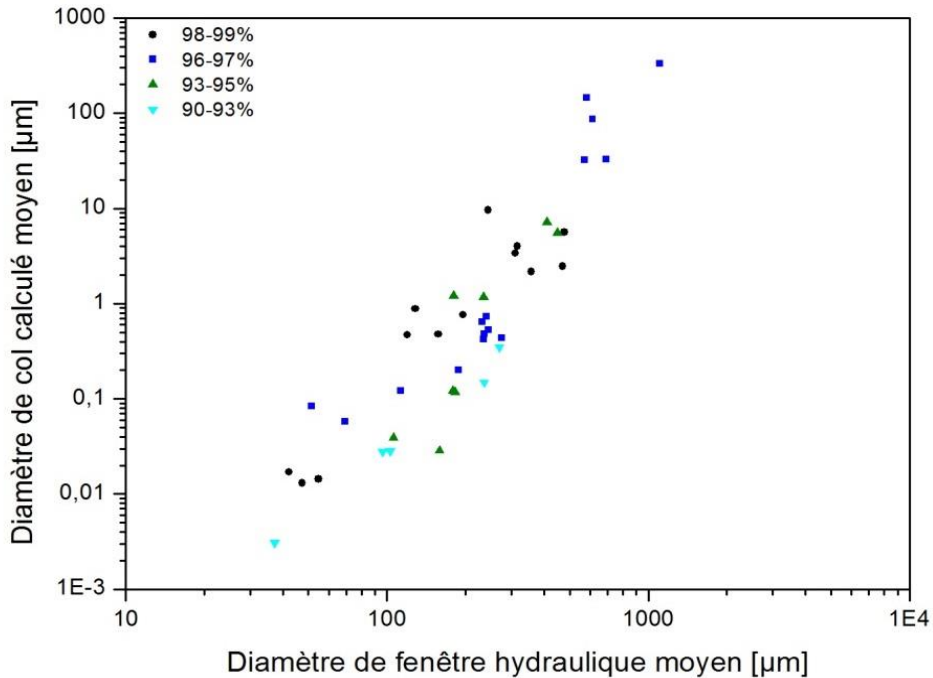


Figure 143 Diamètre de col effectif calculé à partir de la fréquence de résonance en fonction du diamètre hydraulique obtenu à partir de la perméabilité.

Une limitation de ce modèle du résonateur d'Helmholtz décrit à travers la relation {III-II/C.12}, qui est possiblement source d'erreur dans le calcul du diamètre de col, est l'absence de prise en compte de l'épaisseur de l'échantillon qui influe énormément sur la fréquence de résonance. Ce dernier paramètre est pris en compte dans le modèle exposé dans [14,23] pour des mousses de polyimide. Dans [23], des mousses de polyimide avec 79% de cellules fermées ont été modélisées sous la forme de résonateurs d'Helmholtz en parallèle (voir annexe). Ce modèle a permis de mettre en évidence un pic de résonance à basse fréquence (inférieure à 1000 Hz) dû aux cellules fermées ainsi que son décalage vers les basses fréquences quand l'épaisseur de l'échantillon augmente. Une forte baisse de

l'absorption est alors observée suite à ce pic de façon similaire à ce qui a été vu pour les mousses dérivées de tannin à de plus hautes fréquences. Cette forte baisse de l'absorption suite au pic n'est pas observée pour des mousses de polyimide à cellules ouvertes, et des mousses ouvertes et fermées peuvent donc être assemblées pour obtenir une bonne absorption sur une plus large gamme de fréquences. Les mousses dérivées de tannins semblent alors posséder, du fait de leur très faible perméabilité, un comportement à la frontière entre ces mousses à cellules ouvertes et fermées. Dans [14], des mousses polyimides à cellules ouvertes ont été étudiées, et même s'il n'existe pas dans ce cas de pic d'absorption étroit comme dans le cas des cellules fermées, la fréquence de résonance correspondant au maximum d'absorption peut cependant être approximée à l'aide du même modèle utilisé pour les mousses à cellules fermées.

Ainsi selon ce modèle utilisé pour les mousses polyimides, la fréquence de résonance  $f_r$  peut être calculée à l'aide de la relation {III-II/C.13}, où  $n_0$  est le nombre de résonateurs par unité de surface et  $H$  est la profondeur de cavité des résonateurs, ici considérée comme égale à l'épaisseur de la mousse :

$$f_r = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{n_0 S}{H(l + \delta)}} \quad \text{\{III-II/C.13\}}$$

avec  $n_0 = \frac{N_{cellules}}{S_{mousse}} \approx \frac{1}{S_{cellule}}$ ,  $S_{cellule} \approx \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2$  et  $S \approx \pi \left(\frac{d_w}{2}\right)^2$ , d'où :

$$f_r \approx \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{d_w}{0.48\sqrt{\pi}HD^2}} \quad \text{\{III-II/C.14\}}$$

Les fréquences de résonance calculée et mesurée sont similaires pour la mousse PMDI de densités  $0.064 \text{ g cm}^{-3}$  : 3243 et 3315 Hz, respectivement. Le constat est le même pour la celle de densité  $0.074 \text{ g cm}^{-3}$  : 3038 et 3219 Hz, respectivement. Cependant, les valeurs calculées peuvent s'écarter grandement des valeurs mesurées quand la taille de cellules (et donc de fenêtres) diminue, et peuvent par exemple atteindre des fréquences aussi élevées que 32.7 kHz pour la mousse T2. Le diamètre de fenêtre hydraulique calculé à partir de la perméabilité ne semble donc pas approprié pour déterminer cette fréquence de résonance.

De la même manière que pour la relation {III-II/C.12}, le diamètre de col effectif correspondant à cette fréquence de résonance peut être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$d_{c,eff} = 0.48\sqrt{\pi}H \left(\frac{2\pi f_r}{c}\right)^2 D^2 \quad \text{\{III-II/C.15\}}$$

Les diamètres de col effectifs calculés à partir de cette relation sont largement supérieurs à ceux déterminés précédemment à partir de la relation {III-II/C.12}. Les valeurs obtenues par application de l'équation {III-II/C.15}, s'échelonnant entre 0.41 et 546  $\mu\text{m}$ , semblent alors vraisemblables. La mousse présentant les plus grandes fenêtres (PMDI) a un diamètre hydraulique de 579  $\mu\text{m}$  et un diamètre de col correspondant de 546  $\mu\text{m}$ . Mais si ces valeurs s'accordent bien, ce n'est plus le cas lorsque le diamètre hydraulique diminue comme on peut l'observer sur la Figure 144. On peut cependant constater sur tous les clichés MEB

comme celui présenté sur la Figure 145 que les parois cellulaires sont constituées de différentes tailles de pores. Outre les fenêtres, on peut observer des pores de très petites dimensions (comparées aux tailles de fenêtres moyennes), de l'ordre du micromètre mais pouvant être inférieures au micron, et en quantités variables selon le type de mousse. D'autres sont plus grandes, dépassant les 20  $\mu\text{m}$ , tout en restant de taille inférieure à la valeur moyenne des fenêtres. Ces fenêtres secondaires seront alors appelées « microfenêtres » dans la suite pour les distinguer des fenêtres. Les fenêtres contrôlent majoritairement les phénomènes de transports, comme suggéré par les faibles différences entre les diamètres de fenêtres mesurés et calculés à la Figure 135. Mais bien que leur influence sur les propriétés de transport soit limitée, les microfenêtres peuvent avoir une grande importance sur les phénomènes de résonance.

Il est toutefois parfois difficile de séparer clairement les fenêtres des microfenêtres et il serait alors plus rigoureux de considérer des distributions de tailles de fenêtres. Mais ces distributions sont aussi difficiles à déterminer, du fait notamment de la diversité de formes des fenêtres et de la nécessité d'un grand nombre d'images très précises des parois cellulaires pour obtenir une distribution valable. Les microfenêtres ont alors été simplement mesurées manuellement sur les images MEB, et des diamètres moyens compris entre 7 et 47  $\mu\text{m}$  ont pu être obtenus. Ce domaine de valeurs est cependant limité par des raisons techniques. En effet, toutes les mousses n'ont pas été analysées à cause des résolutions insuffisantes des images MEB réalisées (le temps aura manqué pour effectuer de nouvelles séances de microscopie). Ainsi les nombreuses microfenêtres de dimensions environ égales à 1  $\mu\text{m}$  observées comme sur la Figure 145 n'ont pu être quantifiées du fait du grand nombre de clichés nécessaires pour obtenir une valeur représentative de leur taille moyenne. De plus, pour les valeurs supérieures à 47  $\mu\text{m}$ , il devient très difficile de distinguer plusieurs groupes de pores sur les parois cellulaires. Cette difficulté s'explique par la convergence des dimensions des fenêtres et microfenêtres lorsque leurs tailles augmentent. La convergence est observée notamment à travers les deux mousses PMDI (points encadrés en haut à droite de la Figure 144). En effet, ces mousses sont les seules à posséder des parois cellulaires épaisses où il n'existe pas de microfenêtres (uniquement des pores occlus). Une explication possible de cette convergence des tailles de microfenêtres et de fenêtres est que, lorsque la taille de cellule augmente, la pression exercée sur les parois cellulaires lors du moussage devient plus importante (plus grande quantité de gaz à l'intérieur et plus grand étirement de la matière) ce qui donne de plus grandes fenêtres mais aussi une expulsion du gaz plus brutale. Les fenêtres sont alors moins nombreuses (pas de microfenêtres) mais plus grandes. Ce sont alors ces mêmes fenêtres qui dominent les phénomènes de transport et qui sont responsables des résonances aux basses fréquences.

Les diamètres de col effectifs calculés à l'aide du modèle du résonateur d'Helmholtz en parallèle sont très similaires aux diamètres des microfenêtres mesurés. Ces microfenêtres semblent donc être bien corrélées avec les phénomènes de résonance aux basses et moyennes fréquences. Ainsi, le parallèle qui a été fait avec le modèle du résonateur d'Helmholtz en parallèle, en assumant l'existence d'un pic de résonance correspondant à ces microfenêtres présentes sur les parois cellulaires, semble cohérent. Comme expliqué au début de cette partie II/C.2.b., une autre résonance due aux fenêtres de plus grandes



dimensions est aussi attendue aux plus hautes fréquences (de l'ordre de 20 kHz), mais ne sera pas détaillée ici du fait de l'absence de valeurs expérimentales à ces fréquences.

Les fréquences de résonance d'Helmholtz des mousses réticulées ont aussi été calculées en considérant les diamètres de col égaux aux diamètres des fenêtres mesurés. Les fréquences obtenues sont alors de l'ordre de 20 kHz, et elles confirment le fait qu'aucun pic d'absorption ne devrait être observé dans le domaine fréquentiel étudié. Les baisses brutales d'absorption observées pour des fréquences supérieures à 6000 Hz ne sont donc probablement que des artefacts qui restent encore à expliquer.

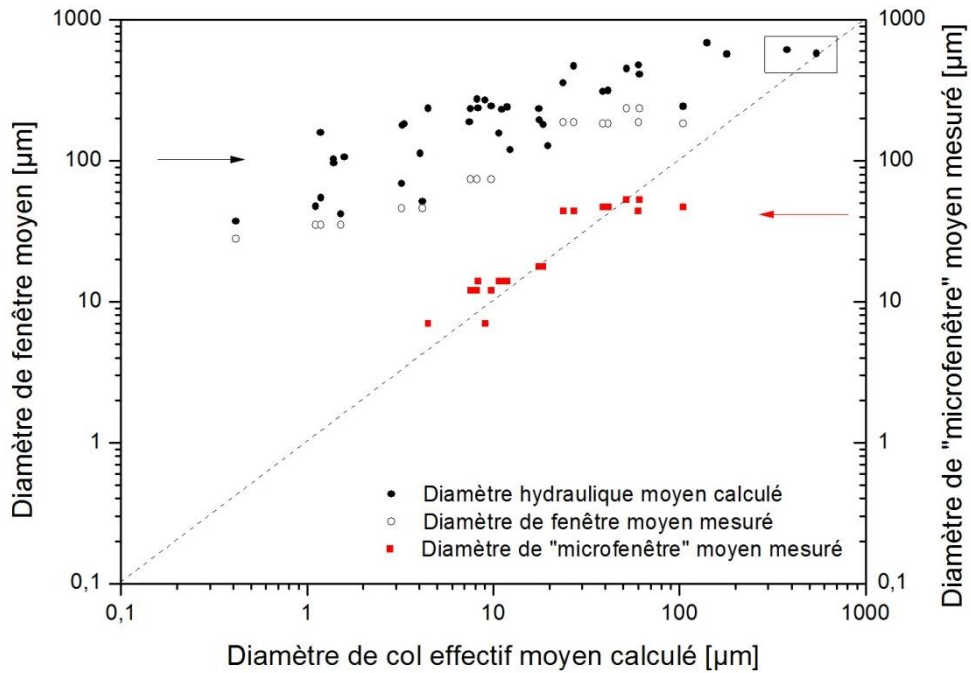


Figure 144 Comparaison des diamètres de fenêtres (hydrauliques et mesurés) avec les diamètres de microfenêtres mesurés en fonction des diamètres de col effectifs calculés à partir de la relation {III-II/C.15}.

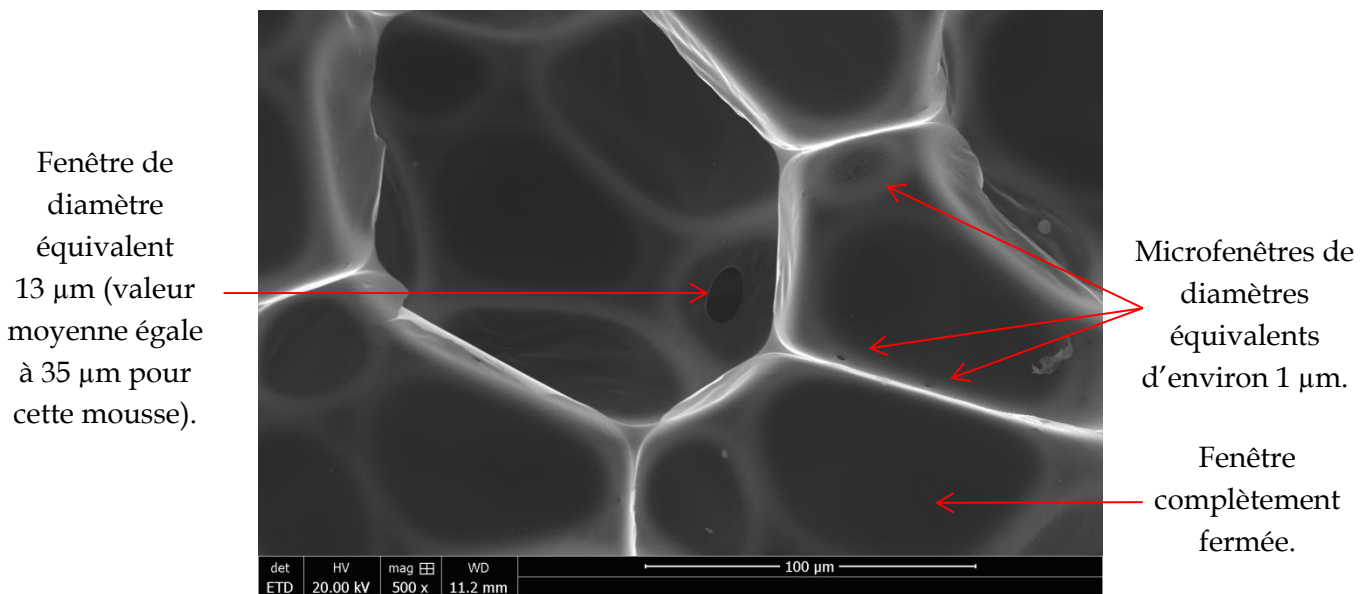


Figure 145 Mise en évidence des deux tailles de pores (fenêtre et microfenêtres) présents sur les parois cellulaires d'une mousse T3P de densité 0.036 g cm<sup>-3</sup>.



Différents auteurs se sont déjà intéressés au concept de double porosité et un modèle a notamment été développé dans [24] et appliqué dans [25]. Il a été montré que le comportement macroscopique de la mousse dépend du contraste de perméabilité statique existant entre les différents types de pores, ainsi que de la fréquence. Deux catégories de matériaux à double porosité sont alors différenciés : ceux à « forts » contrastes et ceux à « faibles » contrastes de perméabilité. Ces derniers correspondent à des tailles de microfenêtres environ dix fois inférieures aux tailles de fenêtres, ce qui est le cas des mousses dérivées de tannins comme on peut l'observer sur la Figure 144. Dans ce cas, il existe un fort couplage entre les deux types de réseaux poreux, et la perméabilité est notamment donnée par une relation similaire à la loi de Darcy généralisée qui est dépendante des fréquences caractéristiques des deux types de porosité.

Les fréquences de transition visqueuse des mousses ont été calculées précédemment et présentées dans la Figure 137. Ces fréquences correspondent aux mousses dans leur globalité, mais il n'est pas possible ici de calculer celles relatives aux microfenêtres comme cela a été fait pour la fréquence d'Helmholtz. Il est cependant prévu par la théorie [24] que les fréquences de transition visqueuse des microfenêtres soient supérieures à celles des fenêtres. Dans ce domaine fréquentiel (800-6300 Hz), le comportement du fluide au sein des microfenêtres est donc dominé par les effets visqueux. Des effets visco-inertiels peuvent néanmoins être présents au sein des fenêtres même si les effets visqueux sont globalement plus importants pour la majorité des mousses étudiées.

Dans [25], il a été montré que pour une mousse de perméabilité relativement élevée ( $k_0 \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ ), la prise en compte de deux tailles de fenêtres différentes améliore de façon notable la modélisation de leurs propriétés. La présence de fenêtres « secondaires » (appelées ici microfenêtres) de plus petits diamètres diminue notamment la longueur caractéristique visqueuse et provoque une plus grande sélectivité du pic d'absorption sans toutefois modifier notablement la perméabilité. Pour une mousse moins perméable ( $k_0 \approx 4.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ ) dont la fréquence de transition visqueuse est élevée (24 500 Hz), aucun changement n'est cependant constaté. Pour ces mousses les moins perméables, le fluide est toujours dominé par les effets visqueux quelle que soit la taille de fenêtre considérée. Alors que pour la mousse plus perméable, la fréquence visqueuse est située dans le domaine étudié (4400 Hz). Dans ce cas, des effets visco-inertiels fortement couplés sont présents au sein des grandes fenêtres alors que les effets visqueux sont plus importants au sein des petites fenêtres.

Ainsi, lorsque la perméabilité est très faible, les effets visqueux sont largement dominants et l'absorption est globalement faible, mais un pic étroit provoqué par la résonance due aux très petites fenêtres est observé. Ce comportement est notamment observé pour les mousses T1 et T2. L'absorption est alors très sélective. Lorsque la perméabilité devient plus importante, les effets visco-inertiels prennent de l'ampleur et ce couplage permet alors d'augmenter l'absorption de manière globale. Dans ces deux cas, l'absorption semble être globalement bien décrite par la perméabilité à part en ce qui concerne les pics d'absorption qui, eux, peuvent être *a priori* contrôlés à travers la distribution de tailles de fenêtres. Il peut notamment être observé qualitativement que les mousses présentant deux

tailles de fenêtres très différentes ont des pics relativement étroits (voir mousse T2 sur la Figure 136) alors que celles présentant des tailles plus dispersées ont des pics larges (TRITON 0.031 g cm<sup>-3</sup>). Il est cependant difficile de quantifier ces effets et, comme il a été conclu dans [25], il serait intéressant de les approfondir en quantifiant précisément les distributions de tailles de fenêtres à l'aide par exemple de nano-tomographie et d'introduire ces effets dans les modèles.

## II/D. Conclusion et perspective

Un grand nombre de mousses carbonées dérivées de tannins possédant une structure cellulaire et quelques mousses réticulées ont été analysées à l'aide d'un résistivimètre à air et d'un tube d'impédance à deux microphones, pour des épaisseurs d'échantillons de 10 mm. Leurs perméabilités et coefficients d'absorption dans le domaine de fréquences 800-6300 Hz ont alors été étudiés.

Il a été montré que la perméabilité n'est pas liée directement à la porosité, mais qu'elle augmente avec la taille moyenne de cellules pour tous les types de mousses. Pour les mousses cellulaires, la perméabilité est cependant directement liée à la taille de fenêtre. Mais comme il semble que la taille de cellule soit proportionnelle à la taille de fenêtre, et ce de manière similaire pour l'ensemble de ces mousses, on peut considérer que la perméabilité est proportionnelle à la taille de cellule. La relation de Katz & Thompson [6] a permis de déterminer le diamètre de fenêtre hydraulique, correspondant à un diamètre équivalent des fenêtres participant aux phénomènes de transport. Pour les mousses réticulées, le diamètre obtenu correspond à celui du diamètre de cellule moyen. Cela confirme la différence fondamentale entre ces deux types de mousses : la perméabilité est dominée par la taille de cellule pour les mousses réticulées et par la taille de fenêtre (hydraulique) pour les cellulaires.

La perméabilité est la plus élevée pour les mousses réticulées, et leurs fréquences de transition visqueuse sont inférieures aux fréquences étudiées. Le fluide est donc dominé par des effets inertiels à l'intérieur de ces mousses. Les coefficients d'absorption maximaux et moyens sont alors les plus faibles mesurés, mais ils augmentent lorsque la taille de cellule diminue jusqu'à des valeurs de 0.41 et 0.24, respectivement, pour un diamètre de cellule moyen de 738 μm.

Pour les mousses cellulaires, la perméabilité est moyenne à très faible, et la majorité des matériaux ont des fréquences de transition visqueuse supérieures au domaine étudié. Les effets visqueux sont donc dominants. Les mousses possédant de très faibles perméabilités présentent de faibles capacités d'absorption du son, mais celles-ci augmentent considérablement avec la perméabilité pour donner finalement des coefficients d'absorption maximaux et moyens proches de 1 et 0.65, respectivement. Lorsque la perméabilité augmente, la fréquence de transition visqueuse diminue, le couplage visco-inertiel prend de l'ampleur et donc l'absorption augmente. Les mousses avec les meilleures absorptions ont ainsi leurs fréquences de transition visqueuse comprises dans le domaine étudié. Un optimum de perméabilité semble donc compris dans l'intervalle  $1 \times 10^{-9} \text{m}^2 < k_0 <$

$3 \times 10^{-9} \text{m}^2$ . L'absorption augmente aussi avec la porosité, mais le paramètre dominant est la perméabilité.

Les mousses cellulaires présentent des pics d'absorption dont l'amplitude et la sélectivité (position en fréquence et largeur) varient fortement, ce qui ne semble pas pouvoir s'expliquer par la perméabilité à elle seule. Ce type de pic ne semble pas non plus être facilement expliqué par les théories actuelles et n'est généralement observé que dans le cas de résonateurs d'Helmholtz. En utilisant les propriétés de ces résonateurs d'Helmholtz, la fréquence d'apparition de ce pic a été calculée en considérant alors la fréquence propre de résonance d'une cellule représentative de la mousse (avec la prise en compte des seules tailles de cellules et fenêtres moyennes). Les fréquences de résonance ainsi calculées ont été trouvées très élevées et supérieures à 20 kHz. Suite à ce résultat n'expliquant pas les résultats observés, les diamètres correspondant aux cols des résonateurs ont été calculés à partir des fréquences des pics d'absorption maximale déterminés expérimentalement. Même si une tendance peut être observée, les valeurs sont très faibles et peu vraisemblables.

Il a déjà été montré que la fréquence du pic dépend de l'épaisseur de l'échantillon, et celle-ci a été prise en compte dans un modèle considérant la mousse comme un ensemble de résonateurs d'Helmholtz en parallèle [23]. Les fréquences de résonance calculées à partir de ce modèle sont vraisemblables uniquement pour les mousses présentant les plus grandes fenêtres (PMDI). Il semblerait cependant que les pics d'absorption observés expérimentalement correspondent à des résonances liées aux plus petites fenêtres présentes sur les parois cellulaires et non à la taille moyenne des fenêtres. Les caractéristiques des pics peuvent alors être expliquées par les distributions de fenêtres et la nature des effets prenant place en leur sein. Ainsi la perméabilité (associée à la porosité) est le paramètre clé dominant globalement l'absorption, mais la sélectivité de l'absorption en fonction de la fréquence peut être contrôlée à l'aide de la distribution de tailles de fenêtres et du modèle présenté ici. Il serait cependant nécessaire soit d'automatiser la mesure de tailles de fenêtres sur un grand nombre d'images MEB, soit d'utiliser la nano-tomographie pour pouvoir obtenir une quantification précise et pouvoir incorporer la distribution de tailles de fenêtres dans les modèles.

La caractérisation inverse des paramètres acoustiques aurait pu apporter plus d'informations sur la nature des phénomènes mis en jeu et sur l'optimisation de ces mousses, mais les résultats obtenus à l'aide du modèle de Johnson, Champoux et Allard (voir chp I-II/B.3.a.) et du logiciel FoamX ne se sont pas révélés concluants et n'ont pas été présentés. L'absence de répétition d'échantillons parfaitement identiques et leur très forte résistivité provoquant des erreurs de mesures et de modélisation sont les causes principales de ces résultats. Il a cependant été conclu à l'aide du modèle du résonateur que différentes tailles de fenêtres devraient être prises en compte pour la modélisation comme montré dans [25].

Au-delà d'une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et de l'étude de la pertinence du modèle des résonateurs d'Helmholtz en parallèle, les matériaux étudiés ici présentent des propriétés acoustiques très intéressantes du point de vue applicatif. Ces mousses ont en effet des coefficients d'absorption similaires voire plus élevées que des mousses acoustiques [11] de même épaisseur avec de bonnes propriétés mécaniques, une

grande rigidité et de grandes inerties chimique et thermique. Il a de plus été constaté dans [14] que l'augmentation de l'épaisseur décale le pic d'absorption vers les basses fréquences et limite la baisse d'absorption suite au pic. Une forte absorption sur tout le domaine de fréquences étudiées est donc envisageable si l'on augmente l'épaisseur des échantillons. La sélectivité des pics (fréquence et largeur) peut aussi être optimisée à travers les distributions de tailles de fenêtres pour en limiter la baisse d'absorption suite au pic ou pour au contraire obtenir une absorption très sélective en fréquence. Cette dernière peut être aussi optimisée par la perforation de la mousse comme effectué dans [22]. Une autre alternative d'optimisation qu'il serait intéressant d'explorer pour améliorer l'absorption est l'activation de ces mousses carbonées pour développer la micro/mésoporosité et augmenter ainsi de manière significative la surface spécifique. Dans ce cas, comme la surface de contact fluide/solide serait augmentée, l'absorption par les effets thermiques pourrait être globalement améliorée. Ces mousses peuvent être facilement réalisables comme il a été présenté dans [26]. Il est aussi attendu que les mousses dérivées de tannin non carbonisées présentent des propriétés similaires car les structures sont équivalentes au retrait près. Leurs coefficients d'absorption peuvent cependant être supérieur à ceux des mousses carbonées car le matériau constitutif est moins rigide et peut probablement se déformer et participer ainsi à l'absorption acoustique.

## Annexe acoustique – Modèle des résonateurs d’Helmholtz en parallèle

Ce modèle provient de [23] et a été utilisé dans [14]. Il permet de décrire le comportement acoustique d’une mousse à l’aide de résonateurs d’Helmholtz en parallèle. Le résonateur est une cavité reliée au milieu extérieur par un tube relativement court et étroit qui est mis en oscillation sous l’effet d’une source extérieure. Les dimensions de ces résonateurs sont très petites devant les longueurs d’ondes et il n’y a donc pas de propagation au sein de la cavité. Ce système peut être modélisé à l’aide d’oscillateurs mécaniques ou électriques tels que l’oscillateur mécanique masse - ressort présenté dans la Figure 142. Dans [23], il a été choisi d’utiliser une analogie électrique et l’impédance d’un résonateur (ou cellule) est alors exprimé par :

$$Z = \Re + j \left( \omega M - \frac{1}{\omega C} \right) \quad (i)$$

avec  $\Re$  la résistance acoustique et  $\omega M - \frac{1}{\omega C}$  la réactance représentant la variation de l’impédance avec la fréquence.  $M = \rho_0 l / S$  est l’inertance et  $C = V / c \rho_0$  la capacité acoustique.  $\rho_0$  est la densité de l’air,  $c$  la vitesse du son dans l’air,  $S$  la section du col et  $V$  le volume de la cavité. Si l’on considère un modèle simple où toutes les cellules de la mousse sont identiques, on peut les représenter à l’aide d’un ensemble de résonateurs d’Helmholtz en parallèle et calculer l’impédance équivalente  $Z_m$  selon :

$$\frac{1}{Z_m} = \sum_i^{nS_m} \frac{1}{Z_i} \quad (ii)$$

avec  $S_m$  la surface de la mousse considérée et  $n$  le nombre de cellules par unité de surface. Et si l’on considère que les cellules sont d’impédance identique on obtient à partir de (i) et (ii) :

$$Z_m = \frac{1}{nS_m} \left[ \Re + j \left( \omega M - \frac{1}{\omega C} \right) \right]$$

Si l’on considère une onde incidente plane et normale à la mousse et le coefficient de réflexion  $R$ , on peut calculer le coefficient d’absorption  $\alpha$  à partir des relations suivantes :

$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad \text{et} \quad \frac{Z_m}{c \rho_0} = \frac{1 + R}{1 - R}$$

d’où

$$\alpha = \frac{4X_s}{(1 + X_s)^2 + y_s^2}$$

avec

$$X_s = \frac{\Re}{nS_m c \rho_0} \quad \text{et} \quad y_s = \frac{1}{nS_m c \rho_0} \left( \omega M - \frac{1}{\omega C} \right)$$

L’absorption est alors maximale quand  $y_s^2 = 0$

La fréquence de résonance d’un résonateur d’Helmholtz est alors facilement retrouvée :

$$f_r = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{lV}} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{nS}{lH}}$$

avec  $H$  la profondeur de cavité des résonateurs, ici appliquée à l'épaisseur de la mousse,  $S$  la surface de col ici représentant la surface de fenêtre. La longueur de col,  $l$ , peut être corrigée comme indiqué au chp III-II/C.2b.



## Bibliographie

- [1] O. Doutres, M. Ouisse, N. Atalla, M. Ichchou, Impact of the irregular microgeometry of polyurethane foam on the macroscopic acoustic behavior predicted by a unit-cell model, *J. Acoust. Soc. Am.* 136 (2014) 1666–1681. doi:10.1121/1.4895695.
- [2] N. Kino, G. Nakano, Y. Suzuki, Non-acoustical and acoustical properties of reticulated and partially reticulated polyurethane foams, *Appl. Acoust.* 73 (2012) 95–108. doi:10.1016/j.apacoust.2011.06.009.
- [3] W. Zhao, V. Fierro, A. Pizzi, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 210–217. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.03.084.
- [4] W. Zhao, A. Pizzi, V. Fierro, G. Du, A. Celzard, Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 175–182. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.062.
- [5] A.J. Katz, A.H. Thompson, Quantitative prediction of permeability in porous rock, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 8179.
- [6] J.R. Banavar, D.L. Johnson, Characteristic pore sizes and transport in porous media, *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 7283.
- [7] O. Doutres, N. Atalla, K. Dong, Effect of the microstructure closed pore content on the acoustic behavior of polyurethane foams, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 064901. doi:10.1063/1.3631021.
- [8] A. Savitzky, M.J.E. Golay, Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures., *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627–1639. doi:10.1021/ac60214a047.
- [9] A. Duval, M.T. Hoang, V. Marcel, C. Perrot, Development of acoustically effective foams: a new micro-macro optimization method Entwicklung von akustisch wirksamen Schäumen: Eine neue Mikro-Makro Optimierungsmethode, in: Germany, 2012: p. 15.
- [10] D.L. Johnson, J. Koplik, R. Dashen, Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid-saturated porous media, *J. Fluid Mech.* 176 (1987) 379. doi:10.1017/S0022112087000727.
- [11] S. Ghaffari Mosanenzadeh, Design, Characterization and modeling of biobased acoustic foams, 2013.
- [12] C. Perrot, F. Chevillotte, R. Panneton, Bottom-up approach for microstructure optimization of sound absorbing materials, *J. Acoust. Soc. Am.* 124 (2008) 940. doi:10.1121/1.2945115.
- [13] F. Chevillotte, C. Perrot, R. Panneton, Microstructure based model for sound absorption predictions of perforated closed-cell metallic foams, *J. Acoust. Soc. Am.* 128 (2010) 1766–1776. doi:10.1121/1.3473696.
- [14] X.-Y. Liu, M.-S. Zhan, K. Wang, Influence of foam structure and service environment on sound absorption characteristics of polyimide foams, *High Perform. Polym.* 24 (2012) 646–653. doi:10.1177/0954008312448073.
- [15] N. Kino, G. Nakano, Y. Suzuki, Non-acoustical and acoustical properties of reticulated and partially reticulated polyurethane foams, *Appl. Acoust.* 73 (2012) 95–108. doi:10.1016/j.apacoust.2011.06.009.
- [16] S. Ghaffari Mosanenzadeh, O. Doutres, H.E. Naguib, C.B. Park, N. Atalla, A numerical scheme for investigating the effect of bimodal structure on acoustic behavior of polylactide foams, *Appl. Acoust.* 88 (2015) 75–83. doi:10.1016/j.apacoust.2014.08.011.
- [17] T.J. Lu, A. Hess, M.F. Ashby, Sound absorption in metallic foams, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7528. doi:10.1063/1.370550.
- [18] F.C. Sgard, X. Olny, N. Atalla, F. Castel, On the use of perforations to improve the sound absorption of porous materials, *Appl. Acoust.* 66 (2005) 625–651. doi:10.1016/j.apacoust.2004.09.008.

- [19] G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*. 58 (2013) 76–86. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.033.
- [20] B.H. Lecocq, Study of acoustic comporment of cavitary materials, Arts et Métiers ParisTech, 2006. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002205/>.
- [21] F.C. Sgard, X. Olny, N. Atalla, F. Castel, On the use of perforations to improve the sound absorption of porous materials, *Appl. Acoust.* 66 (2005) 625–651. doi:10.1016/j.apacoust.2004.09.008.
- [22] G. Amaral-Labat, E. Gourdon, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams, *Carbon*. 58 (2013) 76–86. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.033.
- [23] P.C. Pan, M.S. Zhan, Y.X. Shen, K. Wang, Acoustic Absorption Properties and Theoretics of Polyimide Foams, *J. Aeronaut. Mater.* 29 (2009). doi:10.3969/j.issn.1005-5053.2009.6.019.
- [24] X. Olny, C. Boutin, Acoustic wave propagation in double porosity media, *J. Acoust. Soc. Am.* 114 (2003) 73. doi:10.1121/1.1534607.
- [25] F. Chevillotte, C. Perrot, E. Guillon, A direct link between microstructure and acoustical macro-behavior of real double porosity foams., *J. Acoust. Soc. Am.* (2013). [http://hal.inria.fr/docs/00/81/70/40/PDF/chevillotte\\_et\\_al.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/81/70/40/PDF/chevillotte_et_al.pdf).
- [26] W. Zhao, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Bimodal cellular activated carbons derived from tannins, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 5778–5785. doi:10.1007/s10853-010-4651-9.

### III/ CARACTERISATION THERMIQUE DES MOUSSES

#### III/A. Contexte et objectifs

Il a été vu au chp I - II/C.2. que les propriétés thermiques des mousses ont déjà été largement étudiées. Le modèle analytique de Glicksman [1], qui a déjà plus de vingt ans mais qui est toujours très utilisé, a permis d'exposer les différents mécanismes participant au transfert thermique au sein des mousses en fonction de la densité, de la taille de cellule moyenne, de la fraction de solide contenu uniquement dans les brins, et de l'anisotropie. La conductivité thermique globale est généralement décrite comme la somme des contributions dues aux conceptions gazeuse et solide, sans oublier l'influence du rayonnement au sein de la structure. Il a été montré que des modèles relativement simples peuvent être appliqués pour déterminer les contributions dues aux transferts par conduction (voir par exemple [2]). La conduction à travers le solide a certes été décrite par un grand nombre de modèles analytiques différents, mais celui de Glicksman semble bien s'appliquer à de nombreuses mousses de structure différentes [1-4]. Les propriétés radiatives sont plus complexes à déterminer et dépendent d'un plus grand nombre de paramètres tels que les propriétés optiques du matériau constitutif et la microstructure. Un grand nombre d'études se sont penchées sur leur description et sur leur modélisation (voir chp I - II/C.3). Les méthodes pour les décrire sont usuellement basées sur de la spectrométrie infrarouge en réflexion et transmission ou sur de la simulation, notamment à partir des structures réelles numérisées à l'aide de tomographie aux RX. Ces méthodes auraient pu apporter de précieuses informations mais elles n'ont pas pu être développées dans cette thèse. Le rayonnement est cependant relativement faible aux basses températures, et c'est la conduction à travers le gaz puis à travers le solide qui contrôlent la conductivité [5]. Pour une mousse de carbone cellulaire de basse densité et de faible taille de cellule, il a été observé que l'effet du rayonnement augmente très rapidement avec la température et domine la conductivité à partir d'environ 600°C [5]. Dans [3], il a été montré que malgré la simplicité du modèle de Glicksman, celui-ci peut s'appliquer à des mousses de carbone réticulées aux hautes températures avec une erreur raisonnable. Peu de travaux expérimentaux [3,5,6] ont été réalisés pour caractériser les propriétés thermiques de mousses de carbone vitreux en fonction de la température. De plus, la majorité de ces travaux sont consacrés à des mousses réticulées. Il a donc été décidé dans cette thèse d'analyser expérimentalement des mousses de carbone présentant des structures différentes sous différentes atmosphères et températures. L'influence de la taille de cellule et de la connectivité qui sont *a priori* deux paramètres importants mais peu étudiés, sont notamment d'un grand intérêt.

Pour mesurer la conductivité thermique de matériaux dans différentes conditions (atmosphère et température), la méthode flash est la plus utilisée. Le laboratoire a donc fait l'acquisition durant cette thèse de trois instruments Netzsch : un laser flash LFA 457 (*Laser Flash Analyser*) permettant de mesurer la diffusivité thermique  $a$ , une thermobalance STA 449 F3 (*Simultaneous Thermal Analyser*) permettant d'effectuer des mesures couplées TG-DSC et donc de déterminer la capacité calorifique  $C_p$ , et pour finir un analyseur thermomécanique TMA 402 F1 (*Thermo-Mechanical Analyser*) pour mesurer la dilatation thermique et donc les changements de densités  $\rho$  avec la température. Ainsi, à partir des trois paramètres mesurés

( $a$ ,  $C_p$  et  $\rho$ ) et de la relation {I-II/C.1}, la conductivité thermique peut être déterminée sur une très large gamme de températures et sous différentes atmosphères. Les mesures sous air et à température ambiante ont de plus été comparées à des mesures effectuées avec la méthode Hot Disk.

L'installation dans de bonnes conditions et la prise en main des équipements ont déjà été une première étape décisive de ce travail du fait de la nouveauté de ces techniques au sein du laboratoire. Des protocoles ont été développés pour tenter d'obtenir une bonne répétabilité et des résultats relativement précis. Les mousses de carbone vitreux étudiées ici sont cependant des matériaux semi-transparents présentant des microstructures très variées, et dont les structures et propriétés varient notamment avec les conditions de pyrolyse. Leur caractérisation s'est donc révélée relativement complexe. Cette partie a de plus été la dernière réalisée durant cette thèse et, faute de temps, moins d'échantillons que dans les autres chapitres ont pu être analysés. Un relativement grand nombre d'essais ont néanmoins été réalisés et sont présentés ici.

Une première partie s'attache tout d'abord à l'évolution des propriétés du carbone avec la température. En effet, comme il sera montré dans cette partie, la capacité thermique et la dilatation thermique des mousses de carbone sont équivalentes à celles du solide constitutif. Les capacités thermiques massiques de diverses mousses ont été mesurées jusqu'à 900°C. Ensuite la dilatation thermique d'un grand nombre de mousses différentes a aussi été analysée jusqu'à 900°C.

La deuxième partie se focalise sur la description de la diffusivité et de la conductivité en fonction de la structure de la mousse et de la température. Les conductivités sous air au laser flash ont été comparées aux valeurs trouvées par la méthode directe du Hot Disk. Ensuite, les conductivités mesurées au laser flash sous différentes atmosphères (vide, argon et air) à température ambiante de différentes mousses ont été comparées. Finalement, l'évolution de la conductivité de quatre mousses différentes sous argon et sous vide a été étudiée jusqu'à 900°C.

## **III/B. Propriétés thermiques du carbone avec la température**

### **III/B.1. Capacité thermique**

#### **III/B.1.a. Théorie et contexte**

La capacité thermique (ou calorifique) massique à pression constante,  $C_p$ , représente la quantité d'énergie qu'il faut fournir pour augmenter d'un degré la température d'un gramme de matériau [ $J g^{-1} K^{-1}$ ]. Dès que l'on s'intéresse au comportement d'un matériau avec la température, il est donc essentiel de déterminer sa capacité thermique. Elle est définie en thermodynamique par la variation de l'enthalpie en fonction de la température à pression constante. Dans les solides, deux phénomènes physiques contrôlent ce paramètre : les phonons (excitations collectives des atomes ou des molécules de la structure), et les électrons de conduction. Il a été montré que pour des aérogels de carbone issus de résine résorcinol-formaldéhyde [7], cette dernière contribution est très faible quelle que soit la température de

pyrolyse et l'on peut donc considérer uniquement la contribution des phonons. L'évolution de la capacité thermique en fonction de la température est décrite par la loi de Debye. Celle-ci converge vers un maximum aux hautes températures (dépendant de la température de Debye, caractéristique du matériau) en accord avec la loi de Dulong et Petit qui considère que la capacité thermique molaire est approximativement égale à trois fois la constante des gaz parfaits. Cette convergence a été constatée lors de l'étude du  $C_p$ , jusqu'à 1773 K, d'aérogels de carbone dérivés de résine résorcinol-formaldéhyde pyrolysés à 1973 K [8]. Dans [9], il a de plus été montré que la capacité thermique du carbone vitreux à température ambiante diminue fortement avec l'augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à 1000°C puis de plus en plus faiblement jusqu'à 3200°C (quasiment aucun changement après 1500°C). Un comportement similaire a été trouvé pour du graphite dans [10], où il a de plus été montré que la température de Debye augmente avec la température de pyrolyse. Concernant la capacité thermique effective des mousses, elle est la somme des contributions de l'air et du solide. Mais comme la fraction massique de l'air est très faible devant celle du solide, la capacité thermique peut raisonnablement être considérée comme égale à celle du solide.

### III/B.1.b. Méthodologie

Très peu d'études ont été consacrées à la détermination de la capacité thermique du carbone vitreux, il est donc intéressant de s'y attarder ici pour d'une part utiliser des valeurs correctes pour la détermination de la conductivité thermique, et d'autre part pour vérifier si des différences apparaissent entre les échantillons. Comme expliqué précédemment, la capacité thermique de diverses mousses de carbone a été analysée de la température ambiante à 900°C à l'aide de la STA 449 F3 de Netzsch qui permet d'effectuer des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (appelée DSC dans la suite), couplées à des analyses thermogravimétriques. La Figure 146 (adaptée de [11]) représente ce système avec l'ajout d'un piège à oxygène (*Oxygen Trap System* de Netzsch) en zirconium qui s'oxyde préférentiellement à la place de l'échantillon aux hautes températures en présence de traces d'oxygène. Ce système a été utilisé pour toutes les mesures de  $C_p$  et de dilatation thermique, car il a été observé que les échantillons sont très facilement oxydables aux hautes températures (voir chp II-II/A.2.). Sans ce système OTS, des traces blanches caractéristiques d'oxydation sont en effet toujours visibles à la surface des échantillons.

La mesure DSC est effectuée par la méthode des flux de chaleurs. Deux creusets de platine recouverts de couvercles percés sont positionnés sur des capteurs de platine dans un même four sous flux d'argon. Un creuset contient l'échantillon réduit en fine poudre (pour améliorer le contact avec le creuset) et l'autre, vide, sert de référence. La différence de température entre les deux creusets est mesurée en fonction du temps et permet de remonter à la puissance calorifique. Tout cet ensemble de creusets et capteurs est positionné sur une tige d'alumine reliée à la balance permettant ainsi de contrôler en même temps la perte de masse.

Les échantillons ont été analysés jusqu'à 900°C en effectuant des cycles (hormis pour l'échantillon T3P). Suite à la première chauffe jusqu'à 900°C à 20°C min<sup>-1</sup> (vitesse conseillée

pour une meilleur précision), le système est laissé à refroidir sous argon jusqu'à 200°C puis l'expérience est répétée (voir Figure 147). La plupart des mousses de carbone ont été analysées sur deux cycles mais une mousse STD a été analysée sur trois cycles pour montrer l'absence de changement des propriétés du carbone passé le premier cycle de chauffe. La carbonisation de cette mousse analysée sur trois cycles a été effectuée dans la STA comme il a été expliqué au chp II-II/A.2 (isotherme de 4 h à 900°C, puis deux cycles de refroidissement et chauffe entre 200 et 900°C). En considérant le deuxième cycle, on s'assure d'une part que tous les échantillons ont tous vu la température finale du test, et d'autre part cela permet d'éviter toutes les perturbations dues à la présence d'eau, d'oxydation de surface ou d'hypothétiques changements de texture. De plus, comme il peut être observé sur la Figure 147, des isothermes de 20 minutes ont été réalisées aux températures initiales et finales de chaque montée en température. Ces isothermes sont nécessaires pour suivre la méthode DIN 51007 qui se base sur la méthode des ratios mais en prenant en compte la dérive linéaire de la ligne de base entre le début et la fin de l'expérience (voir Figure 148). Pour cette méthode, trois mesures sont nécessaires : une référence (avec les deux creusets vides), la mesure d'un échantillon standard de  $C_p$  connu (ici, un saphir), puis l'échantillon. Ces trois mesures doivent se dérouler exactement dans les mêmes conditions : programme de chauffe identique, creusets et couvercles identiques et placés exactement aux mêmes positions, réalisation dans un laps de temps court (impliquant une répétition des mesures de la référence et saphir dès que deux jours se sont écoulés). Ainsi, les valeurs DSC du saphir et de l'échantillon sont corrigées des dérives de la machine par la référence. Puis en comparant le signal DSC de l'échantillon à celui du saphir dont le  $C_p$  est connu, le  $C_p$  de l'échantillon est déterminé. Le calcul de la capacité thermique massique  $C_p$  de la mousse s'exprime alors selon :

$$C_p = \frac{m_s}{m_m} \frac{DSC_m - DSC_{lb}}{DSC_s - DSC_{lb}} C_{p,s} \quad \{\text{III-III/B.1}\}$$

avec  $m_s$ ,  $DSC_s$  et  $m_m$ ,  $DSC_m$  les masses et signaux DSC, en [W], du saphir et de la mousse, respectivement.  $DSC_{lb}$  est le signal DSC de la ligne de base corrigée selon la méthode DIN 51007. Une dérive linéaire est considérée entre deux temps  $t_1$  et  $t_2$  où la ligne de base est stable, correspondant aux isothermes, et elle s'exprime alors selon :

$$DSC_{lb}(t) = DSC_{lb}(t_1) + \frac{DSC_{lb}(t_2) - DSC_{lb}(t_1)}{t_2 - t_1} (t - t_1) \quad \{\text{III-III/B.2}\}$$

Un calcul automatique du  $C_p$  est possible à partir du logiciel de la machine mais il n'a pas été possible de l'utiliser ici car la masse de l'échantillon varie au cours du premier cycle (quasiment 6% sur la Figure 147) et le logiciel considère uniquement la masse initiale. Il est vrai que la masse ne devrait pas changer lors de la mesure du  $C_p$ , et on a pu constater que ces changements impactent de manière plus ou moins importante la valeur du  $C_p$ . Il a cependant été décidé ici de limiter l'effet de ces changements du matériau en corrigeant les valeurs de masse en fonction de la température grâce à l'analyse thermogravimétrique (voir Figure 148). De plus, une autre condition doit être respectée pour obtenir un  $C_p$  correct : il faut que les masses utilisées soient optimisées pour se rapprocher au maximum de  $C_p m_m = C_{p,s} m_s$ . Autrement dit, il faut que les signaux DSC corrigés par la ligne de base, en [W], du saphir et de l'échantillon soient aussi proches que possible. Les signaux ont donc été optimisés en



utilisant le saphir le plus fin disponible au laboratoire et en utilisant la masse la plus importante possible de mousse broyée finement (environ 25-27 mg). Un grand soin doit être apportée à cette étape car la précision en dépend grandement et le creuset ne doit pas non plus être trop rempli car de la poudre pourrait s'échapper du creuset et fausser l'expérience. Comme il peut être constaté sur la Figure 149, même si les signaux ne sont pas aussi proches que ce que l'on peut obtenir avec des matériaux denses et non poreux, ils sont relativement voisins et acceptables.

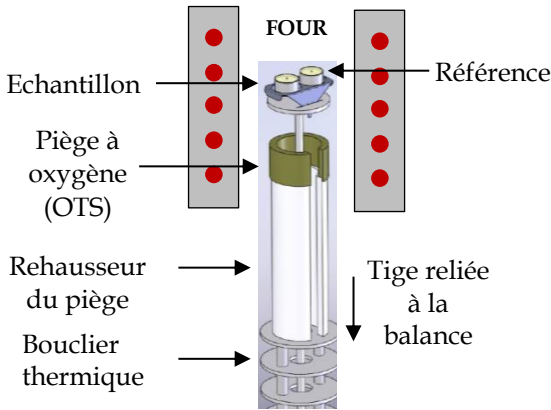


Figure 146 Système STA couplé TG-DSC avec un piège à oxygène OTS (Oxygen Trap System) de Netzsch. Adapté de [11].

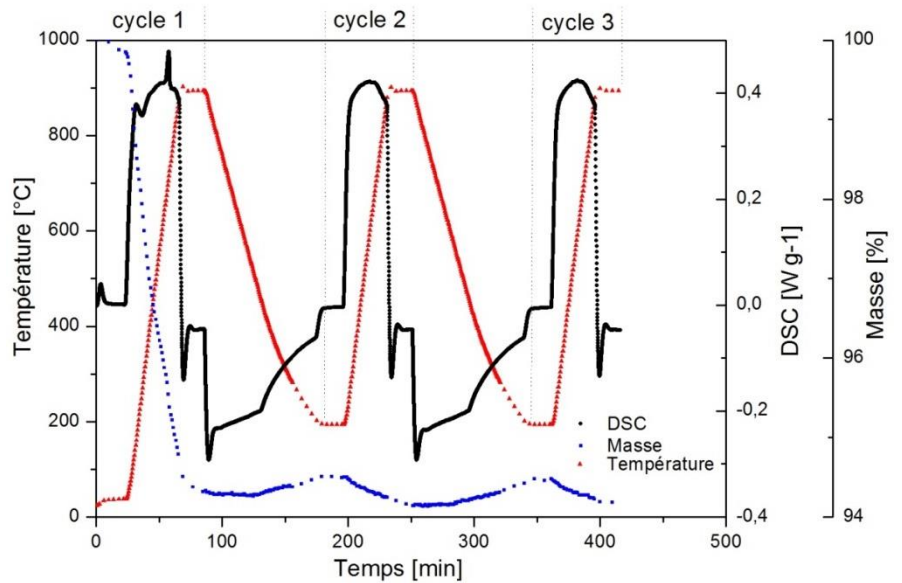


Figure 147 Analyse couplée STA (TG-DSC) d'une mousse de carbone STD (carbonisée dans la STA, voir chp II-II/A.2.) avec 3 cycles de chauffe jusqu'à 900°C.

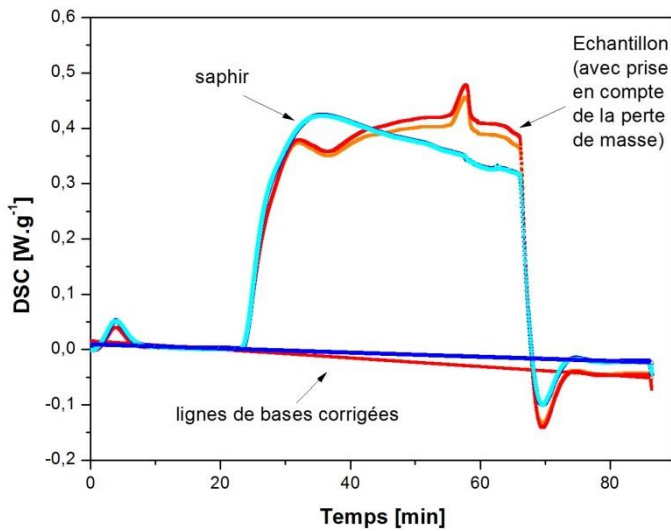


Figure 148 Comparaison des signaux DSC, en [W.g<sup>-1</sup>], avant et après correction de la perte de masse du saphir et d'une mousse de carbone STD en fonction du temps (signaux confondus pour le saphir). Les ajustements linéaires des lignes de base sont aussi représentés.

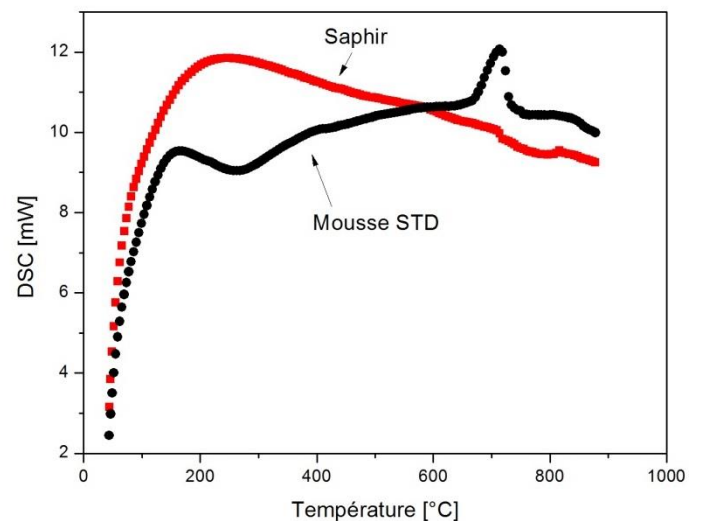


Figure 149 Comparaison des signaux DSC, en [mW], corrigés en masse du saphir et d'une mousse de carbone STD en fonction de la température.

### III/B.1.c. Résultats et discussion

Les différents  $C_p$  ainsi déterminés sont présentés en Figure 150 et Figure 151. Pour résumer, une mousse de carbone STD préalablement carbonisée dans la STA (voir chp II-II/A.2.) a été analysée sur 3 cycles. Deux autres échantillons de mousses STD et deux échantillons d'une mousse T2 ont été analysés sur 2 cycles. Une mousse T3P a été analysée sur seulement un cycle. D'autres tests (environ deux fois plus) ont été réalisés mais les conditions expérimentales n'étaient pas optimales pour plusieurs possibles raisons abordées plus bas, et des valeurs incohérentes ont été obtenues ; ils ne sont donc pas présentés ici. Les formulations T2 et T3P ont été étudiées car ce sont celles qui possèdent les compositions initiales les plus éloignées de la STD. On peut observer sur ces figures que malgré les précautions prises pour effectuer ces tests, la dispersion des données est relativement grande aux hautes températures, et ce même pour les  $C_p$  calculés à partir des deuxièmes ou troisièmes cycles. Lors du premier cycle, les courbes sont quand même plus hétérogènes avec, entre 100 et 200°C, des pics endothermiques correspondant à l'évaporation de l'eau. Après environ 650°C, les courbes sont relativement bruitées et ce même pour la mousse STD carbonisée dans la STA. Ces derniers phénomènes peuvent être liés au départ de groupements de surface (notamment pour celle carbonisée dans la STA), mais plus probablement à des modifications de la texture du carbone à la vue de leur intensité. Il est cependant difficile de dire si la variabilité observée entre ces échantillons est réellement due à des structures différentes ou si elle provient de biais expérimentaux. En effet la faible masse utilisée peut par exemple être à l'origine d'une mauvaise estimation (à titre de comparaison, les auteurs de [12] ont utilisé 1 g de matériau). De plus, la variabilité observée pour les mousses STD est grande et recouvre celle des autres formulations. Cette variabilité au sein même des échantillons STD ne peut donc être imputée à des différences de formulations mais proviendrait probablement plus de différences de conditions de carbonisation (atmosphères, vitesses de carbonisation différentes par exemple au sein d'un grand échantillon, ...). En effet les capacités thermiques semblent similaires aux basses températures puis commencent à diverger vers 300 °C. Les deuxièmes cycles des mousses T2 semblent indiquer qu'il y a en effet des changements de la nature du matériau qui apparaissent aux hautes températures car le  $C_p$  diminue, alors que selon la théorie de Debye il devrait uniquement augmenter jusqu'à atteindre la valeur déterminée par Dulong et Petit. La valeur limite théorique haute température du  $C_p$  de la mousse STD calculée, en prenant en compte sa masse molaire pondérée par la composition en C, H, N, S et O déterminée en analyse élémentaire au chp II-III/C1, est de 2.00 J g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>.

Comme il a été expliqué précédemment, peu de travaux ont étudié précisément la capacité thermique des carbones vitreux dans la gamme de température considérée. Sur la Figure 151, les données expérimentales ont été comparées aux valeurs trouvées pour un aérogel de carbone vitreux dérivé de résine résorcinol-formaldéhyde carbonisée à 2073 K [8] et pour une mousse graphitique CFOAM dérivée de brai [12]. Les valeurs sont très similaires à température ambiante mais divergent complètement aux plus hautes températures. Avec si peu de données sur la capacité thermique du carbone vitreux, il est difficile d'avancer une explication pour ces différences. Des travaux de plus grande envergure comparant des carbones de diverses natures produits dans des conditions bien précises devraient être

menés pour tenter d'en comprendre le comportement. Il a alors été décidé ici d'utiliser deux courbes différentes de  $C_p$  en fonction de la température, correspondant aux premier et second cycles (le deuxième et le troisième étant identiques). Pour la première courbe, au vu de la dispersion des valeurs, les divers jeux de données ont été moyennés sans distinction (voir Figure 150). Pour la seconde courbe, qui est sans aucun doute la plus représentative du matériau, il a été décidé d'utiliser le troisième cycle de la mousse carbonisée dans la STA. Un polynôme de degré 3 a été ajusté à cette courbe et a permis d'extrapoler les valeurs en-dessous de 200°C et jusqu'à la température ambiante (voir Figure 151):

$$C_p(T) = 0.667 + 1.44E^{-3} T - 1.06E^{-7} T^2 - 4.73E^{-10} T^3 \quad \{\text{III-III/B.3}\}$$

On trouve alors à température ambiante que le  $C_p$  est environ égal à  $0.7 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$ , ce qui est typique pour un grand nombre de carbones. Il faut cependant noter que la relation {III-III/B.3} n'est valable que sur le domaine de température étudié. En effet il serait nécessaire d'effectuer cette mesure à plus haute température pour atteindre la température de Debye et ainsi pouvoir effectuer un ajustement convergeant vers une valeur maximale telle que celle prédite par Dulong et Petit.

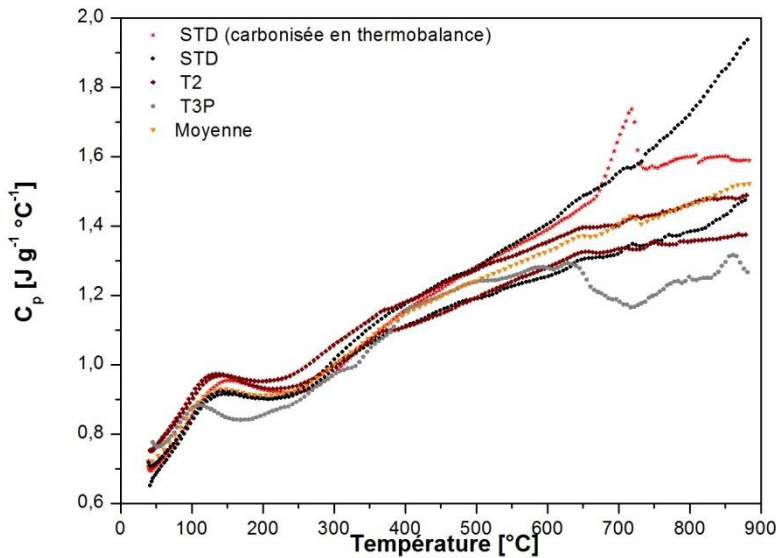


Figure 150 Capacité thermique massique de différentes mousses de carbone correspondant au premier cycle de chauffe en fonction de la température.

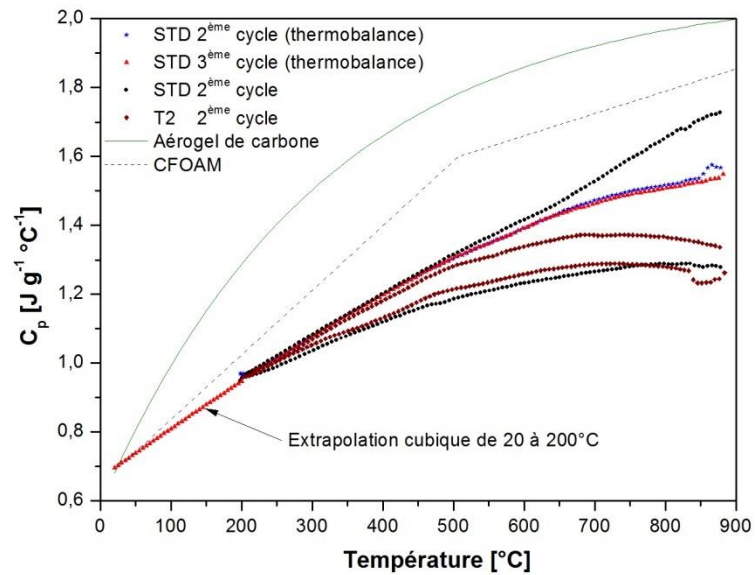


Figure 151 Capacité thermique massique de différentes mousses de carbone correspondant au 2ème et 3ème cycles de chauffe en fonction de la température.

## III/B.2. Dilatation thermique

### III/B.2.a. Théorie et contexte

Il est nécessaire de déterminer la densité apparente des mousses pour pouvoir calculer la conductivité thermique à l'aide de la diffusivité et de la capacité thermique. Mais les dimensions des mousses varient avec la température et donc leur densité change. Ainsi la dilatation thermique se doit d'être mesurée pour pouvoir calculer précisément la conductivité. De plus, il est primordial pour des matériaux utilisés aux hautes températures de connaître les variations dimensionnelles qui peuvent d'une part provoquer de fortes contraintes internes si des matériaux sont assemblés sans en tenir compte, et d'autre part qui déterminent la résistance aux chocs thermiques. Ce dernier point est l'une des principales raisons de l'utilisation de certaines céramiques et verres tels que les briques réfractaires, la silice fondue ou en encore le Pyrex. En effet, leurs faibles coefficients de dilatation thermique (voir discussion au paragraphe suivant) compris approximativement entre 0.5 et  $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [13] permettent de limiter les contraintes internes apparaissant sous de grands différentiels thermiques. Concernant les mousses, les coefficients de dilatation thermique sont typiquement compris entre celui des mousses polymères ( $\approx 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) et céramiques/verres ( $\approx 3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) en passant par ceux des mousses métalliques ( $\approx 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [13].

La définition de la dilatation thermique est relativement triviale mais sa détermination ne l'est pas car il existe diverses manières de la mesurer et de calculer le coefficient de dilatation (ou expansion) thermique. Dans [14], les avantages et limitations des différentes techniques pour mesurer la dilatation aux hautes températures ont été passés en revue. La technique la plus commune est la dilatométrie mécanique où la variation de dimension de l'échantillon provoque le déplacement d'un poussoir qui est lui-même relié à un capteur de déplacement. C'est ce système qui est utilisé dans cette étude (voir III/B.2.b.). Mais d'autres méthodes sans contact sont utilisées pour notamment les très hautes températures avec des systèmes basés sur l'imagerie optique, l'interférométrie, la diffraction des rayons X ou divers systèmes électriques [14]. La dilatation thermique est généralement mesurée sous la forme d'une déformation linéaire  $\Delta L/L_0$  avec  $L_0$  la longueur initiale à température ambiante. La déformation linéaire permet de facilement appréhender les variations de dimensions mais elle est classiquement présentée sous la forme du coefficient de dilatation thermique linéaire qui est la dérivée de cette déformation en fonction de la température. De plus, comme ce coefficient peut souvent être considéré comme constant sur une large plage de température, il est commode d'utiliser une valeur moyenne qui est le coefficient de dilatation linéaire moyen  $\alpha_m \text{ [}^\circ\text{C}^{-1}\text{]}$ :

$$\alpha_m = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad \{\text{III-III/B.4}\}$$

Il est courant pour les milieux poreux et les mousses de considérer que la dilatation thermique de la structure est généralement égale à celle du solide constitutif [13]. Il est cependant connu [15] que deux types de comportements peuvent être observés pour les milieux poreux selon que le milieu est drainé (pression au sein des pores constante) ou non. Ainsi dans le cas de la chauffe rapide d'un milieu de faible perméabilité saturé d'un fluide

pouvant fortement s'expanser, le milieu poreux peut être influencé par la variation de la pression du fluide présent en son sein. Diverses études se sont déjà penchées sur la dilatation thermique de mousses [12,16-23]. Pour les mousses à cellules ouvertes la dilatation thermique est considérée égale à celle du solide [12,13,19] mais pour les mousses polymères à cellules fermées, il faut prendre en compte la contribution due à la pression du gaz [16,20]. Le coefficient de dilatation thermique linéaire moyen des mousses peut alors s'exprimer selon [20]:

$$\alpha_m = \alpha_s + \frac{3 p_r (1 - \nu)}{2 E d_r \Delta T} \quad \{\text{III-III/B.5}\}$$

où  $\alpha_s$  est le coefficient de dilatation thermique linéaire moyen du solide,  $p_r$  est la pression relative à l'intérieur des cellules, et  $\nu$ ,  $E$  et  $d_r$  sont respectivement le coefficient de poisson, le module d'Young et la densité relative de la mousse. D'après la relation {III-III/B.5}, pour une mousse à cellules fermées de faible module d'Young et de basse densité, la dilatation thermique est plus grande du fait de l'augmentation de la pression à l'intérieur des cellules. Si cette contribution intervient dans les mousses polymères de faible densité, il a cependant été montré qu'elle est négligeable pour des mousses métalliques à cellules fermées [23]. Ainsi, même si certaines des mousses de cette étude présentent de très faibles perméabilités du fait de cellules quasi fermées, elles possèdent tout de même de grandes rigidités. Il est donc extrêmement peu probable que la pression du gaz puisse assez augmenter pour influencer la dilatation thermique. On s'attend donc à ce que les coefficients de dilatation des mousses de cette étude soient identiques à ceux du carbone vitreux non poreux correspondant.

### III/B.2.b. Méthodologie

La dilatation thermique des mousses de carbone dérivées de tannin a alors été mesurée ici jusqu'à 900 °C sous un flux d'argon de grande pureté de 50 mL.min<sup>-1</sup> à l'aide de la TMA 402 F1 de Netzsch. Les mesures ont été réalisées comme indiqué en Figure 152. Un poussoir de silice exerce une force constante de 0.1 N sur l'échantillon sous la forme d'un cylindre de diamètre d'environ 7 mm et de longueur d'environ  $L_0 = 9$  mm. Lors de la chauffe l'échantillon se dilate, le poussoir se déplace pour que la force de 0.1 N soit conservée et la longueur est ainsi mesurée en fonction de la température. La dilatation du système est prise en compte à l'aide d'une mesure de référence effectuée sur un barreau de silice dans les mêmes conditions. Les mêmes précautions que celles décrites dans la partie précédente et au chp II-II/A.2 ont été prises pour éviter toute oxydation des échantillons. Le piège OTS présente une encoche lui permettant de s'insérer autour de l'échantillon sans gêner le poussoir et de protéger ainsi l'échantillon de manière optimale. Comme pour la mesure de la capacité calorifique, la dilatation thermique a été déterminée sur trois cycles de chauffe et refroidissement à 10°C min<sup>-1</sup> jusqu'à 900°C avec à chaque fois une isotherme de 10 min et un refroidissement jusqu'à 200°C. Le refroidissement a cependant été effectué sans circulation d'azote liquide dans l'appareil, d'où un mauvais contrôle en se rapprochant de 200°C. Il faut noter que la température est contrôlée par le thermocouple proche de la résistance du four, mais que c'est la température mesurée sous l'échantillon qui est indiquée sur les graphiques présentés dans la suite. La température finale mesurée sous l'échantillon est alors comprise entre 866 et 870°C. Cette méthode est recommandée pour qu'aucune réaction thermique se



passant au sein de l'échantillon ne puisse influencer la vitesse de chauffe. Un grand nombre d'échantillons possédant des structures différentes ont alors été testés. Certains échantillons ont été testés uniquement sur un cycle.

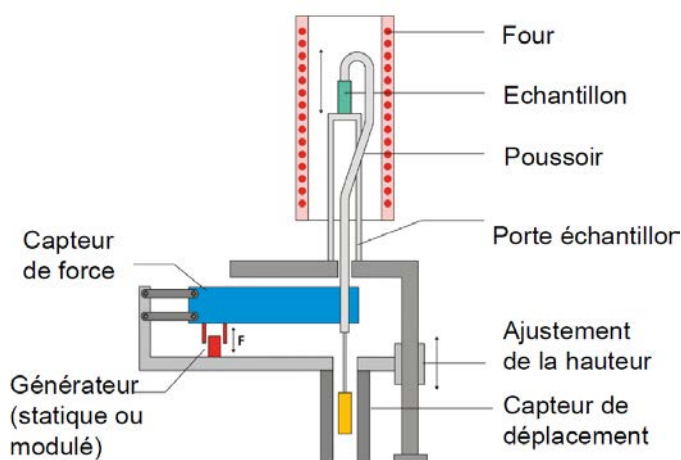


Figure 152 Schéma de principe de la mesure de dilatation thermique dans la TMA 402 F1 de Netzsch.

### III/B.2.c. Résultats et discussion

Tout d'abord les tests ont porté sur des mousses STD de densités comprises entre 0.043 et 0.111 g cm<sup>-3</sup>. Les valeurs de déformation  $\Delta L/L_0$  sont présentées en fonction de la température en Figure 153 pour le cycle 1 et en Figure 154 pour les cycles 2 et 3. La majorité des mousses ont été découpées pour être mesurées selon leur direction Z (i.e., de croissance), mais certaines l'ont été dans le plan XY (indication XY dans la légende) pour pouvoir observer un possible effet d'anisotropie. De plus, la mousse STD carbonisée dans la STA selon la méthode décrite au chp II-II/A.2 et dont le  $C_p$  a été analysé dans la partie précédente, a aussi été caractérisée ici.

Malgré la dispersion expérimentale et hormis la mousse STD carbonisée dans la STA, toutes les mousses STD présentent des valeurs relativement similaires quelle que soit la densité ou le sens de découpe. Il semble cependant que les pentes des courbes de dilatation augmentent légèrement avec la densité. Cette constatation sera développée plus loin. L'observation la plus étonnante ici est le retrait relativement important que subissent tous les matériaux aux hautes températures et qui commence entre environ 650 et 750°C, selon les échantillons. Il peut être observé sur la Figure 154 qu'après le premier cycle les échantillons se sont raccourcis, et le phénomène persiste encore entre le deuxième et le troisième cycle. Cela signifie donc que la longueur à température ambiante diminue suite à chaque chauffe à 900°C et que ce retrait semble irréversible. Mais le retrait entre les deux premiers cycles est largement plus important que les autres. Parallèlement à ces observations, on peut constater que la mousse STD qui a été carbonisée très longtemps à 900°C dans la STA (et qui a déjà subi plusieurs cycles de chauffe) présente une dilatation différente. Les pentes des courbes sont largement plus faibles, ainsi que les retraits aux hautes températures qui peuvent aussi être constatés sur la Figure 153.



Deux observations suggèrent que les conditions de pyrolyse ont une influence plus importante que la structure elle-même. Tout d’abord, un comportement très similaire pour des mousses de la même famille (STD) avec des structures différentes (obtenues au travers de la seule variation de la quantité initiale d’agent moussant) mais pyrolysées dans les mêmes conditions a été observé. Et d’autre part, des comportements différents ont été trouvés pour la même mousse ayant subi des conditions de pyrolyse différentes. D’autres mousses de carbone issues de formulations différentes ont alors été analysées dans les mêmes conditions pour obtenir plus d’information sur ces phénomènes. Les déformations en fonction de la température des mousses de type T1, TRITON, PEG, PPPT, PMDI, T3P et la réticulée issue de tannin RT, sont présentées en Figure 155 pour le cycle 1 et en Figure 156 pour les cycles 2 et 3. Hormis pour les mousses PMDI et PPPT, des comportements très similaires à ceux des mousses STD sont observés. Aucun lien apparent entre la nature de la formulation ou la structure et la température de transition à laquelle l’échantillon se rétracte n’a été trouvé. De plus, les deux mousses PMDI et PPPT qui présentent des comportements différents lors du premier cycle, ont des dilatations similaires aux autres mousses lors des cycles suivants. Ainsi, la dilatation thermique des mousses semble bien déterminée par la seule dilatation du carbone qui, elle varie selon les conditions de carbonisation.

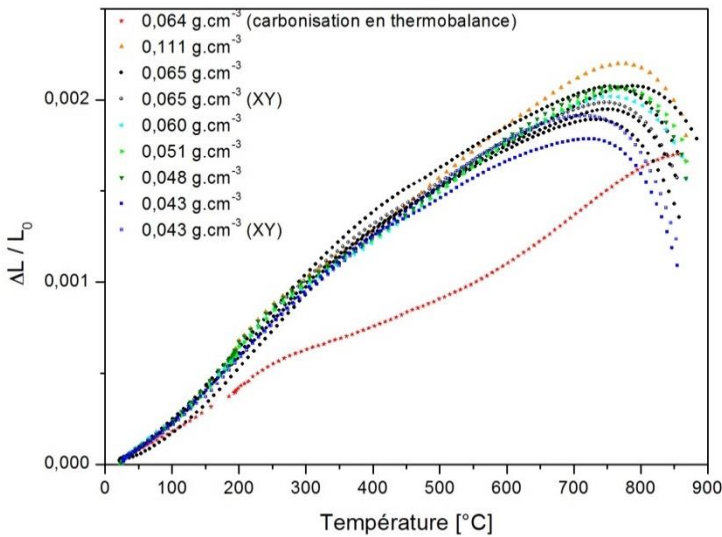


Figure 153 Déformation linéaire en fonction de la température pour différentes mousses de carbone STD lors du premier cycle de chauffe.

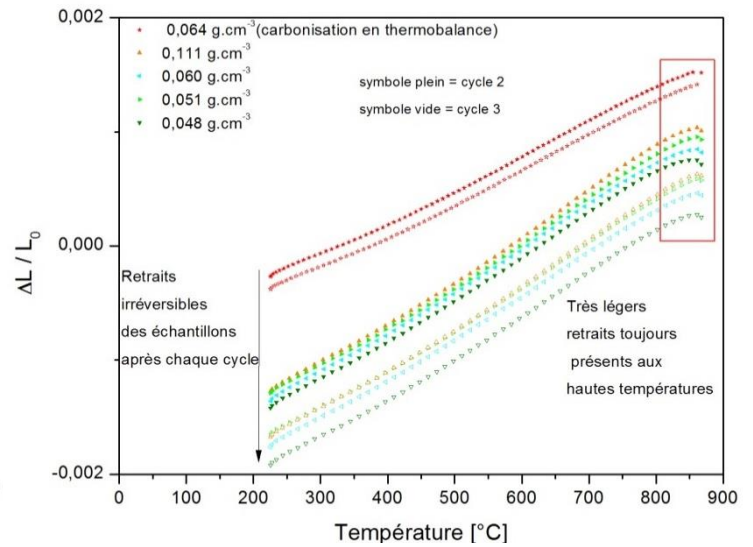


Figure 154 Déformation linéaire en fonction de la température pour différentes mousses de carbone STD lors des cycles de chauffe n°2 et 3.

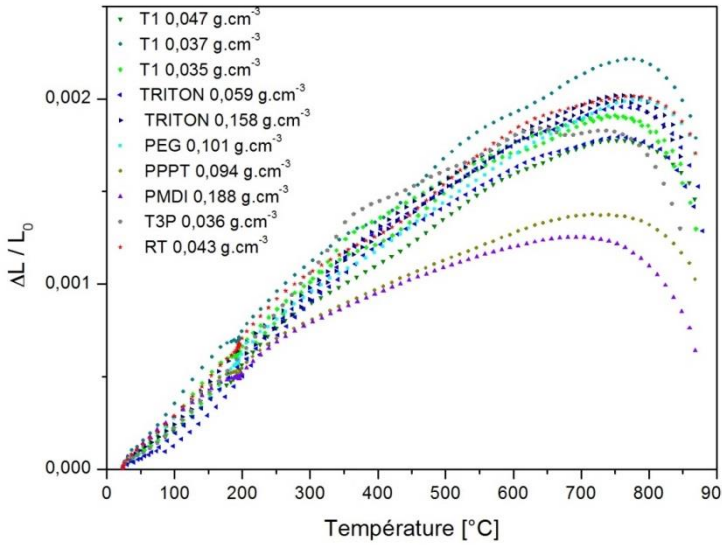


Figure 155 Déformation linéaire en fonction de la température pour différents types de mousses de carbone lors du premier cycle de chauffe.

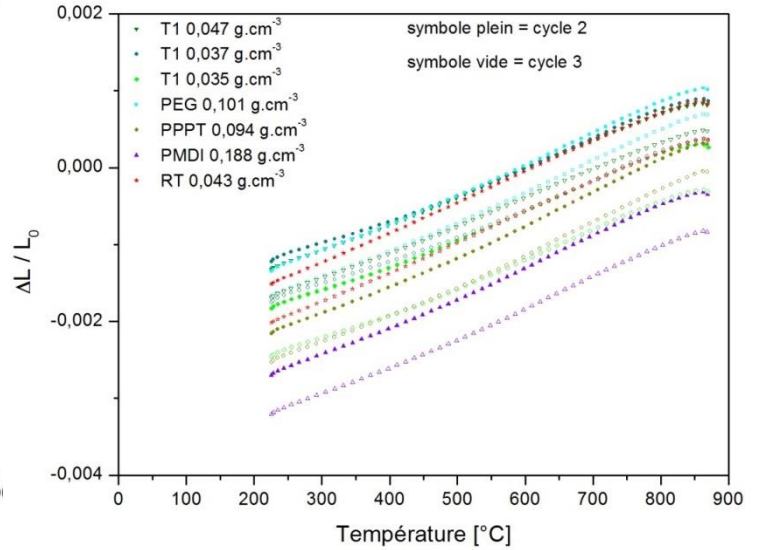


Figure 156 Déformation linéaire en fonction de la température pour différents types de mousses de carbone lors des cycles de chauffe n°2 et 3.

Pour vérifier l'irréversibilité de ces transformations, une mousse STD a été mesurée trois fois à une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , mais aucune isotherme ni refroidissement contrôlé n'ont été effectués. Entre chaque test, l'échantillon de mousse a été retiré de la machine et mesuré. Un comportement similaire à celui observé lors des autres tests a été obtenu. Ces courbes sont présentées en Figure 157 et ont été comparées à celles de la mousse carbonisée dans la STA. On peut noter que, bien que les cycles 2 et 3 soient identiques, les échantillons présentent toujours un retrait important commençant vers  $780 - 800^{\circ}\text{C}$ . Ce retrait est à imputer au programme de température différent de celui de la STA, et probablement au refroidissement non contrôlé. En effet, du fait de ce refroidissement non contrôlé, la température chute très rapidement de  $900^{\circ}\text{C}$  et il est probable que le carbone vitreux en soit affecté. Concernant l'importance de l'isotherme, un autre test a été réalisé sur une mousse PEG qui a été chauffée à  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$  puis laissée 3 h à cette température finale qui est constante et égale à  $866^{\circ}\text{C}$  sous l'échantillon (voir Figure 158). Après un maximum de dilatation à  $769^{\circ}\text{C}$ , l'échantillon se rétracte de plus en plus lentement pour un retrait final de 0.23% de la hauteur maximale atteinte à  $769^{\circ}\text{C}$  au bout des 3 h.

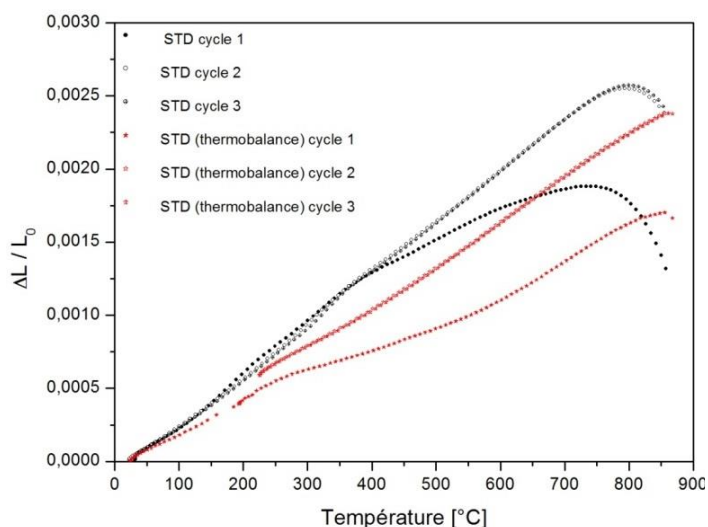


Figure 157 Déformation linéaire en fonction de la température d'une mousse de carbone STD au cours de trois essais successifs de dilatation. Ces courbes sont comparées à celles de la mousse STD carbonisée dans la STA dont la dilatation a été présentée en Figure 153 et Figure 154.

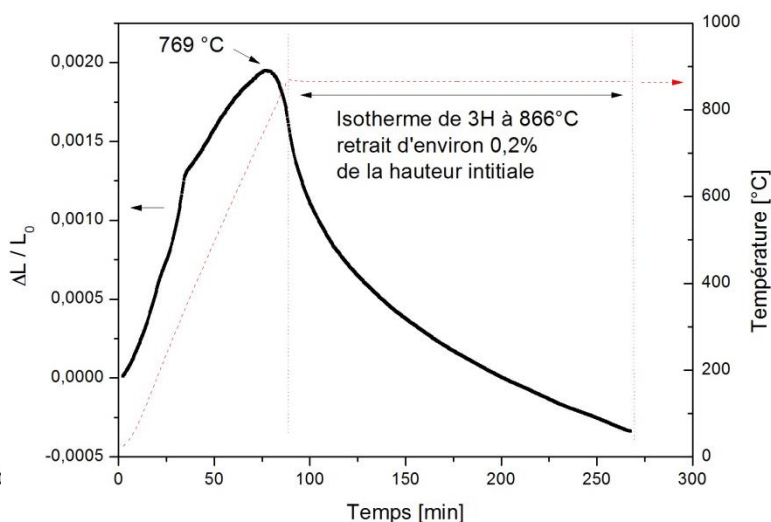


Figure 158 Déformation linéaire en fonction du temps et de la température d'une mousse de carbone STD laissée 3 h à 900°C.

Suite à toutes ces observations, on peut donc conclure que suivant les conditions de pyrolyse, les carbones vitreux étudiés ici peuvent ne pas être stables jusqu'à la plus haute température à laquelle ils ont été soumis. Les paramètres étudiés ici, et qui semblent alors influencer grandement ces phénomènes, sont la vitesse de refroidissement et la présence d'isothermes et leur durée à la température finale. Tous les carbones se rétractent de manière relativement prononcée lors du premier cycle puis de plus en plus faiblement lors des cycles suivants. Si aucune isotherme n'est effectuée à la température finale et si le refroidissement n'est pas contrôlé, alors l'échantillon se densifie toujours aux cycles suivants. L'influence du refroidissement reste à confirmer mais il a bien été prouvé que ces carbones déjà pyrolysés pendant 2 h à 900°C ne sont pas stables aux hautes températures. La température du four tubulaire où ont été carbonisés les échantillons organiques a été contrôlée égale à 886°C (à la place des 900°C programmés par le régulateur) à l'aide d'un thermocouple placé dans un porte-échantillon vide au sein du four. Ces phénomènes ne peuvent donc être imputés à un mauvais contrôle de la carbonisation. Il semble donc que la structure du carbone se densifie vers une structure thermodynamiquement plus compacte par un processus cinétiquement long, et ce à une température aussi élevée que 870°C. Il faut noter qu'un nombre non négligeable d'échantillons ont été carbonisés dans un autre four similaire mais deux fois plus petit (CTF de diamètre 75 mm de Carbolite) avec les mêmes conditions de chauffe. Mais comme la vitesse de refroidissement était contrôlée uniquement pour préserver le four de grand diamètre des chocs thermiques (refroidissement très rapide aux hautes températures et deux tubes céramique fissurés durant la thèse en dépit des précautions prises), il n'a pas été jugé nécessaire de faire de même dans ce four CTF (3 à 4°C min<sup>-1</sup> au lieu de 2°C min<sup>-1</sup>). D'ailleurs, la vitesse de refroidissement est mal contrôlée et dépend notamment de la taille du four et de la température extérieure (changeant grandement dans le laboratoire des fours, selon les jours de l'année). Il a ainsi été observé que les vitesses de refroidissement aux

hautes températures sont bien supérieures dans ces fours et notamment pour le four le plus grand. Finalement les chauffes de l'ensemble des échantillons sont *a priori* très similaires, contrairement aux refroidissements. Les différences observées ici pour la dilatation thermique et probablement aussi pour la capacité thermique peuvent alors être dues au fait que les échantillons possèdent des histoires thermiques différentes.

A notre connaissance, aucune information détaillée concernant des effets de cinétique de carbonisation en lien avec la microstructure du carbone vitreux n'existe dans la littérature, et aucune référence n'y est faite dans les travaux traitant de la dilatation thermique de matériaux carbonés [12,24-28,18]. Les données sur les effets des processus de carbonisation sur le carbone vitreux sont très limitées et ne font notamment référence qu'à la température maximale de carbonisation et de son lien avec l'évolution de la taille de ses domaines cohérents, souvent qualifiés de « cristallites » (voir par exemple [29]). Dans [24], il a été montré que le coefficient de dilatation moyen des carbones vitreux diminue avec la température de carbonisation maximale de 1000 à 1500°C. Ce phénomène a été expliqué par une réorganisation du carbone qui augmente l'ordre local en introduisant de plus fortes interactions ( $\pi$ - $\pi$ ) et produisant ainsi un matériau plus dense. Dans [25], il a aussi été observé une diminution du coefficient de dilatation du carbone pyrolytique avec l'augmentation de la température de 800 à 2500°C. La dilatation thermique, jusqu'à 2273 K, de mousses CFOAM graphitées à différentes températures a été trouvée linéaire jusqu'à une température de 50°C inférieure à la température de graphitisation [12].

Il est très probable que cette réorganisation des carbones varie d'un précurseur à un autre. Par exemple, la structure particulièrement désordonnée du carbone vitreux provient de la nature amorphe des polymères thermodurcissables utilisés pour leur production. Le degré de réticulation du polymère limitant les mouvements de la structure et donc sa réorganisation a sans doute une influence notable. Il avait en effet déjà été expliqué par Franklin [30] que la réticulation (*cross-linking*) résultante du carbone entre cristallites est en partie responsable de la non-graphitisation, l'absence d'orientation collective des plans carbonés jouant aussi un rôle important. Selon cette auteure, les différences de dilatation thermique entre les cristallites et le carbone réticulé, très rigide, seraient de plus à l'origine de fortes contraintes internes. Ainsi des liaisons C-C se brisent sous l'effet de ces contraintes et/ou de la décomposition thermique, les feuillettes de carbones brutalement libérés de ces contraintes sont brutalement comprimés par les zones amorphes qui les entourent, et une cristallisation locale se produit sous l'effet de la pression ainsi induite. Cette réorganisation soulage quelque peu les tensions internes des zones amorphes et le matériau se densifie [30].

Cependant, toutes les études précises de la structure du carbone vitreux se focalisent sur l'étude de l'évolution de la taille des domaines cohérents, appelés « cristallites », avec la température, mais l'hypothèse que la structure puisse aussi subir des changements avec la température sans que la taille des cristallites en soit notablement impactée n'a pas été développée. En effet, pour un carbone vitreux pyrolysé à basse température et ne présentant qu'une très faible taille de domaines cohérents, vraisemblablement tels ceux étudiés ici, on peut envisager que des changements à des températures inférieures à la température finale de carbonisation soient liés à une réorganisation vers une structure plus compacte du

matériau sans pour autant développer la taille des cristallites (l'énergie d'activation n'étant pas assez élevée aux températures considérées). Egami [31,32], qui a étudié les phénomènes de relaxation structurale de divers matériaux amorphes, cristallins et semi-cristallins, décrit ces relaxations en fonction de trois types d'organisation au niveau microscopique : l'ordre à courte distance de nature chimique, l'ordre à courte distance de nature topologique, et l'ordre à longue distance pour les structures cristallines. Le premier est directement lié à la nature des liaisons entre les atomes et le second à leur arrangement dans l'espace. Ces organisations sont cependant relativement liées entre elles, selon les matériaux. Le recuit de matériaux amorphes (seconde chauffe sous la température de transition vitreuse  $T_g$ ) provoque, à travers les relaxations des contraintes internes produites lors du refroidissement, des modifications de ces ordres et entraînent des effets réversibles ou non avec la température. Parmi les effets irréversibles se trouve notamment le retrait volumique qui, comme les autres propriétés présentant des changements irréversibles, est majoritairement lié au concept de volume libre. Brièvement, lors d'un refroidissement rapide, la structure n'a pas le temps de se réorganiser en refroidissant et reste figée dans un état d'instabilité thermodynamique (matériau métastable). Ainsi le matériau tend à se réorganiser vers une structure plus stable ou quasi-stable qui dépend de la température. Ce phénomène de relaxation semble similaire à ce que l'on observe pour le premier cycle de toutes les mousses analysées ici, à part celle qui a déjà subi un recuit dans la STA.

Il est alors probable que les changements observés ici soient liés à des phénomènes de relaxation spatiale sans cristallisation locale du matériau qui, elle, a déjà eu lieu à une température bien supérieure. Bien que de plus amples travaux soient nécessaires pour conclure quant à la nature des phénomènes mis en jeu, les comportements observés ici semblent similaires à ceux observés pour des vitrocéramiques [33-35], des verres métalliques et des métaux amorphes [31,36-38]. Il est intéressant de noter que les faibles retraits linéaires irréversibles observés ici, jusqu'à 0.2% à 900°C (voir Figure 158), sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour des relaxations structurales d'alliages amorphes Ni-P, approximativement entre 0.1 et 0.5% [39]. Les valeurs de ces retraits irréversibles ne sont cependant pas indiquées pour les autres travaux cités ici et ne peuvent donc pas être comparés. Le carbone étudié ici est appelé « vitreux » mais il n'est pas considéré comme un verre du fait notamment de sa faible cristallinité contrôlée à travers la température de carbonisation. Néanmoins les résultats trouvés ici sont étonnamment similaires à ce qui a pu être observé pour différents types de verres et vitrocéramiques. En effet, ces matériaux tels que les prothèses - ou porcelaines - dentaires combinent des céramiques cristallines dispersées dans une matrice de verre amorphe. Ils possèdent alors des propriétés relevant des deux phases. Il est connu que le verre est un matériau métastable qui est fortement influencé par son histoire thermique. Ces porcelaines [34,35], après être chauffées vers environ 1000°C, sont refroidies rapidement (trempe) et la structure n'a pas le temps de se réorganiser dans sa forme la plus dense. Il en résulte que la matrice vitreuse possède une densité plus faible du fait d'un volume excédentaire piégé. Quand la porcelaine est réchauffée lentement, elle se dilate normalement jusqu'à une température inférieure mais proche de la  $T_g$  où une relaxation structurale se produit, c'est-à-dire que le volume excédentaire se rétracte. Pour les matériaux vitreux, la dilatation dépend principalement de leur histoire thermique, et notamment de leur vitesse de refroidissement ou s'ils ont été



recuits [40,34,36]. Dorsch [41] a montré qu'une diminution de la vitesse de refroidissement de la porcelaine dentaire augmente le coefficient de dilatation. La mousse carbonisée dans la STA a été pyrolysée avec une vitesse de chauffe et refroidissement de  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , alors que les mousses carbonisées dans les fours l'ont été à  $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . On observe (voir Figure 157) clairement que le coefficient de dilatation de la mousse STD (STA) est inférieur aux autres. De plus, dans [35], il a été montré que l'augmentation des vitesses de chauffe et de refroidissement déplace la température de transition vitreuse vers les plus hautes températures. Ce point est difficilement vérifiable ici mais il est quand même notable sur la Figure 157 que les mousses STD dont le refroidissement n'a pas été contrôlé (donc plus rapide) présentent des retraits aux cycles 2 et 3 non présents sur les autres tests.

Une étude de la relaxation structurale d'une prothèse dentaire [34] a été étudiée en effectuant trois cycles de dilatation thermique jusqu'à la température de transition vitreuse. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un dilatomètre mécanique (possédant une vitesse de chauffe maximale de  $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) mais aussi avec un dilatomètre laser qui permet de mesurer la dilatation à une vitesse de  $600^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Ce dernier a été développé suite au constat que cette relaxation structurale qui intervient lors du premier cycle de chauffe biaise les résultats [35]. Les coefficients de dilatation thermiques du premier cycle, mesurés à l'aide d'un dilatomètre mécanique, sont plus faibles qu'aux cycles suivants. Et les résultats des cycles suivants sont relativement similaires entre eux. Une chauffe aussi rapide que  $600^{\circ}\text{C min}^{-1}$  permet alors d'éviter cette relaxation structurale et les coefficients de tous les cycles sont similaires et possèdent des valeurs comprises entre celles obtenues (moyenne des trois cycles) avec le dilatomètre mécanique. Bien que les coefficients de dilatation, de l'ordre de  $11$  à  $13 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ , soient largement supérieurs à ceux mesurés ici, les comportements observés semblent très similaires. Cette méthode serait alors un moyen simple et efficace pour pouvoir conclure sur la nature des phénomènes rencontrés ici.

Les verres métalliques [36], comme les vitrocéramiques, ont des structures métastables du fait du potentiel de la phase amorphe à cristalliser et à relaxer. Dans [36], les phénomènes de relaxation prenant place au sein des verres métalliques ont été étudiés par la mesure couplée de capacités et de dilatations thermiques. Il a été montré que les phénomènes de relaxation liés à la réduction de l'excès de volume libre peuvent être observés durant le test de dilatation au travers d'un retrait linéaire relativement faible. La cristallisation apparaît alors de manière plus prononcée à de plus hautes températures et son énergie d'activation peut être calculée. Un recuit sous cette température de cristallisation permet à la structure de se densifier vers une structure plus stable, d'enthalpie libre plus faible. Il a été montré que ces relaxations dépendent aussi fortement des contraintes exercées durant la relaxation. Si la contrainte est exercée en traction, son augmentation accélère la cinétique de relaxation. Dans [37], la relaxation structurale a été prédite avec succès à l'aide du modèle du volume libre à des températures inférieures et proches de la  $T_g$ . Il a été observé que l'amplitude et la cinétique de relaxation (retrait mesuré en fonction du temps) sur une isotherme diminue et augmente, respectivement, pour des températures se rapprochant de la  $T_g$ . Ainsi, à une température donnée proche de la  $T_g$ , la structure se rétracte rapidement jusqu'à se stabiliser à une densité correspondant à un quasi-équilibre dépendant de la température. Dans [36], le raccourcissement de la durée de recuit avec l'augmentation de la



température a été trouvé en accord avec la loi d'Arrhenius. De plus, il a été montré [37] que lorsqu'un second recuit est effectué à une température supérieure au premier, la structure se rétracte encore pour atteindre un autre quasi-équilibre. Ainsi le retrait observé sur l'isotherme de 3 h à la Figure 158 diminue progressivement et semble converger vers un quasi-équilibre. Ce dernier n'est cependant pas atteint au bout de 3 h, il aurait alors été intéressant d'effectuer un second recuit à une température supérieure mais il n'a pas été effectué ici faute de temps.

Suite à cette discussion concernant les grandes similarités de propriétés des carbones vitreux analysés ici avec les verres (silice, vitrocéramiques et verres métalliques), il est intéressant de revenir à une comparaison globale des coefficients de dilatation moyens obtenus durant les phases de chauffe. Ces derniers ont été déterminés selon la relation {III-III/B.4} pour l'ensemble des mousses entre environ 225 et 600°C. Cette plage de température a été sélectionnée pour d'une part pouvoir comparer les coefficients de tous les cycles sur un même domaine, et d'autre part pour limiter l'influence du retrait apparaissant approximativement après 650°C. L'ensemble des coefficients de dilatation moyens ont alors été rassemblés dans la Figure 159 en fonction de la densité des mousses. Les coefficients correspondant au premier cycle et aux suivants sont aisément distingués. Lors du premier cycle, les dilatations sont relativement dispersées du fait des histoires thermiques et donc des relaxations structurales différentes des échantillons. Les coefficients de dilatation augmentent largement suite au premier cycle, du fait de la relaxation des contraintes internes qui provoque un retrait de la structure en compétition avec la dilatation thermique naturelle du matériau lors de ce premier cycle. La dilatation mesurée au troisième cycle est toujours légèrement inférieure à celle du second cycle, ce qui indique que la structure n'est toujours pas complètement stabilisée à la température maximale. Le deuxième phénomène mis en évidence sur la Figure 159 est l'augmentation du coefficient de dilatation avec la densité des mousses lors des cycles 2 et 3. Comme expliqué en III/B.2.a., et d'après la similarité des résultats avec la dilatation d'un carbone vitreux non poreux (voir Figure 160), il est très peu probable que cette tendance soit une propriété intrinsèque des mousses. Il est par contre probable que malgré le fait que la force appliquée soit très faible (0.1 N), elle ait une influence non négligeable sur la dilatation. En effet, le poussoir et les échantillons sont de faibles dimensions et la force est exercée sur peu de brins en surface. La contrainte localisée sur les brins en contact peut alors être relativement élevée et créer une déformation opposée à la dilatation. A contrainte constante, cette déformation diminue avec l'augmentation du module de compression qui, pour les mousses, évolue avec la densité selon une loi de puissance (voir chp III-I/D.2.). Ainsi, il est probable que la contrainte appliquée limite la dilatation des mousses les moins denses, mais son effet devienne négligeable quand la densité augmente. Des mousses STD ont aussi été testées avec une force de 5 mN pour observer l'influence de la force. Suite au précédent constat, on aurait pu s'attendre à une augmentation de la dilatation avec la diminution de la force mais c'est l'inverse qui a été observé. Il se peut alors que la force ait un autre effet : la force appliquée pourrait accroître le retrait de la structure aux hautes températures lors du premier cycle (accélération de la cinétique de relaxation), ce qui augmenterait alors la dilatation lors de la seconde chauffe. Cette hypothèse est soutenue par le fait que les courbes de dilatation des cycles 2 et 3 de ces mousses testées avec une force de 5 mN présentent encore un retrait aux hautes

températures (courbes non représentées ici). Les travaux de Kuhnast [36] sur les verres métalliques montrent aussi que l'augmentation de la contrainte en traction accélère le processus de relaxation et donc la densification. Les deux phénomènes créés par la contrainte appliquée et expliqués précédemment sont de natures différentes : le premier lié à la densité des mousses est un biais expérimental (déformation induite non négligeable) et le second est lié aux phénomènes de relaxation qui peuvent apparaître en réponse à l'application d'un champ de contraintes (mécanique, électrique ou magnétique [40]).

Certaines mousses présentent des valeurs notablement différentes des autres. Tout d'abord les mousses PMDI et PPPT présentent des dilatations largement plus faibles que les autres, mais uniquement lors du premier cycle de chauffe. Cette différence semble indiquer que ces mousses ont des histoires thermiques différentes des autres et qu'elles ont par exemple été refroidies plus rapidement. Ces mousses étant les seules testées ici à combiner une forte densité et une grande perméabilité aux gaz (voir chp III-II/C.1.), il n'est donc pas incohérent de penser qu'elles aient pu refroidir plus rapidement que les autres. La mousse réticulée RT présente le coefficient de dilatation le plus élevé pour les cycles 2 et 3. Il est possible que cette différence soit liée à une distribution différente du champ de contraintes au sein de la structure du fait de la structure réticulée, mais il n'est pas possible d'aller plus loin avec si peu d'information. La dernière mousse présentant un comportement différent est celle carbonisée dans la STA. Pour celle-ci, il est évident que son histoire thermique est différente. Cette mousse a été déjà carbonisée sur plusieurs cycles, sa structure est donc déjà stabilisée et comme il a été décrit précédemment, elle ne présente pas de relaxation (hormis un très léger retrait à 900°C). Son coefficient de dilatation est plus bas que les autres probablement du fait de sa longue carbonisation et des vitesses élevées de chauffe et refroidissement (20°C min<sup>-1</sup>). Il faut cependant noter que malgré la longue carbonisation qui a été effectuée précisément à 900°C (température échantillon) donc au-dessus de la température du test de dilatation, la structure de la mousse s'est réorganisée au premier cycle comme l'en atteste l'augmentation importante du coefficient de dilatation entre le premier et le second cycle. Les valeurs des cycles 2 et 3 sont identiques. Ce changement de dilatation semble être dû aux vitesses de chauffe et refroidissement qui sont deux fois inférieures durant la mesure comparées à celles utilisées durant la carbonisation. De nombreuses explications différentes ont été recherchées et mûrement réfléchies pour expliquer tous ces phénomènes. Celles présentées ici font le parallèle avec les propriétés des verres comme jamais il ne l'a été rapporté pour du carbone, et cette similitude est la seule explication trouvée permettant d'expliquer de manière cohérente tous ces phénomènes. Néanmoins de nombreux tests restent à répéter et éclaircir comme l'effet de la force de contact, de la vitesse de refroidissement, et de la réversibilité des propriétés.

Pour clore l'analyse de ces résultats de dilatation thermique, les dilatations en fonction de la température au cours du premier cycle et des suivants peuvent être considérées, pour l'ensemble des mousses, comme approximativement égales aux courbes présentées à la Figure 160. Pour le premier cycle, la courbe de la mousse STD de densité 0.051 g cm<sup>-3</sup> a été considérée comme bien représentative du comportement moyen perçu lors de cette première chauffe. Pour les cycles suivants (nommés « cycle 2 » dans la Figure 160), le coefficient de dilatation moyen a été calculé comme la moyenne de l'ensemble des valeurs

trouvées pour les cycles 2 et 3, puis approximé comme constant sur toute la plage de température. Il faut noter que les courbes de la Figure 160 sont identiques jusqu'à une température comprise entre 300 et 350°C. Le coefficient moyen calculé,  $3,53 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , est très proche des valeurs que l'on peut trouver pour d'autres carbones vitreux pyrolysés à des températures similaires aux nôtres :  $3,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  pour le Sigradur K de HTW, carbonisé à 1000°C [42], et  $3,49 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , voir les valeurs de [43] en Figure 160. Les mousses CVR ERG [44], carbonisées à des températures plus élevées, présentent un coefficient de dilatation moyen de  $3,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . La grande similarité de ces valeurs pour le carbone vitreux « non poreux » avec celles des mousses permet de finalement confirmer qu'il n'y a pas d'influence de la structure : la dilatation thermique des mousses ouvertes est la même que celle du solide seul. Les valeurs moyennes présentées en Figure 160 seront alors utilisées pour toutes les mousses pour prendre en compte les variations dimensionnelles occasionnées au cours des mesures de diffusivité thermique en fonction de la température. Les variations de densités dues à la température (nécessaires pour le calcul de la conductivité thermique) sont cependant très faibles comparées à l'erreur sur les mesures de densité, et elles seront donc négligées.

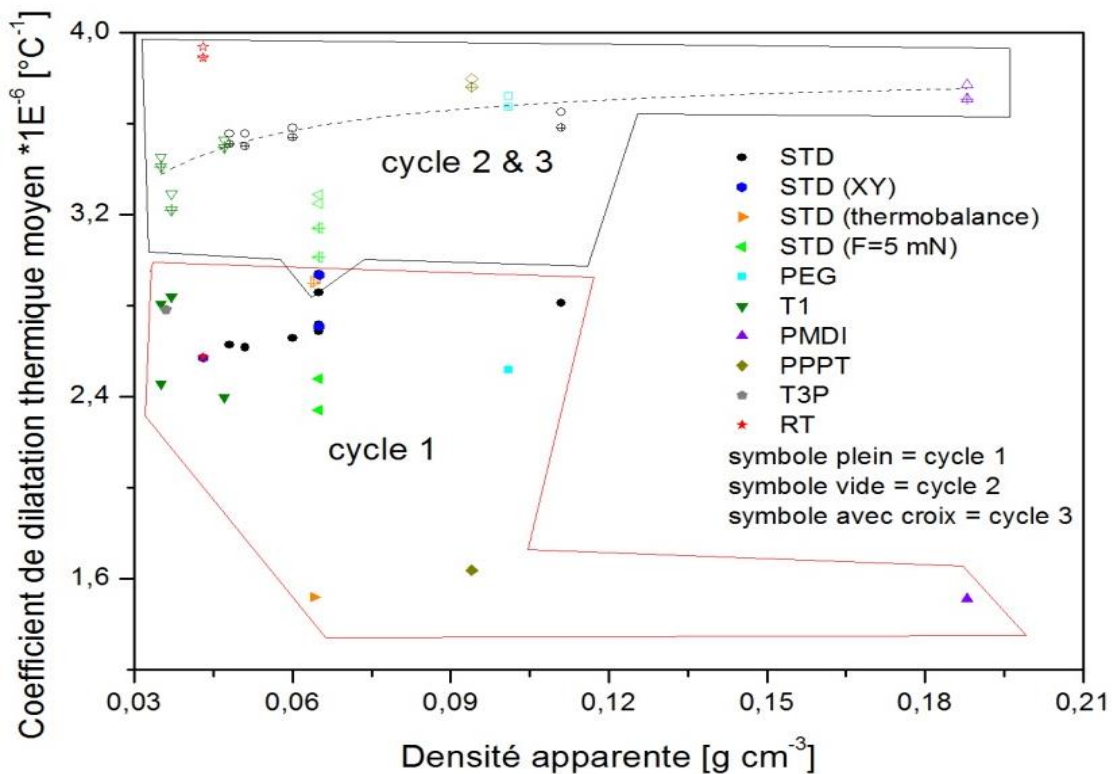


Figure 159 Comparaison des coefficients de dilatation linéaires moyens de différents types de mousses de carbone déterminés sur les 3 cycles de chauffe en fonction de la densité apparente.

Ces différences observées pour la dilatation thermique peuvent expliquer la variabilité des capacités thermiques mesurées aux hautes températures. En effet, ces deux paramètres sont généralement utilisés ensemble pour mettre en évidence des transitions de second ordre apparaissant sous la  $T_g$  des matériaux vitreux [36]. Cette relaxation structurale apparaissant pour des températures approximativement supérieures à 650°C peut être vue comme la dissipation d'un excès d'énergie au sein de la structure, par conséquent l'enthalpie

et donc le  $C_p$ , diminuent. Ainsi le fait que les  $C_p$  mesurés convergent aux hautes températures vers des valeurs inférieures à celle prédite par Dulong et Petit peut être considéré comme un biais expérimental dû à la densification du carbone.

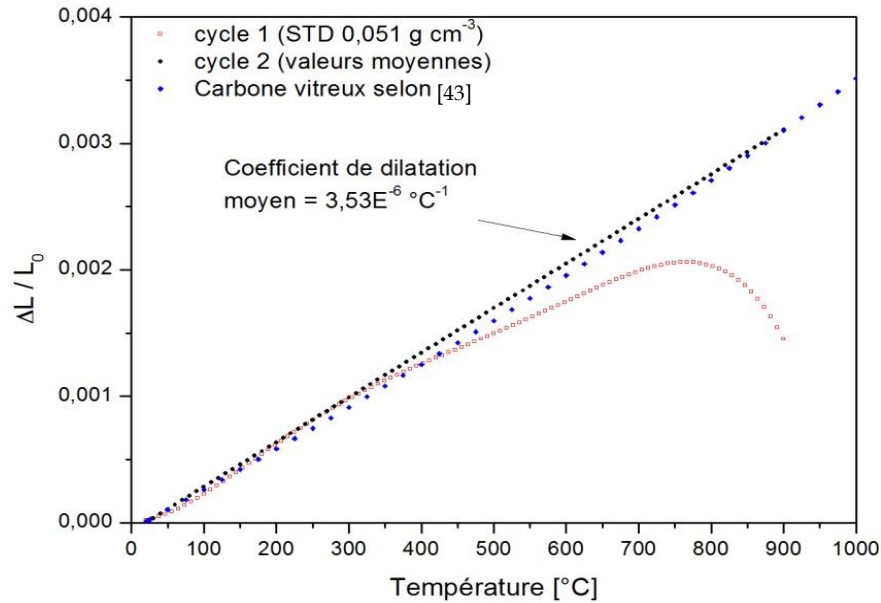


Figure 160 Courbes de déformation linéaire en fonction de la température, représentatives du comportement moyen des mousses de carbone lors du premier cycle de chauffe et des suivants. Comparaison avec les valeurs d'un carbone vitreux non poreux.

### III/C. Propriétés thermiques des mousses

Suite à la précédente analyse de l'évolution des propriétés du carbone vitreux avec la température, il est maintenant question des transferts de chaleur au sein des mousses correspondantes. Ces transferts de chaleur ont été quantifiés par des mesures de diffusivité et de conductivité thermique à partir de deux méthodes. La méthode Hot Disk permet de mesurer directement la conductivité thermique, et a été utilisée ici uniquement en conditions ambiantes. La méthode flash face arrière permet de mesurer la diffusivité thermique. La conductivité est alors calculée à partir de cette diffusivité, de la capacité thermique et de la densité déterminées précédemment. Cette deuxième méthode est plus complexe à mettre en œuvre mais permet une bien plus large gamme de conditions opératoires (nature de l'atmosphère, pression, température).

#### III/C.1. Méthodologie

##### III/C.1.a. Hot Disk

La méthode Hot Disk (Hot Disk TPS 2500, Thermoconcept) est basée sur l'utilisation d'une sonde plane pour mesurer la conductivité thermique (voir Figure 161). Cette sonde est constituée d'une double spirale de nickel prise en sandwich dans du Kapton®, et est utilisée à la fois comme source de chaleur et comme senseur de température. C'est une méthode non stationnaire où une puissance constante est appliquée pendant un temps assez bref à la

sonde placée entre deux échantillons identiques. L'élévation de température correspondante est mesurée en fonction du temps par cette même sonde à l'aide d'un pont de Wheatstone.

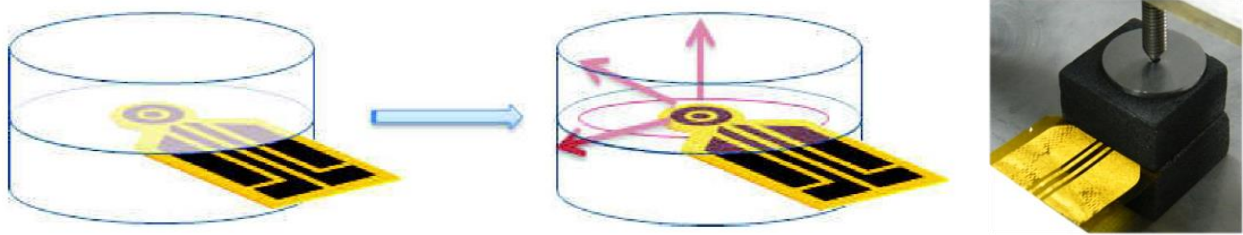


Figure 161 Principe de fonctionnement [45] et photo de la méthode Hot Disk.

Cette méthode présente divers avantages. Tout d'abord la préparation des échantillons est aisée. Les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les tests mécaniques en compression, de dimensions approximatives  $30 \times 30 \times 15$  mm, ont été testés (68 échantillons). Les deux échantillons de part et d'autre de la sonde doivent être de densité identique. Une large gamme de matériaux et de conductivités thermiques sont mesurables avec ce système, notamment par la possibilité de changer le rayon de la sonde. Une sonde de rayon 6.403 mm a été sélectionnée comme un bon compromis entre la précision de mesure (contrôlée notamment à travers le temps caractéristique, voir par exemple [2]) et l'homogénéité du milieu (i.e., étant de dimensions très supérieures à la taille des cellules). Il a été vérifié à l'aide de la profondeur de pénétration, caractérisant la distance maximale atteinte par le flux de chaleur lors du test, que les dimensions des échantillons sont suffisantes pour pouvoir considérer le milieu comme infini. Les temps de mesures sont assez brefs (quelques minutes), mais un délai minimum de 20 min a été respecté entre chaque mesure pour procéder à un bon refroidissement du système et éviter toute dérive de température ultérieure. Il est connu que la force appliquée pour assurer une bonne cohésion du système échantillon/sonde/échantillon a un rôle important sur le transfert de chaleur et notamment sur les résistances de contact [2]. Cette force n'a pu être réellement contrôlée mais l'effort a été appliqué autant que possible de manière similaire et répétable pour tous les essais.

Les valeurs de conductivité ont été directement calculées à l'aide du logiciel Hot Disk 6.1. Bien que le Hot Disk compense différents biais dus au système, les résultats sont cependant influencés par son inertie intrinsèque. Il est alors nécessaire de supprimer les premiers points des tests (au moins 20 sur typiquement 200) du fait de dérives liées à la capacité thermique de la sonde. Les derniers points peuvent aussi être ajustés si la durée du test est longue. Cette démarche d'ajustement empirique des résultats permet d'obtenir des résultats cohérents et relativement répétables. Des valeurs ont cependant été recalculées à l'aide de la méthode développée par Jannot et Acem [46], permettant de prendre en compte les résistances de contact et l'inertie du système. Elle utilise alors tous les points expérimentaux. Pour les échantillons testés, les résultats ont été trouvés similaires avec les deux méthodes. Cette dernière méthode présente cependant l'avantage d'éviter les erreurs dues au choix des points expérimentaux effectué par l'opérateur.



### III/C.1.b. Laser Flash

La méthode Flash face arrière est une méthode transitoire sans contact utilisée pour mesurer la diffusivité thermique. Elle a été inventée en 1961 par Parker et al. [47]. Elle consiste en l'échauffement d'une face d'un échantillon plan-parallèle par une brève impulsion provenant d'une lampe flash ou d'un laser. Un détecteur infrarouge mesure la variation de température sur la face opposée en fonction du temps (voir Figure 162). Les mesures de diffusivité ont été effectuées ici à l'aide d'un laser flash LFA 457 de Netzsch. La conductivité thermique peut alors être calculée à l'aide de la relation {I-II/C.1} :  $\lambda = a \rho C_p$ .

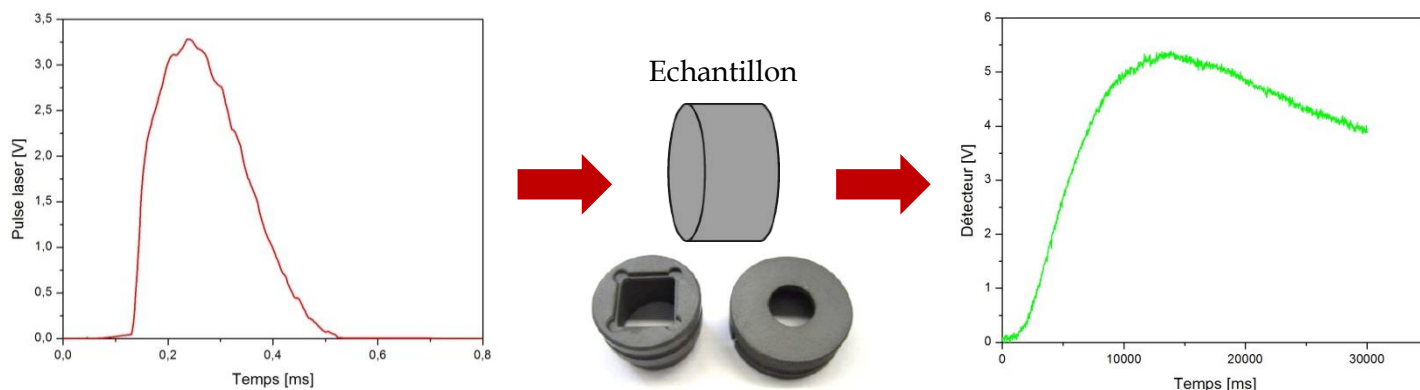


Figure 162 Schéma de principe du fonctionnement du laser flash face arrière. A gauche, impulsion laser (en [V]), et à droite, signal du détecteur infrarouge (en [V]) correspondant à l'élévation de température sur la face opposée en fonction du temps. Au centre, photo du porte échantillon carré et de sa protection antiradiation.

La mesure peut être effectuée à différentes températures choisies en mettant l'échantillon en conditions isothermes où plusieurs « tirs » de laser sont généralement effectués. Divers paramètres (amplification du signal du détecteur, durée du tir) sont automatiquement optimisés d'un tir sur l'autre par le logiciel. L'augmentation de température de l'échantillon est généralement faible, entre 0,5 et 2°C, et permet d'effectuer des tirs sur un intervalle de temps relativement court. Ici, chaque diffusivité mesurée a été moyennée sur 3 à 5 tirs avec au minimum 4 min entre chaque.

Les échantillons sont traditionnellement sous la forme de cylindres de faible épaisseur mais, pour faciliter leurs préparations, des échantillons carrés ont été préférés. L'épaisseur comprise entre 2 et 6 mm pour les matériaux isolants est le principal facteur limitant (voir plus loin). Ainsi les échantillons étaient de surface 10 × 10 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur 4,5 à 5 mm. Le choix de cette épaisseur sera détaillé à la fin de cette sous-partie. Outre leur découpe et la mesure précise de leurs dimensions, la préparation des échantillons est une étape primordiale ayant un impact important sur les résultats. Tout d'abord, l'épaisseur est un paramètre clé qui se doit d'être mesuré précisément. Les surfaces doivent aussi être parfaitement planes et lisses. Les mousses, du fait de leur porosité et de leurs tailles de cellules importantes, ont des surfaces qui ne sont pas planes et le laser les pénètre à différentes profondeurs selon la taille de cellules et de fenêtres. De plus, ces matériaux sont semi-transparents et une partie de l'impulsion laser peut être directement transmise sans être absorbée. Ainsi, ces mousses ont-elles dû subir un traitement particulier pour obtenir des faces lisses, parallèles et opaques. Comme ces mousses vont être analysées à haute température, il a été choisi de recouvrir les faces avec de la pâte de carbure de silicium (SiC)



(Pyro-paint 634-SiC de Polytec) pour obtenir une surface lisse. Cette pâte ne doit cependant pas rentrer de manière trop importante au sein des cellules, et seulement une fine couche d'épaisseur homogène et la plus reproductible possible d'une mousse à l'autre doit être déposée. Diverses techniques de dépôt ont été testées, mais celle qui a été choisie comme la plus adaptée consiste à étaler une fine couche de pâte de SiC, dont on peut adapter l'épaisseur et l'homogénéité, sur une surface en Téflon. En attendant quelques minutes que le solvant s'évapore, la viscosité augmente pour laisser place à une pâte plus dense sur laquelle l'échantillon peut être posé. La pâte de SiC présente autour de l'échantillon est enlevée, puis ce dernier est laissé à sécher quelques heures à température ambiante puis pendant 2h à 95°C. Suite à ce séchage la pâte de SiC s'est entièrement durcie et la mousse couverte de SiC se décolle toute seule du support en Téflon, laissant apparaître une surface complètement lisse. Le procédé est répété pour l'autre face, puis la polymérisation du SiC est terminée à 430°C pendant 1 h dans un four tubulaire sous azote (4°C min<sup>-1</sup> en chauffe et sans contrôle du refroidissement). Pour finir, une fine couche de graphite en spray (GRAPHIT 33, Kontakt Chemie) a été appliquée sur les deux faces pour améliorer l'absorption sur la face avant et l'émissivité sur la face arrière.

A partir de la variation de température en fonction du temps, la diffusivité thermique peut être déterminée par méthode inverse en utilisant divers modèles théoriques. Ainsi un modèle est ajusté par régression non-linéaire à un ensemble de points représentant la montée et redescende en température. Ce modèle est donc primordial pour la détermination de la diffusivité. Le logiciel de Netzsch permet d'effectuer une comparaison de différents modèles pour chaque tir et intègre la plupart des corrections que l'on peut trouver dans la littérature (notamment les pertes de chaleurs faciales, radiales, et l'influence de la durée de l'impulsion). La version améliorée du modèle de Cape-Lehman [48] est ainsi adaptée pour un grand nombre de matériaux. Le modèle de Mehling et al. [49] permet quant à lui de prendre en compte l'effet des rayonnements, qui peuvent produire une augmentation quasi-instantanée de la température sur la face opposée de l'échantillon (pic de température à des temps très courts).

Un modèle multicouche peut aussi être pris en compte. Ce modèle a été testé pour une mousse STD de densité 0.065 g cm<sup>-3</sup> en considérant une couche de SiC pur sur chaque face, mais aucune différence significative n'a été observée sur les résultats. De plus, Netzsch indique que pour que l'utilisation de ce modèle soit pertinente, il faut que les résistances thermiques de chaque couche soit supérieure à 20% de la résistance totale. Or si l'on considère 4 mm de mousse et 1 mm de SiC, la résistance due au SiC est environ 0.5% de la résistance totale (en approximant  $a_{mousse} = 0.8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $a_{SiC} = 37.5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  d'après [50]). On s'attend par ailleurs à ce que les couches de SiC aient un impact modeste sur la conductivité totale de l'échantillon, celle-ci étant mesurée dans le sens de l'épaisseur et les couches de SiC étant fines (approximativement 0.5 mm), mais une étude plus approfondie aurait été nécessaire pour conclure plus précisément quant à leur effet. Ainsi, comme cela a été effectué dans [50], une mousse pourrait être entièrement imprégnée de SiC puis mesurée pour connaître la conductivité du composite SiC + mousse. Une fois ces propriétés déterminées, il resterait à déterminer précisément l'épaisseur de ces couches. Ce modèle et ses paramètres doivent être utilisés avant l'essai et le logiciel impose qu'ils ne peuvent être modifiés par la

suite ; les épaisseurs de mousses et mousse + SiC doivent donc être mesurées avant le test. Suite à la complexité d'une telle approche, et surtout en raison du risque d'imprécisions de mesure pouvant biaiser les résultats, un modèle monocouche a été utilisé en considérant l'épaisseur totale mousse + SiC.

D'autres modèles plus complexes existent, notamment ceux récemment développés pour les matériaux semi-transparents (voir notamment [51,52] et la partie chp I-II/C.3.). Ces modèles prennent en compte un couplage conducto-radiatif fort qui intervient dans ce type de matériau et qui n'est pas décrit par le modèle de Mehling et al. Ces modèles n'ont cependant pas pu être utilisés durant cette thèse et l'ensemble des résultats ont été analysés selon le modèle amélioré de Cape-Lehman [48] qui procure généralement de bons ajustements. Pour les mousses les moins denses et celles présentant de grandes tailles de cellules, le modèle de Cape-Lehman n'est cependant plus vraiment adapté. En effet, on observe une augmentation plus rapide de la température aux premiers instants qui est typique de transferts radiatifs non pris en compte dans le modèle de Cape-Lehman (voir Figure 163). Le modèle radiatif de Mehling et al. n'est pas non plus adapté car il n'y a pas de pic radiatif (dans la Figure 163, le signal non nul à  $t = 0$  correspond à une dérive de la ligne de base). Même pour les mousses réticulées qui possèdent les plus grandes cellules et qui présentent de légers pics radiatifs aux tous premiers instants, le modèle radiatif surestime largement ces pics. Ainsi les valeurs de diffusivité sont sous-estimées avec le modèle radiatif et surestimées avec celui de Cape-Lehman. Une différence allant jusqu'à  $0.1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  peut typiquement être observée entre ces deux modèles. Comme la majorité des mousses sont mieux décrites par le modèle de Cape-Lehman que par celui de Mehling et al., il a été décidé de l'appliquer à l'ensemble des mousses étudiées. Par conséquent, les diffusivités de certaines mousses (faibles densités et/ou grandes tailles de cellules) mesurées dans une atmosphère donnée seront légèrement surestimées. Dans le vide où il n'y a plus de conduction gazeuse et où l'influence du rayonnement est donc plus importante, l'ensemble des valeurs seront surestimées.

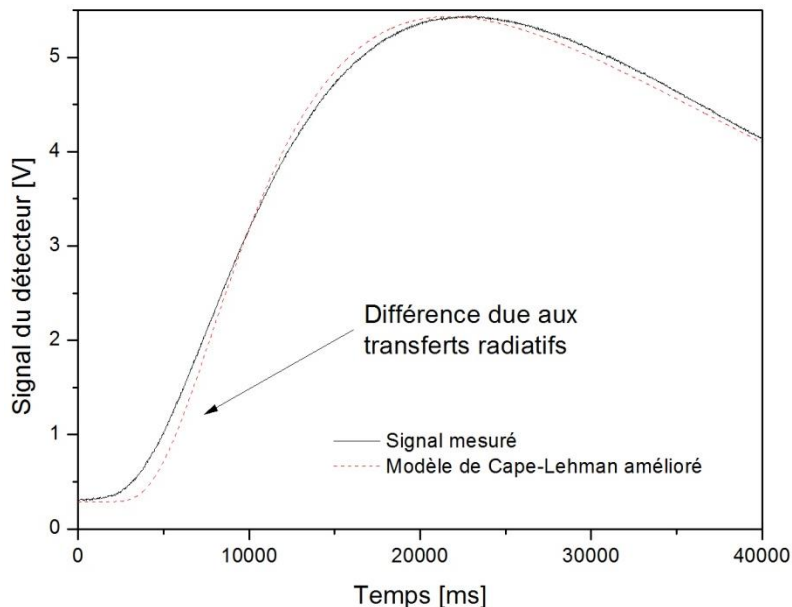


Figure 163 Signal du détecteur correspondant à l'augmentation de température sur la face arrière de l'échantillon en fonction du temps. Le modèle de Cape-Lehman amélioré a été ajusté à ces données. L'échantillon correspond à la mousse de carbone TW sous vide à température ambiante.

Suite à l'observation de l'importance des rayonnements au sein de ces mousses et d'après les travaux de [6], on peut s'attendre à ce que l'épaisseur des échantillons influence grandement les mesures de diffusivité. Ainsi, des échantillons d'une mousse STD de densité  $0.065 \text{ g cm}^{-3}$  et d'épaisseurs variant entre approximativement 2 et 5.5 mm ont été mesurés au laser flash. L'épaisseur n'a pu être augmentée davantage du fait de la taille limitée de la protection recouvrant l'échantillon (revoir Figure 162) et qui sert à éviter les interférences sur les bords. De plus, une augmentation de l'épaisseur nécessite celle de la puissance et de la durée des impulsions laser, et donc induit un risque de dégradation de l'échantillon si l'énergie délivrée est trop élevée. Les diffusivités et conductivités thermiques calculées avec un  $C_p$  de  $0.7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  sont exposées en Figure 164. On peut observer que la diffusivité augmente fortement, de  $0.42$  à  $0.76 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , quand l'épaisseur passe de 2 à 4 mm. Entre 4 et 5.5 mm, les diffusivités présentent une variabilité d'environ  $0.06 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ , soit  $\pm 10\%$ , mais elles ne semblent pas varier avec l'épaisseur. Ainsi, on peut considérer que l'épaisseur minimale pour cette mousse est de 4 mm. D'après [6], l'influence de l'épaisseur est liée à la taille de cellule qui conditionne le libre parcours moyen du rayonnement. Ces auteurs ont montré par simulation que, pour des mousses de carbone réticulées, un photon est arrêté en moins de dix cellules et que cinq cellules sont suffisantes pour homogénéiser le comportement thermique du milieu. Ils concluent aussi, en prenant en compte le libre parcours moyen au sein de la mousse et les effets de bords que, pour une mousse de 20 PPI, une épaisseur de 50 mm est nécessaire. Ces dimensions ne peuvent en aucun cas être atteintes ici, mais il semble pourtant bien, d'après la Figure 164, que 10 cellules soient suffisantes pour obtenir une valeur correcte (taille de cellule moyenne de  $386 \mu\text{m}$  pour la mousse STD étudiée ici). Cette différence peut être expliquée par le plus petit diamètre de cellules, avec parois, et par la densité plus élevée de la mousse STD (comparé aux mousses réticulées), permettant de limiter la propagation du rayonnement et limitant donc le libre parcours moyen des photons.

La diffusivité de cette mousse STD est alors d'environ  $0.77 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  pour une conductivité de  $0.035 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Comparée aux valeurs de la littérature, la conductivité est assez faible mais la diffusivité semble très vraisemblable. Concernant les mousses de carbone réticulées, des diffusivités de  $0.65 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (100 PPI,  $\Phi = 85\%$  [52]) et  $0.89 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $D = 254 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 0.038 \text{ g cm}^{-3}$  [50]) ont en effet été rapportées. Dans [6], une conductivité d'approximativement  $0.045 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a été trouvée (20 PPI,  $\rho = 0.037 \text{ g cm}^{-3}$ ). Dans [5], une conductivité d'environ  $0.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a été trouvée à  $200^\circ\text{C}$  pour une mousse de carbone cellulaire dérivée de résine phénolique ( $D = 134 \mu\text{m}$ ,  $\rho = 0.054 \text{ g cm}^{-3}$ ). Dans [53], des conductivités égales à  $0.068$  et  $0.062 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ont été déterminées pour des mousses de carbone dérivées de tannin de type standard de densités respectives  $0.07$  et  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ . Les diffusivités trouvées semblent donc relativement cohérentes contrairement aux conductivités qui semblent faibles, peut être du fait d'une sous-estimation de la capacité thermique à température ambiante. Celle-ci devrait être mesurée précisément à température ambiante mais cela n'a pu être réalisé dans cette thèse. Il se pourrait aussi que la diffusivité soit tout de même sous-estimée du fait de la faible taille des échantillons et de l'influence du rayonnement, comme expliqué dans [6].

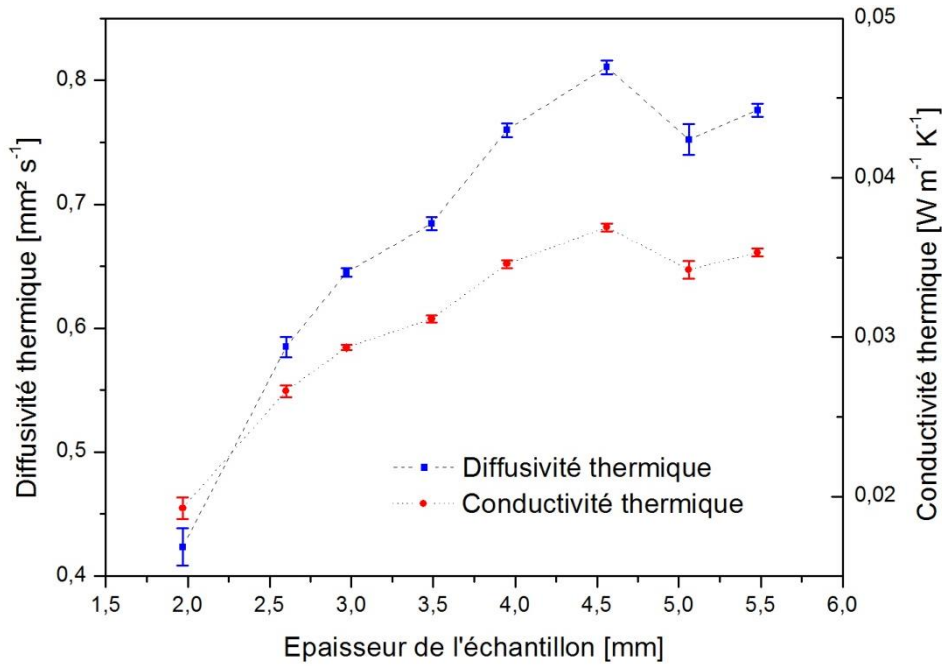


Figure 164 Influence de l'épaisseur d'une mousse de carbone STD ( $D = 386\mu\text{m}$ ,  $d = 0.065 \text{ g cm}^{-3}$ ) sur la diffusivité et la conductivité thermique.

### III/C.2. Propriétés thermiques à température ambiante

#### III/C.2.a. Conductivité thermique dans l'air

Comme expliqué précédemment, deux types de mesures ont été effectués en conditions ambiantes à l'aide du Hot Disk et du laser flash. 68 échantillons ont été testés au Hot Disk (avant d'être analysés en compression). Seuls 12 échantillons ont pu être testés au laser flash du fait de la longue préparation qu'ils demandent. Pour le laser flash, la conductivité thermique a été déterminée à partir de la diffusivité thermique, de la densité et de la capacité thermique égale à  $0.7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . L'ensemble des données mesurées est représenté en Figure 165.

On peut tout d'abord noter que les valeurs déterminées au laser flash sont environ deux fois plus faibles que celles mesurées au Hot Disk, l'échelle semi-log de la Figure 165 exacerbant ces différences. Les valeurs provenant du Hot Disk, comprises entre  $0.041$  et  $0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour des densités respectives de  $0.029$  et  $0.264 \text{ g cm}^{-3}$ , semblent cohérentes avec celles trouvées dans des travaux précédents pour des mousses de carbone dérivées de tannin à l'aide de différentes méthodes : approximativement  $0.046$  à  $0.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour des densités respectives de  $0.042$  à  $0.16 \text{ g cm}^{-3}$  [54,55] ainsi que  $0.062$  et  $0.068 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour des densités de  $0.05$  et  $0.07 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivement [53]. Les valeurs déterminées au laser flash semblent alors bien largement sous-estimées. Cette sous-estimation est évidente si l'on compare ces valeurs à la conductivité de l'air à  $22^\circ\text{C}$  qui est de  $0.026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Certaines valeurs comme celles des mousses réticulées TRF en sont inférieures, ce qui est incohérent pour ce type de matériau mesuré dans l'air. La sous-estimation des valeurs peut provenir des effets discutés dans la partie précédente, liés entre autres aux faibles dimensions des échantillons, à la présence de la pâte de SiC, et peut-être à une sous-estimation de la capacité

thermique. Ainsi, davantage de travaux sont encore nécessaires pour pouvoir mesurer correctement ces mousses dans la gamme de température souhaitée. Il est notable cependant que malgré cette sous-estimation, les tendances observées sont similaires d'une méthode à l'autre. On distingue alors deux tendances distinctes d'un côté pour les mousses réticulées et à fines parois (T1, T3P et TW), et de l'autre côté pour les autres mousses cellulaires (appelées de type « STD » dans la partie mécanique). Cette différence est probablement due aux phénomènes radiatifs plus importants lorsqu'il n'y a pas de parois cellulaires ou lorsque celles-ci sont très fines. Les valeurs obtenues à partir du laser flash seront plus amplement discutées dans les parties suivantes et comparées qualitativement avec des tests effectués sous diverses conditions.

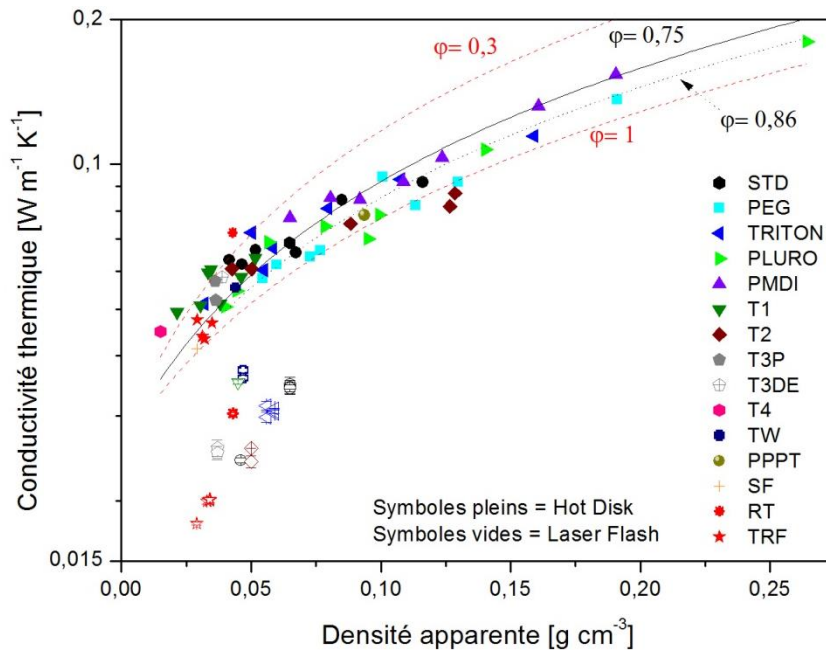


Figure 165 Ensemble des conductivités thermiques mesurées dans l'air par Hot Disk (symboles pleins) et par laser flash (symboles vides) en fonction de la densité apparente des mousses. Le modèle de Glicksman sans rayonnement a été ajusté à l'ensemble des mousses cellulaires (trait plein,  $\varphi=0.75$ ), et aux mousses de type PLURO (pointillés noirs,  $\varphi=0.86$ ). Ce modèle a aussi été tracé pour  $\varphi=0.3$  et 1 (tirets rouges) pour mieux appréhender son évolution avec  $\varphi$ .

Le modèle de Glicksman exposé au chp I-II/C.2 a été choisi pour étudier plus en détail les conductivités thermiques mesurées par Hot Disk. Comme le rayonnement est faible à température ambiante, sa contribution à la conductivité a été négligée pour pouvoir ajuster ce modèle en fonction de la densité et de la fraction  $\varphi$  de solide contenu uniquement dans les brins sur la Figure 165. Le modèle utilisé correspond donc à la somme des relations {I-II/C.7} et {I-II/C.10}. La conductivité de l'air à 22°C a été considérée égale à 0.026 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (calculée d'après [56]). La détermination de la conductivité du solide constituant la matrice n'est pas une chose aisée et différentes valeurs ont été trouvées pour du carbone vitreux dans la littérature dont notamment 3.4 [50], 3.5 [57], 3.8 [58] et 4.6 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (Sigradur K de la compagnie HTW, carbonisé à 1000 °C et mesuré à 30°C [42]). Elle a été choisie ici égale à 3.4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> car il est probable que les carbones de notre étude possèdent des conductivités parmi les plus basses du fait de la relativement faible température de carbonisation et de la



teneur non négligeable en défauts des structures (notamment hétéroatomes) pouvant limiter la propagation des phonons. Le rapport  $a/b$  a été considéré comme égal à l'indice de sphéricité déterminé en microtomographie aux RX. Et comme la majorité des mousses possèdent un indice de sphéricité compris entre 0.8 et 0.9, il a été choisi égal à 0.85 pour ce modèle. Ainsi, l'ajustement de ce modèle se résume ici à déterminer le paramètre  $\varphi$ .

Si l'on considère le cas des mousses réticulées ( $\varphi = 1$ ), la courbe correspondant au modèle de Glicksman représente la limite basse de l'ensemble des valeurs trouvées. On remarque que les conductivités des mousses réticulées sont supérieures à cette courbe, ce qui confirme l'influence du rayonnement. Une courbe représentant la limite haute des conductivités des mousses de faible densité ( $\rho \leq 0.05 \text{ g cm}^{-3}$ ) a été arbitrairement tracée en considérant  $\varphi = 0.3$ . Ce dernier ajustement n'a pas de sens physique, mais permet de visualiser l'évolution des conductivités en fonction de la fraction de solide dans les brins, ainsi que les limites du modèle. L'ensemble des valeurs correspondant aux mousses cellulaires ont été ajustées en recalculant toutes les valeurs sous la forme logarithmique pour limiter la prédominance des valeurs aux hautes densités (de manière similaire au chp III-I/C). Le meilleur ajustement a alors conduit à une fraction de solide  $\varphi$  égale à 0.75. Cette valeur moyenne est plus faible que ce qui a été déterminé lors de l'analyse mécanique (0.85, 0.98 et 0.99 voir chp III-I/D.2.), mais compte tenu de la méthode radicalement différente pour l'obtenir, et des approximations faites (en particulier la contribution du rayonnement, qui augmente notamment la conductivité des mousses de faible densité, n'a pas été prise en compte), elle reste bien du même ordre de grandeur. Les valeurs aux hautes densités ( $\rho > 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ ) sont cependant pour la plupart surestimées par cet ajustement avec  $\varphi = 0.75$  (voir Figure 165). Un second ajustement a alors été réalisé en considérant uniquement les mousses de type PLURO qui semblent peu affectées par le rayonnement et dont le plus grand domaine de densités a été étudié. La fraction de solide  $\varphi$  a alors été déterminée égale à 0.86, valeur très similaire à celle de 0.85 trouvée par analyse des résultats de mécanique. Cet ajustement représente alors bien les conductivités des mousses de densités comprises entre 0.1 et 0.27  $\text{g cm}^{-3}$ . Pour de plus faibles densités, des divergences apparaissent du fait du rayonnement plus important dû notamment aux fines parois cellulaires. Les mousses possédant des grandes cellules présentent aussi des divergences notables dues au rayonnement.

Pour étudier plus précisément l'influence du rayonnement, le modèle de Glicksman représenté par la relation {I-II/C.15} a été utilisé pour calculer la conductivité à partir de la densité et de la taille de cellule moyenne de chaque mousse. Dans les précédents ajustements, seuls les phénomènes de conduction à travers le gaz et le solide étaient pris en compte. La contribution due au rayonnement est ici ajoutée sous la forme de l'approximation de Rosseland (voir {I-II/C.12}), où le coefficient d'extinction effectif de la mousse est calculé à partir de la relation analytique de Glicksman (voir {I-II/C.14}). Cette dernière relation n'a cependant pas pu être utilisée sous sa forme complète car le coefficient d'extinction du carbone vitreux constitutif n'est pas connu et aucune valeur correspondant à du carbone vitreux et aux longueurs d'ondes souhaitées (environ 1.4 à 34  $\mu\text{m}$ , voir [59]) n'a été trouvée dans la littérature. Ainsi la contribution du coefficient d'extinction liée aux parois cellulaires n'a pas été prise en compte. Les phénomènes radiatifs seront donc surestimés pour les



mousses cellulaires de fortes densités où les parois limitent grandement les rayonnements. Ce coefficient d'extinction devrait être mesuré à partir par exemple de films de carbone vitreux dans de futur travaux. La fraction de solide  $\varphi$  a été fixée à 1 pour les mousses réticulées et à 0.86 pour les mousses cellulaires. Les conductivités calculées selon ce modèle sont alors comparées aux valeurs mesurées par Hot Disk en Figure 166.

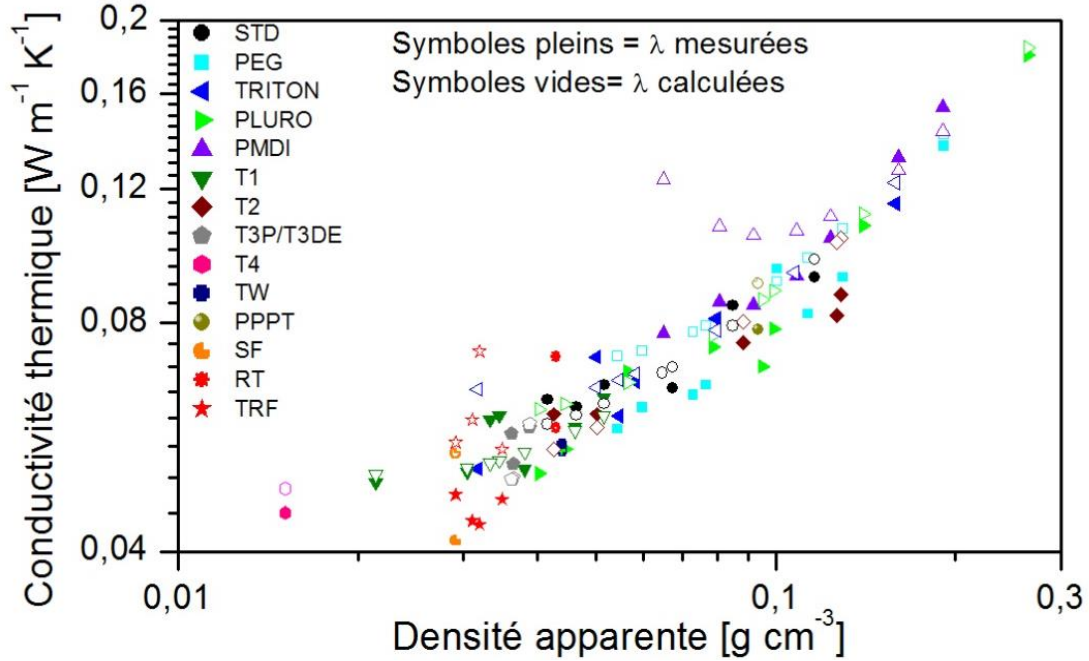


Figure 166 Comparaison des conductivités thermiques mesurées par Hot Disk (symboles pleins) avec celles calculées à partir de la relation {I-II/C.15} (symboles vides) en fonction de la densité apparente. La contribution des parois cellulaires au coefficient d'extinction n'a cependant pas été prise en compte dans la relation {I-II/C.15}.

Pour les mousses cellulaires de faible densité (environ inférieure à  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ ), et notamment celles possédant de fines parois cellulaires (T1, T3, T4, TW), la prise en compte du rayonnement améliore grandement la précision du modèle. Mais comme expliqué précédemment, pour les mousses présentant des parois cellulaires plus épaisses limitant le rayonnement (liées aux densités plus élevées) les conductivités sont surestimées. Cette surestimation est d'autant plus grande que la taille moyenne de cellule est élevée et affecte alors en particulier les mousses de types PMDI, PPPT et PEG. Concernant les mousses réticulées, il est étonnant de constater que leurs conductivités sont aussi surestimées avec ce modèle alors qu'il devrait être le plus adapté pour celles-ci. Il est probable que la contribution du rayonnement à la conductivité soit minimisée du fait de dimensions insuffisantes des échantillons. En effet les libres parcours moyens des photons sont grands dans ces échantillons du fait des grandes cellules et de l'absence de parois. Pour conclure, le modèle de Glikzman présente des résultats satisfaisants pour les mousses de faible densité (inférieure à  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ ) mais pour les mousses de densité supérieure à  $0.1 \text{ g cm}^{-3}$ , il est préférable, en l'absence de prise en compte de la contribution des parois, de négliger celle due au rayonnement (modèle exposé en Figure 165). Pour obtenir un modèle cohérent pour l'ensemble des mousses, il faudrait mesurer précisément le coefficient d'extinction du carbone vitreux pour des longueurs d'ondes comprises entre  $1.4$  et  $35 \text{ }\mu\text{m}$  (correspondant à 97% de l'énergie émise à température ambiante par un corps noir [59]).

Pour préciser l'influence de la taille de cellule (liée aux phénomènes radiatifs) sur la conductivité thermique des mousses, des groupes de densités ont été créés. Dans la Figure 167, les conductivités des mousses mesurées par Hot Disk sont comparées sous la forme de tels groupes, en fonction de la taille de cellule moyenne. On peut observer que pour les trois groupes correspondant aux densités les plus élevées, la conductivité augmente avec la taille de cellule. Cela est cohérent avec la propagation du rayonnement qui est facilitée par l'augmentation de la taille de cellule. Malgré les hautes densités, les phénomènes radiatifs sont alors encore présents et peuvent être probablement liés à la présence des fenêtres qui les facilitent au sein des mousses. Pour les mousses cellulaires de densité inférieure à  $0.05 \text{ g cm}^{-3}$ , il est difficile de conclure sur une quelconque évolution avec la taille de cellule.

Les conductivités des mousses réticulées présentent une tendance opposée : elles diminuent avec la taille de cellule. Cette tendance va à l'encontre de ce qui est attendu par la théorie. Bien qu'il n'y ait pas suffisamment d'échantillons de mousses réticulées analysées pour conclure clairement, cette tendance va dans le sens d'un biais expérimental probablement lié aux faibles dimensions des échantillons par rapport aux tailles de cellules. Cette affirmation est soutenue par les différences observées lors de la comparaison des conductivités mesurées et calculées selon le modèle de Gliksman (prenant en compte les tailles de cellules et densités, voir Figure 166). Il est alors probablement nécessaire d'analyser les mousses de faibles densités (cellulaires et surtout les réticulées) à l'aide d'échantillons plus grands et plus nombreux, mais cela n'a pu être réalisé ici.

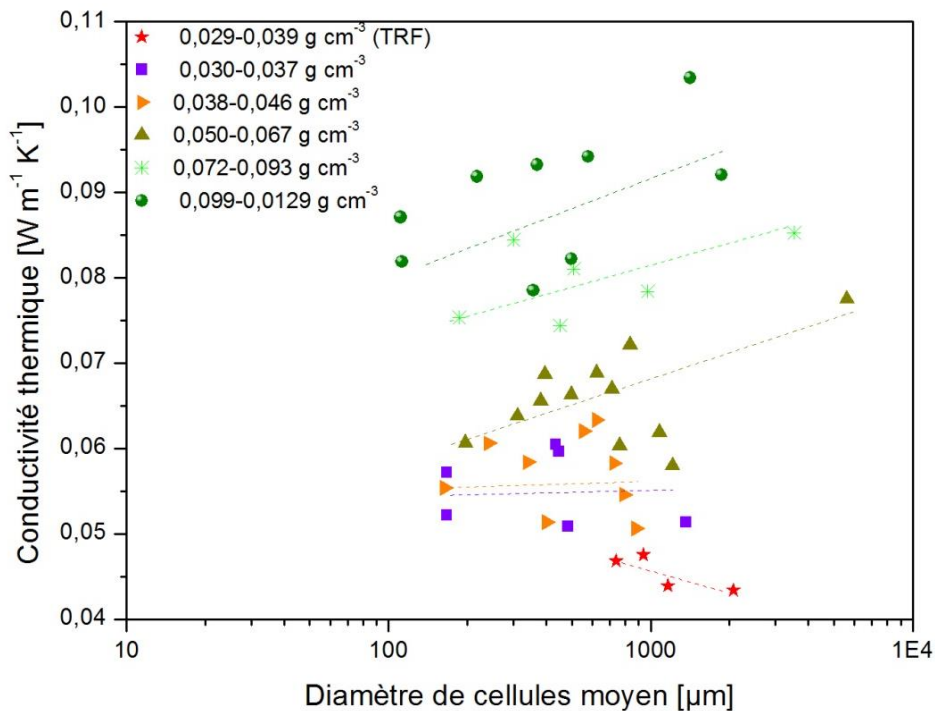


Figure 167 Comparaison des conductivités thermiques de différentes mousses classées en groupes de densités en fonction du diamètre de cellule moyen.

### III/C.2.b. Conductivité thermique sous différentes atmosphères

La méthode Hot Disk a permis de déterminer les conductivités thermiques à température ambiante dans l'air, mais il n'est pas possible de varier grandement les conditions de ce genre de test. Pour cette raison, et malgré la sous-estimation évidente des valeurs avec la méthode flash, cette dernière a été utilisée pour mesurer les échantillons sous différentes atmosphères. Les valeurs précédentes obtenues dans l'air en conditions statiques, ont été comparées à celles obtenues sous flux d'argon et sous vide dynamique. Le vide a été contrôlé à chaque test en entrée de machine à une valeur comprise entre 2 et  $8 \times 10^{-2}$  mbar pour un système donné étanche au maximum à  $1.2 \times 10^{-2}$  mbar. Ces mesures dans l'argon et sous vide ont été effectuées après les mesures sous argon jusqu'à 900°C présentées dans la partie suivante. Selon l'étude du carbone réalisée précédemment, les histoires thermiques de ces échantillons devraient donc être très similaires, contrairement aux mesures dans l'air. De plus, après la chauffe à 900°C, les échantillons sont restés conditionnés sans retourner au contact de l'air pour éviter la reprise d'humidité. Au final 14 échantillons ont été testés sous air, 4 sous argon et 5 sous vide.

Les conductivités thermiques mesurées sous air et sous argon sont présentées en Figure 168 (a). Les conductivités mesurées sous vide sont présentées en Figure 168 (b). Les contributions à la conductivité liées à la conduction gazeuse ont été calculées en soustrayant les valeurs mesurées sous vide à celles mesurées sous air et argon (voir Figure 168 (b)). Comme déjà expliqué dans la partie précédente, les mousses T3P et TW (fines parois) présentent à densité égale des conductivités sous air plus élevées que les autres mousses cellulaires. Mais cela n'est pas le cas pour les mesures sous argon et sous vide des mêmes échantillons. Il est difficile de conclure quant à la nature de cette tendance observée sous air mais elle est peut-être liée à un biais expérimental tel que la présence d'eau aisément piégée dans ces mousses (très faibles perméabilités, voir III-II/C.1.), la nature du carbone légèrement différente (échantillons non recuits) ou encore l'influence de la pâte de SiC. Hormis pour ces quelques mousses mesurées dans l'air, les conductivités mesurées sous air et sous argon présentent des tendances similaires avec des valeurs légèrement inférieures pour l'argon. Comme l'argon possède une conductivité thermique plus faible que celle de l'air ( $0.016 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 25°C), cette observation confirme que la conductivité effective des mousses est dominée par la conduction gazeuse.

Les conductivités mesurées sous vide, correspondant à la somme de la conduction due au solide et au rayonnement, sont environ 2 à 3 fois inférieures à la conductivité liée à la conduction par l'air. Pour l'argon, qui est plus isolant que l'air, l'écart est plus faible. Ces résultats confirment que la conduction gazeuse domine le comportement des mousses à température ambiante. Ainsi, à moins d'utiliser des gaz de très basse conductivité (comme les CFC) ou d'être sous vide, la porosité (et donc la densité) est le paramètre le plus important pour contrôler la conductivité globale. De plus la conductivité liée à la conduction gazeuse augmente plus rapidement avec la densité que les contributions cumulées de la conduction par le solide et le rayonnement. Cette différence peut être expliquée par le fait que, lorsque la densité augmente, la conduction au travers du squelette solide augmente

mais les transferts radiatifs diminuent, d'où une faible augmentation de la conductivité sous vide avec la densité.

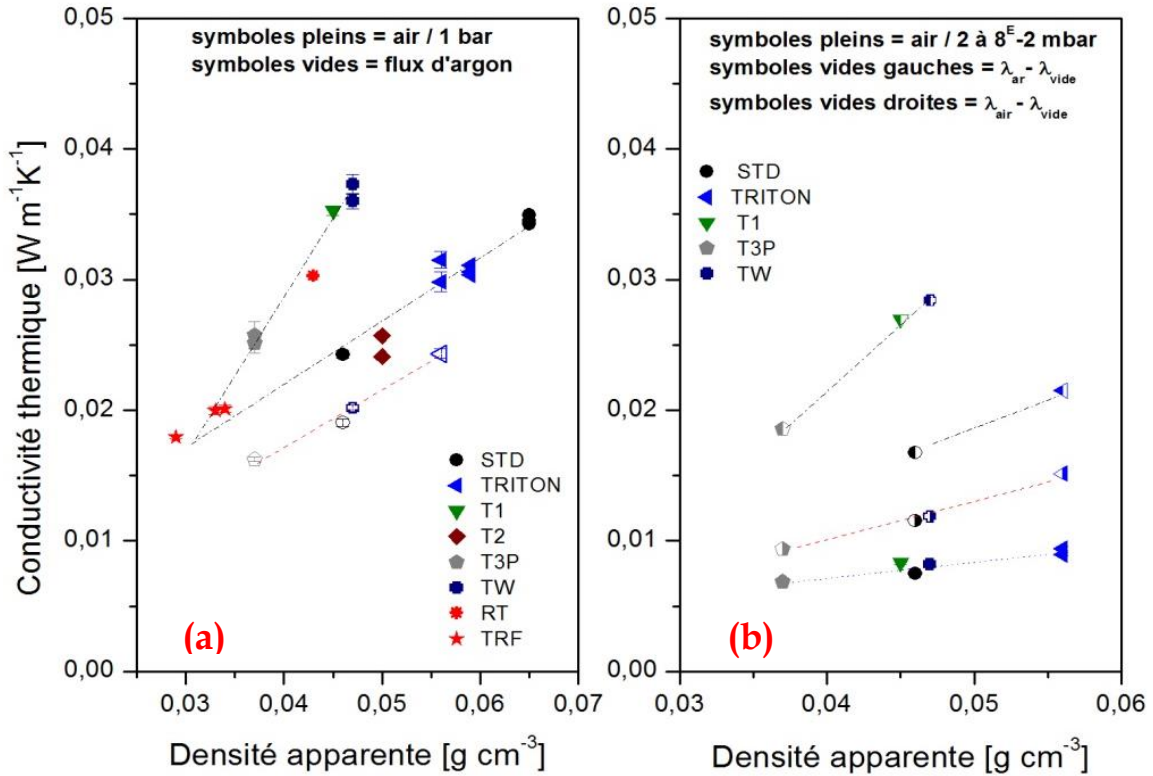


Figure 168 Conductivités thermiques de différentes mousses mesurées en statique dans l'air (symboles pleins (a)), en flux d'argon (symboles vides (a)), et sous vide (symboles pleins (b)), en fonction de la densité apparente. Les contributions à la conductivité due à la conduction gazeuse : air (symboles vides/droite (b)) et argon (symboles vides/gauche (b)) ont aussi été calculées.

### III/C.3. Evolution avec la température

Quatre mousses déjà testées précédemment sous différentes atmosphères ont été analysées entre la température ambiante et 900°C, dans l'argon et sous vide. Les mesures ont été effectuées à 22, 100, 300, 600, 700, 800 et 900°C. La conductivité globale des mousses sous argon ( $\lambda_{ar}$ ) et la contribution gazeuse ( $\lambda_{ar} - \lambda_{vide}$ ) sont présentées en Figure 169 (a) et les mesures sous vide ( $\lambda_{vide}$ ) en Figure 169 (b).

Les conductivités thermiques augmentent globalement avec la température jusqu'à 900°C. La mousse TRITON possède la plus grande densité et taille de cellules, et sa conductivité dans le vide comme dans l'argon augmente plus rapidement avec la température que celle des autres mousses. Cela peut être expliqué par une plus grande conduction à travers le solide et surtout par des transferts radiatifs largement plus importants du fait de la grande taille de cellule. Il serait possible de calculer théoriquement la conductivité liée à la conduction à travers le solide puis celle due uniquement au rayonnement à partir de la mesure sous vide. Mais comme ces dernières valeurs sont sous-estimées, cette comparaison serait faussée et cette méthode ne sera donc pas utilisée ici.

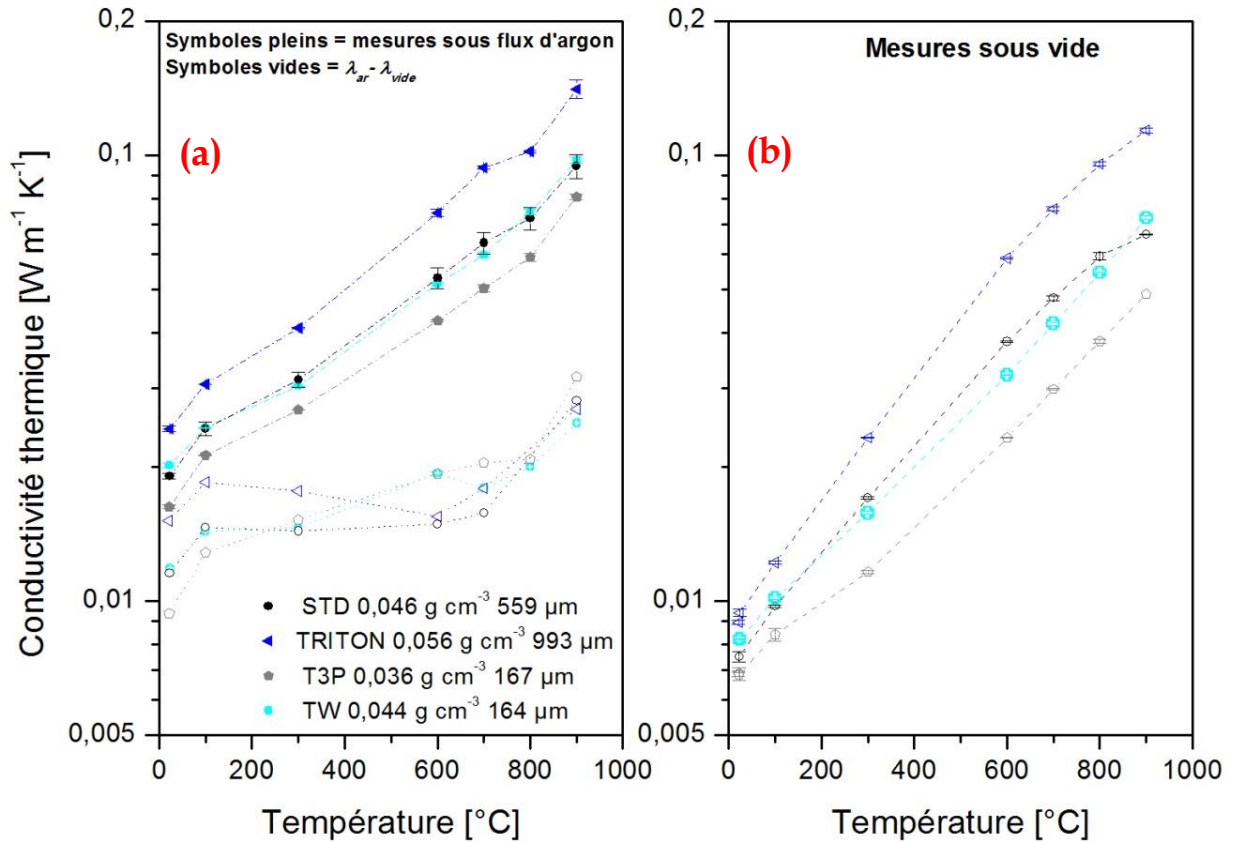


Figure 169 Conductivités thermiques de quatre mousses différentes mesurées sous flux d'argon (symboles pleins en (a)), et sous vide (b), entre la température ambiante et  $900^{\circ}C$ . La contribution gazeuse a été aussi calculée (symboles vides en (a)). Les types de formulation, densités apparentes et diamètres moyens de cellules sont indiqués en légende.

Les mousses STD et TW étudiées ici présentent des conductivités sous argon très similaires. Ces matériaux présentent des densités voisines mais la STD possède des cellules plus de trois fois plus grandes. Ainsi de faibles différences de conductivité sont tout de même observables sous vide. A température ambiante, la mousse TW possède la plus haute conductivité sous vide mais, à partir de  $300^{\circ}C$ , celle de la mousse STD devient plus élevée (hormis à  $900^{\circ}C$  car la baisse de conductivité aux hautes températures est à imputer à un changement du carbone). Cet écart de conductivité croissant à partir de  $300^{\circ}C$  provient de la plus grande taille de cellule de la mousse STD qui augmente la contribution du rayonnement. Cet écart n'est cependant pas visible sous argon. De manière opposée, les conductivités des mousses TW et T3P, possédant des tailles de cellules similaires mais des densités différentes, présentent des évolutions similaires avec la température bien que les valeurs de la T3P soient inférieures du fait de sa faible densité.

Il est intéressant de voir que la conductivité liée à la conduction gazeuse domine à température ambiante, mais que son importance relative décroît très rapidement dès  $300^{\circ}C$ . La conductivité du solide croît lentement avec la température comparée à la conductivité liée au rayonnement (voir par exemple [5]). C'est donc bien ici l'augmentation importante des transferts radiatifs avec la température qui provoque les plus grands changements de conductivité aux hautes températures. Si l'on observe les croisements des courbes correspondant aux mesures sous vide et à la contribution du gaz ( $\lambda_{ar} - \lambda_{vide}$ ) on obtient pour



les mousses TRITON, STD, TW et T3P, les températures respectives de 220, 240, 260 et 475°C. Ces températures représentent approximativement les températures à partir desquelles le rayonnement domine la conductivité. Ces observations sont cohérentes avec les travaux effectués par le passé. Pour des mousses de carbone dérivées de tannin de type standard, il avait en effet été montré [53] que le rayonnement commence à prendre de l'importance légèrement sous 200°C pour  $\rho = 0.05 \text{ g cm}^{-3}$  et  $D = 370 \text{ }\mu\text{m}$ , et environ vers 550°C pour  $\rho = 0.07 \text{ g cm}^{-3}$  et  $D = 250 \text{ }\mu\text{m}$ . Pour une mousse de carbone dérivée de résine phénolique [5] avec  $\rho = 0.054 \text{ g cm}^{-3}$  et  $D = 134 \text{ }\mu\text{m}$ , la contribution du gaz domine jusqu'entre 500-600°C puis le rayonnement devient prépondérant au-delà de 600°C. Les observations effectuées ici permettent alors de prévoir qualitativement l'évolution des propriétés des mousses avec la température, mais la sous-estimation des valeurs absolues de conductivité par méthode flash empêchent d'approfondir l'analyse qui permettrait notamment de vérifier si le modèle de Glicksman peut s'appliquer à de plus hautes températures.

### III/D. Conclusion et perspectives

Cette partie consacrée à la caractérisation thermique des mousses a été divisée en deux. Dans la première sous-partie, les propriétés thermiques du carbone vitreux ont été analysées en fonction de la température. Dans la seconde, la conductivité thermique des mousses a été étudiée sous différentes conditions (atmosphères et températures) en fonction de la structure des mousses.

Il a tout d'abord été montré que les capacités et dilatations thermiques des mousses de carbone peuvent être considérées égales à celles du carbone vitreux constitutif. Un protocole a été détaillé pour pouvoir mesurer aussi précisément que possible le  $C_p$  de ces carbones jusqu'à 900°C. Malgré les précautions prises, des variations non négligeables ont été observées entre les échantillons. De plus, les  $C_p$  ont été mesurés sur deux à trois cycles de chauffe et refroidissement pour obtenir des résultats répétables et comparables, car des comportements très bruités sont observés aux hautes températures, avec une tendance à décroître contrairement aux prédictions de la loi de Debye. Ces phénomènes indiquent des changements de la nature du carbone à haute température, qui peuvent probablement être liés aux relaxations structurales observées en dilatation thermique. La capacité thermique massique à température ambiante a été approximée à environ  $0.7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , qui est une valeur typique pour un grand nombre de carbones.

La dilatation thermique d'un grand nombre de mousses de carbone dérivées de tannin a été analysé jusqu'à 900°C durant trois cycles de chauffe et refroidissement. Comme dans le cas de la capacité thermique, des changements de structures sont observés aux hautes températures : des retraits irréversibles deviennent apparents à des températures environ supérieures à 650°C. Il a été montré que ces retraits dépendent de l'histoire thermique des échantillons et notamment de la vitesse de chauffe et de refroidissement, de la température maximale de carbonisation, de la présence et de la durée des isothermes à ces températures maximales. Les retraits linéaires sont relativement faibles, même après 3 h à 900°C où un retrait d'environ 0.23% a été constaté. Les conséquences sur les coefficients de dilatation moyens sont cependant importantes. Comme il a pu être observé en Figure 160, la dilatation mesurée lors du premier cycle commence à dévier de celle mesurée lors du second vers



environ 350°C à cause de ce retrait irréversible qui compense l'expansion. Ces observations sont inédites pour des carbones vitreux usuellement considérés comme stables jusqu'à leurs températures maximales de carbonisation. Ces résultats ont alors été discutés à la lumière des phénomènes de relaxation structurale observés pour les verres, vitrocéramiques et métaux amorphes.

Les carbones vitreux étudiés ici présentent des caractéristiques similaires aux verres en étant sensibles à l'histoire thermique, mais certains points fondamentaux liés à la nature des verres n'ont pas été vérifiés. Il serait notamment intéressant de pyrolyser les mousses jusqu'à 900°C avec toujours la même vitesse de chauffe, mais en variant les vitesses de refroidissement. Ces tests permettraient de confirmer et de préciser la dépendance avec la vitesse de refroidissement, qui n'a jamais été reportée par le passé pour du carbone vitreux. Il semblerait cependant qu'il existe une différence fondamentale avec les verres : il n'existe *a priori* pas de température de transition vitreuse mais chaque carbone a des propriétés différentes du fait de sa température maximale de pyrolyse, qui détermine la taille de ses cristallites. Ainsi, si l'échantillon est chauffé au-dessus de cette température, la structure de l'échantillon certes se réorganise mais la température à laquelle les relaxations apparaissent est augmentée, contrairement aux verres caractérisés par une  $T_g$  fixe. Ce phénomène entraîne des changements de propriétés non réversibles car il produit de la relaxation et de la croissance de cristallites. Ces propriétés semblent cependant proches de celles des verres métalliques [36]. De nouveaux tests couplant des mesures de dilatations et de capacités thermiques doivent être effectués sur des échantillons possédant des histoires thermiques radicalement différentes pour être capable de conclure précisément sur les limites de la comparaison du carbone vitreux avec les vitrocéramiques et les verres métalliques. Les présents tests ont déjà montré que, suite à une carbonisation en four tubulaire jusqu'à 900°C pendant 2 h avec une vitesse de chauffe de 1°C min<sup>-1</sup> et un refroidissement à environ 2°C min<sup>-1</sup> (vitesse mal régulée en refroidissement), les échantillons se densifient à partir de températures comprises entre approximativement 650 et 800°C. Cette découverte est déjà importante pour des matériaux initialement supposés stables sous gaz neutre jusqu'à la température finale de pyrolyse. S'il est confirmé que les phénomènes observés sont des relaxations structurales liées au relâchement de contraintes internes, les propriétés des carbones vitreux pourront être optimisées d'une nouvelle manière à l'aide de recuits effectués sous la température finale de pyrolyse. On pourrait alors s'attendre à obtenir, comme pour les verres, une amélioration notamment de la stabilité thermique et de la résistance mécanique.

La conductivité thermique des mousses de carbone a été mesurée à l'aide des méthodes Hot Disk et laser flash. La première permet d'obtenir une mesure directe et relativement aisée de la conductivité thermique, mais les conditions des tests ne sont que peu modifiables avec notre système. Le laser flash a permis quant à lui de mesurer la diffusivité thermique des mousses non seulement dans l'air, mais aussi dans l'argon et sous vide entre l'ambiante et 900°C. A l'aide des capacités et dilatations thermiques mesurées, les conductivités thermiques ont alors pu être calculées. Les échantillons utilisés pour le laser flash sont cependant de faibles dimensions et nécessitent une longue préparation, au cours de laquelle les surfaces sont recouvertes d'une pâte de SiC puis de graphite. Un protocole a

été mis au point pour déposer de fines couches lisses et homogènes de pâte de SiC sur chaque face des mousses. Il a été montré que les modèles disponibles au sein du logiciel Netzsch ne sont cependant pas optimaux pour l'étude des mousses de carbone vitreux du fait du fort couplage conducto-radiatif. Pour effectuer une étude précise de la structure il serait alors plus pertinent d'utiliser des modèles plus élaborés créés récemment, mais ils n'ont pas pu être mis en œuvre ici. L'influence de l'épaisseur des échantillons sur la diffusivité thermique a confirmé l'importance des radiations, et il semblerait qu'un minimum de 10 cellules soit nécessaire dans l'épaisseur. Les valeurs de diffusivité semblent cohérentes avec les quelques valeurs trouvées dans la littérature pour des matériaux similaires. Les conductivités sont cependant très faibles comparées aux valeurs mesurées par Hot Disk ou trouvées dans des travaux précédents, ou encore calculées par la théorie. Il est donc probable que la diffusivité soit elle aussi sous-estimée, du fait notamment des faibles dimensions des échantillons. Mais il est aussi possible que la capacité thermique soit sous-estimée également, et elle devrait être mesurée précisément à température ambiante pour le vérifier.

Les conductivités thermiques de 68 mousses ont été mesurées par Hot Disk et ont été trouvées comprises entre 0.041 et 0.18 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> pour des densités respectives de 0.029 et 0.264 g cm<sup>-3</sup>. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature. De plus, il a été montré que le modèle de Glicksman décrit relativement bien ces résultats. La fraction de solide contenu uniquement dans les brins a été trouvée égale à 0.86 pour les mousses cellulaires en négligeant les effets du rayonnement. Cette valeur est alors très proche de celle de 0.85 déterminée en mécanique au chp III-I/D.2. Néanmoins, les conductivités d'un certain nombre de mousses, majoritairement de faibles densités, sont supérieures aux valeurs déterminées par ce modèle. Il a été montré que cela est dû aux effets du rayonnement qui, même à température ambiante, ne sont pas négligeables pour les mousses de faibles densités et/ou de larges tailles de cellules. Le modèle de Glicksman a été utilisé en considérant cette fois la contribution du rayonnement pour calculer les conductivités thermiques en fonction de la densité et de la taille de cellule. La contribution des parois cellulaires au coefficient d'extinction n'a cependant pas pu être prise en compte, faute de connaître la valeur du coefficient d'extinction du carbone vitreux. Il résulte de ce modèle que les valeurs aux faibles densités sont relativement bien décrites mais que pour les hautes densités, la contribution des parois cellulaires devrait être déterminée et prise en compte. Il a de plus été montré que les conductivités des mousses réticulées ont probablement été sous-estimées du fait des faibles dimensions des échantillons devant le libre parcours moyen des photons. Hormis pour ces mousses réticulées et cellulaires de faibles densités, il a été confirmé que la conductivité augmente avec la taille de cellule. Ce phénomène est expliqué par l'augmentation des transferts radiatifs avec la taille de cellule.

Malgré la sous-estimation des conductivités observée lors des présentes mesures par laser flash, cette méthode a été utilisée pour analyser 14 mousses sous différentes atmosphères. Les conductivités dans l'air et l'argon présentent globalement des tendances similaires en fonction de la densité, avec des valeurs plus faibles pour celles mesurées sous argon. La contribution liée à la conduction gazeuse est alors le paramètre dominant qui est, pour l'air, environ 2 à 3 fois supérieure à celles cumulées du rayonnement et du solide. De

plus, alors que la conductivité sous gaz augmente grandement avec la densité, la conductivité sous vide n'augmente que faiblement. L'augmentation de la contribution du solide est alors atténuée par la diminution des transferts radiatifs lors de l'augmentation de densité. Pour finir, 4 mousses ont été analysées sous argon et sous vide jusqu'à 900°C. Alors que la contribution du gaz domine aux basses températures, l'influence du rayonnement augmente rapidement avec la température pour dominer à partir de températures comprises approximativement entre 220 et 445°C, selon la taille de cellule et la densité des mousses étudiées. Il a de plus été observé qu'une mousse avec une grande taille de cellule présente une augmentation plus importante de la conductivité avec la température, du fait de la plus grande importance du rayonnement. Des conclusions qualitatives ont pu être obtenues à partir de ces analyses au laser flash, mais du fait de la sous-estimation observée des conductivités, il n'a cependant pas été possible de conclure quant à la pertinence d'un modèle tel que celui de Glicksman pour déterminer l'évolution des propriétés thermiques des mousses en fonction de la température. Des études se focalisant sur l'évolution des propriétés thermiques en fonction de la température et de la structure des mousses seraient très intéressantes à mener, mais aussi complexes, du fait de la difficulté à déterminer expérimentalement les propriétés radiatives aux hautes températures.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.C. Hilyard, A. Cunningham, eds., Glicksman L.R. Heat Transfer in foams, in: *Low Density Cell. Plast.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994. <http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-1256-7>.
- [2] E. Solórzano, J.A. Reglero, M.A. Rodríguez-Pérez, D. Lehmhus, M. Wichmann, J.A. de Saja, An experimental study on the thermal conductivity of aluminium foams by using the transient plane source method, *Int. J. Heat Mass Transf.* 51 (2008) 6259–6267. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.062.
- [3] D. Baillis, M. Raynaud, J.F. Sacadura, Determination of Spectral Radiative Properties of Open Cell Foam: Model Validation, *J. Thermophys. Heat Transf.* 14 (2000) 137–143. doi:10.2514/2.6519.
- [4] E. Placido, M.C. Arduini-Schuster, J. Kuhn, Thermal properties predictive model for insulating foams, *Infrared Phys. Technol.* 46 (2005) 219–231. doi:10.1016/j.infrared.2004.04.001.
- [5] J. Feng, J. Feng, Y. Jiang, C. Zhang, Ultralow density carbon aerogels with low thermal conductivity up to 2000°C, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3454–3456. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.114.
- [6] F. Bourret, C. Fort, G. Duffa, Conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone : mesures par méthode flash et interprétation, *Rev. Générale Therm.* 36 (1997) 510–519.
- [7] M. Wiener, G. Reichenauer, F. Hemberger, H.-P. Ebert, Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature, *Int. J. Thermophys.* 27 (2006) 1826–1843. doi:10.1007/s10765-006-0086-6.
- [8] M. Wiener, G. Reichenauer, S. Braxmeier, F. Hemberger, H.-P. Ebert, Carbon Aerogel-Based High-Temperature Thermal Insulation, *Int. J. Thermophys.* 30 (2009) 1372–1385. doi:10.1007/s10765-009-0595-1.
- [9] A.S. Vagh, B. Carton, S. Mrozowski, Specific heat of glassy carbon between 0.4° and 4.5°K, *Carbon.* 12 (1974) 645–6560.
- [10] A.S. Vagh, S. Mrozowski, Specific heat of soft carbons at room temperature, *Carbon.* 11 (1973) 151–152.
- [11] P. Dos Santos Claro, NETZSCH, Technique STA, (2015).
- [12] M. Grujicic, C.L. Zhao, S.B. Biggers, D.R. Morgan, Experimental investigation and modeling of effective thermal conductivity and its temperature dependence in a carbon-based foam, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2309–2317. doi:10.1007/s10853-006-7169-4.
- [13] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1999.
- [14] J.D. James, J.A. Spittle, S.G.R. Brown, R.W. Evans, A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) R1.
- [15] S. Ghabezloo, Effect of porosity on the thermal expansion coefficient: A discussion of the paper “Effects of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste” by ZH Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan, *Constr. Build. Mater.* 24 (9)(2010) 1761–1767, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 1796–1798.
- [16] C.G. Yang, L. Xu, N. Chen, Thermal expansion of polyurethane foam at low temperature, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 481–485. doi:10.1016/j.enconman.2006.06.016.
- [17] B.A. Lerch, R.M. Sullivan, Thermal Expansion of Polyurethane Foam, in: 43rd Annu. Tech. Meet. Soc. Eng. Sci., 2006. <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20070008201.pdf>.

- [18] A. Jung, G. Falk, D. Petri, S. Diebels, Thermal shock resistivity of hybrid carbon foam materials: Experiments and model predictions, *Mech. Mater.* 82 (2015) 13–27. doi:10.1016/j.mechmat.2014.12.007.
- [19] L.Z. Zhao, M.J. Zhao, X.M. Cao, C. Tian, W.P. Hu, J.S. Zhang, Thermal expansion of a novel hybrid SiC foam–SiC particles–Al composites, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 3404–3408. doi:10.1016/j.compscitech.2007.03.020.
- [20] O. Almanza, Y. Masso-Moreu, N.J. Mills, M.A. Rodriguez-Perez, Thermal expansion coefficient and bulk modulus of polyethylene closed-cell foams, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 3741–3749. doi:10.1002/polb.20230.
- [21] K. Morimoto, T. Suzuki, R. Yosomiya, Thermal conductivity and thermal expansion behavior of glass fiber-reinforced rigid polyurethane foam, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 943–949.
- [22] D.Q. Deng, L. Xu, Measurements of thermal expansion coefficient of phenolic foam at low temperatures, *Cryogenics*. 43 (2003) 465–468. doi:10.1016/S0011-2275(03)00122-X.
- [23] H. Ye, M. Ma, J. Yu, Anomalies in mid-high-temperature linear thermal expansion coefficient of the closed-cell aluminum foam, *Chin. Sci. Bull.* 59 (2014) 3669–3675. doi:10.1007/s11434-014-0508-y.
- [24] S.T. Iacono, M.W. Perpall, P.G. Wapner, W.P. Hoffman, D.W. Smith, Carbonization and thermal expansion of glassy carbon derived from bis-ortho-diyndylarenes, *Carbon*. 45 (2007) 931–935. doi:10.1016/j.carbon.2007.01.002.
- [25] W. Luo, Y. Fu, S. Zhang, H. Li, J. Cheng, L. Xue, Thermal expansion behaviors of unidirectional carbon/carbon composites from 800 to 2500°C, *Ceram. Int.* 40 (2014) 6319–6323. doi:10.1016/j.ceramint.2013.10.050.
- [26] R. Luo, T. Liu, J. Li, H. Zhang, Z. Chen, G. Tian, Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity, *Carbon*. 42 (2004) 2887–2895. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.024.
- [27] T.A. Kompan, N.F. Pukhov, V.P. Kuznetsov, Thermal expansion of nanoporous carbon material, *Meas. Tech.* 53 (2010) 51–56.
- [28] J. Zhao, K. Li, H. Li, C. Wang, Y. Zhai, The thermal expansion of carbon/carbon composites from room temperature to 1400 °C, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 8356–8358. doi:10.1007/s10853-006-1073-9.
- [29] S.S. Bukalov, Y.V. Zubavichus, L.A. Leites, A.I. Sorokin, A.S. Kotosonov, STRUCTURAL CHANGES IN INDUSTRIAL GLASSY CARBON AS A FUNCTION OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE ACCORDING TO RAMAN SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION DATA, *NANOSYSTEMS:PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*. 5(1) (2014) 186-191.
- [30] R.E. Franklin, Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, in: *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, The Royal Society, 1951: pp. 196–218.
- [31] T. Egami, Structural relaxation and magnetism in amorphous alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34, Part 3 (1983) 1571–1574. doi:10.1016/0304-8853(83)91019-3.
- [32] T. Egami, Local structural incompatibilities in amorphous, quasicrystalline and crystalline solids, *J. Non-Cryst. Solids*. 106 (1988) 207–210. doi:10.1016/0022-3093(88)90260-8.
- [33] A. Sakamoto, S. Yamamoto, *Glass-Ceramics: Engineering Principles and Applications: Glass-Ceramics: Engineering and Applications*, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 1 (2010) 237–247. doi:10.1111/j.2041-1294.2010.00027.x.
- [34] S.S. Khajotia, J.R. Mackert, S.W. Twiggs, C.M. Russell, A.L. Williams, Elimination, via high-rate laser dilatometry, of structural relaxation during thermal expansion measurement of dental porcelains, *Dent. Mater.* 15 (1999) 390–396.



- [35] C.W. Fairhurst, D.T. Hashinger, S.W. Twiggs, The Effect of Thermal History on Porcelain Expansion Behavior, *J. Dent. Res.* 68 (1989) 1313-1315. doi:10.1177/00220345890680090401.
- [36] F. Kuhnast, Thermomechanical analysis (TMA) correlated to differential scanning calorimetry (DSC) for ageing study of some metallic glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 38 (1992) 409-420.
- [37] K. Russew, F. Sommer, Length and density changes of amorphous Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> alloys due to structural relaxation, *J. Non-Cryst. Solids.* 319 (2003) 289-296. doi:10.1016/S0022-3093(03)00006-1.
- [38] A. Inoue, F.L. Kong, S.L. Zhu, E. Shalaan, F. Al-Marzouki, Sub-T<sub>g</sub> relaxation and multi-stage glass transition behavior for bulk glassy alloys, *J. Alloys Compd.* 643 (2015) S11-S16. doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.213.
- [39] G. Dietz, F.-J. Klein, Thermal expansion and structural relaxation of microcrystalline and amorphous Ni-P alloys, *J. Non-Cryst. Solids.* 89 (1987) 290-302. doi:10.1016/S0022-3093(87)80272-7.
- [40] A.J. Hill, M.R. Tant, The Structure and Properties of Glassy Polymers: An Overview, in: M.R. Tant, A.J. Hill (Eds.), *Struct. Prop. Glas. Polym.*, American Chemical Society, Washington, DC, 1999: pp. 1-20.
- [41] P. Dorsch, THERMAL COMPATIBILITY OF MATERIALS FOR PORCELAIN-FUSED-TO-METAL(PFM) RESTORATIONS, in: *CERAM FORUM INTBER DKG Ceram Forum IntBer DKG*, 1982: p. 159.
- [42] [www.htw-germany.com](http://www.htw-germany.com).
- [43] Y.S. Touloukian, ed., *Thermal expansion--nonmetallic solids*, IFI/Plenum, New York, 1977.
- [44] <http://www.ergaerospace.com>.
- [45] <http://www.thermoconcept-sarl.com>.
- [46] Y. Jannot, Z. Acem, A quadrupolar complete model of the hot disc, *Meas. Sci. Technol.* 18 (2007) 1229-1234. doi:10.1088/0957-0233/18/5/009.
- [47] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1679. doi:10.1063/1.1728417.
- [48] J. Blumm, J. Opfermann, Improvement of the mathematical modeling of flash measurements, *High Temp.-High Press.* 34 (2002) 515-521. doi:10.1068/htjr061.
- [49] H. Mehling, G. Hautzinger, O. Nilsson, J. Fricke, R. Hofmann, O. Hahn, Thermal diffusivity of semitransparent materials determined by the laser-flash method applying a new analytical model, *Int. J. Thermophys.* 19 (1998) 941-949.
- [50] S. Delettrez, *Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium*, Université Bordeaux 1, 2008.
- [51] M. Lazard, S. André, D. Maillet, A. Degiovanni, Radiative and conductive heat transfer: a coupled model for parameter estimation, *High Temp.-High Press.* 32 (2000) 9-17. doi:10.1068/htwu311.
- [52] M. NIEZGODA, D. ROCHAIS, B. ROUSSEAU, P. ECHEGUT, Analyse par méthode Flash du transfert thermique couplé conducto-radiatif au sein d'une mousse de carbone, in: 2010. [http://gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/sft/dir/user-3775/documents/actes/Congres\\_2010/communications/188.pdf](http://gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/sft/dir/user-3775/documents/actes/Congres_2010/communications/188.pdf).
- [53] A. Celzard, G. Tondi, D. Lacroix, G. Jeandel, B. Monod, V. Fierro, et al., Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams, *Carbon.* 50 (2012) 4102-4113. doi:10.1016/j.carbon.2012.04.058.
- [54] X. Li, M.C. Basso, F.L. Braghioroli, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Tailoring the structure of cellular vitreous carbon foams, *Carbon.* 50 (2012) 2026-2036. doi:10.1016/j.carbon.2012.01.004.



- [55] A. Szczurek, V. Fierro, A. Pizzi, M. Stauber, A. Celzard, Carbon meringues derived from flavonoid tannins, *Carbon*. 65 (2013) 214–227. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.017.
- [56] A. Ahern, G. Verbist, D. Weaire, R. Phelan, H. Fleurent, The conductivity of foams: a generalisation of the electrical to the thermal case, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 263 (2005) 275–279. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.026.
- [57] M. Bastick, P. Chiche, J. Rappeneau, La texture des carbonnes, in: *Carbonnes*, Masson et Cie, Paris, 1965: p. 208.
- [58] P. Jana, V. Fierro, A. Pizzi, A. Celzard, Thermal conductivity improvement of composite carbon foams based on tannin-based disordered carbon matrix and graphite fillers, *Mater. Des.* 83 (2015) 635–643. doi:10.1016/j.matdes.2015.06.057.
- [59] M. Arduini-Schuster, J. Manara, C. Vo, Experimental characterization and theoretical modeling of the infrared-optical properties and the thermal conductivity of foams, *Int. J. Therm. Sci.* 98 (2015) 156–164. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2015.07.015.

## IV/ CARACTERISATION ELECTROMAGNETIQUES DES MOUSSES

Cette partie de la thèse a été réalisée dans le cadre d'un PHC Gilibert avec l'université de Vilnius (Lituanie). La grande majorité des expérimentations ont été réalisées sur les équipements du laboratoire de radio-physique de Vilnius lors de deux campagnes d'essais de 11 et 6 jours en 2013 et 2014, respectivement.

### IV/A. Visées et attentes de l'étude

Les mousses étudiées étant constituées de carbone, elles ont donc la particularité d'être conductrices de l'électricité. Cette caractéristique est la principale différence avec les mousses céramiques qui sont des isolants électriques (sauf cas très particuliers). Il est donc normal, après s'être intéressé aux propriétés mécaniques, acoustiques et thermiques qui sont commune à l'ensemble des mousses, de s'attacher à la description des propriétés électromagnétiques de ces mousses de carbone.

Comme il a été expliqué au chap I-II/D., il existe encore peu d'études concernant les propriétés électromagnétiques des milieux poreux et notamment des mousses. C'est un sujet relativement récent et dont l'intérêt est grandissant face à l'accroissement exponentiel de l'électronique dans notre environnement quotidien. En effet, des matériaux tels que des mousses de carbone peuvent être utilisés pour le blindage électromagnétique, pour d'une part protéger des équipements d'interférences pouvant provenir de l'extérieur, ou à l'opposé pour éviter l'émission d'ondes vers le milieu extérieur.

Des composites principalement à base de nanotubes de carbone dans une matrice polymère sont largement étudiés pour ce type d'applications, mais il été montré que les mousses de carbone possèdent des conductivités très supérieures [1], de forts blindages électromagnétiques dans le domaine des microondes et des pertes diélectriques élevées dans le domaine des ondes radio [2-5]. Diverses études ont de plus montré que l'on peut optimiser les propriétés électromagnétiques de ces mousses de carbone en modifiant leur structure [1,4]. Dans [1], des mousses de carbone dérivées de tannin de type standard de différentes densités (et tailles de cellules) ont été analysées dans le domaine 26-37 GHz, et il a été montré que le blindage électromagnétique augmente avec la densité des mousses (et ainsi avec la diminution de la taille de cellules). Pour une densité minimale de  $0.054 \text{ g cm}^{-3}$ , une mousse de 2 mm d'épaisseur est alors quasiment opaque aux microondes. Le signal incident est majoritairement réfléchi à hauteur de 60 à 75% avec une très faible transmittance de 2.7 à 0.6% pour des densités de  $0.054$  à  $0.15 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivement. Pour des densités inférieures, la réflectance diminue et l'absorbance devient prédominante, mais la transmittance augmente aussi considérablement avec une valeur de 13% pour une densité de  $0.042 \text{ g cm}^{-3}$ .

A la vue de ces différentes données, il est tout d'abord intéressant de s'attacher à confirmer ces premiers résultats et notamment dans un domaine fréquentiel plus large. Ainsi la première partie de ce travail est consacrée à l'étude des propriétés électromagnétiques des mousses de carbone standard dans de larges domaines de fréquences (20 Hz à 35 GHz) et de températures (25 à 500 K). Dans une seconde partie, des mousses de carbone dérivées de tannin présentant des structures différentes ont été étudiées pour observer plus précisément

l'influence de la densité, de la taille de cellule et de l'interconnectivité. Et pour finir la dernière partie étend l'étude de ces mousses quasiment jusqu'au domaine visible : des térahertz à l'infrarouge.

## IV/B. Analyse des mousses standard

Les travaux présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication dans la revue « *Transactions on Electromagnetic Compatibility* » sous le titre « *Tannin-based carbon foams for electromagnetic applications* ». Des mousses de type standard ont été réalisées selon la méthode décrite dans [6], et 9 différentes densités ont été obtenues entre 0.036 et 0.114 g cm<sup>-3</sup>. Ces mousses ont alors été analysées sur de larges plages de fréquences (20 Hz à 35 GHz) et de température (25-300 K).

### IV/B.1. Méthodologie

Concernant les mesures à basses fréquences entre 20 Hz et 1 MHz, la permittivité relative et la conductivité électrique ont été mesurées par un pont RLC HP4284A (Figure 170). Deux circuits électriques équivalents ont été choisis pour déterminer ces propriétés : le premier considère l'échantillon comme un condensateur réel avec une capacité  $C$  et des pertes tangentielles  $tg \delta$ , le second mesure une impédance complexe  $Z^* = R + jX$  avec  $R$  la résistance et  $X$  la réactance. Dans le premier cas, la permittivité complexe relative a été calculée à partir des formules des capacités planes [7]:

$$\varepsilon' = \frac{(C - C_0) h}{\varepsilon_0 S} + 1 \quad \{\text{III-IV/B.1}\}$$

$$tg \delta = \frac{C tg \delta - C_0 tg \delta_0}{C - C_0} \quad \{\text{III-IV/B.2}\}$$

où  $C$  et  $tg \delta$  sont la capacité et la perte tangentielle du système avec l'échantillon,  $C_0$  et  $tg \delta_0$  sont les mêmes paramètres pour le système sans l'échantillon,  $h$  et  $S$  sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon, et  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide. Dans ce cas, la conductivité électrique  $\sigma$  a été calculée en fonction de la fréquence  $f$  avec  $\omega = 2\pi f$  selon la formule suivante :

$$\sigma = \varepsilon' tg \delta \varepsilon_0 \omega \quad \{\text{III-IV/B.3}\}$$

Dans le cas de l'impédance complexe, la conductivité électrique se retrouve à partir de la formule :

$$\sigma = \frac{h}{RS} \quad \{\text{III-IV/B.4}\}$$

Les valeurs de conductivité électrique obtenues à partir de ces deux méthodes sont très proches et elles n'ont donc pas été détaillées séparément dans la suite.

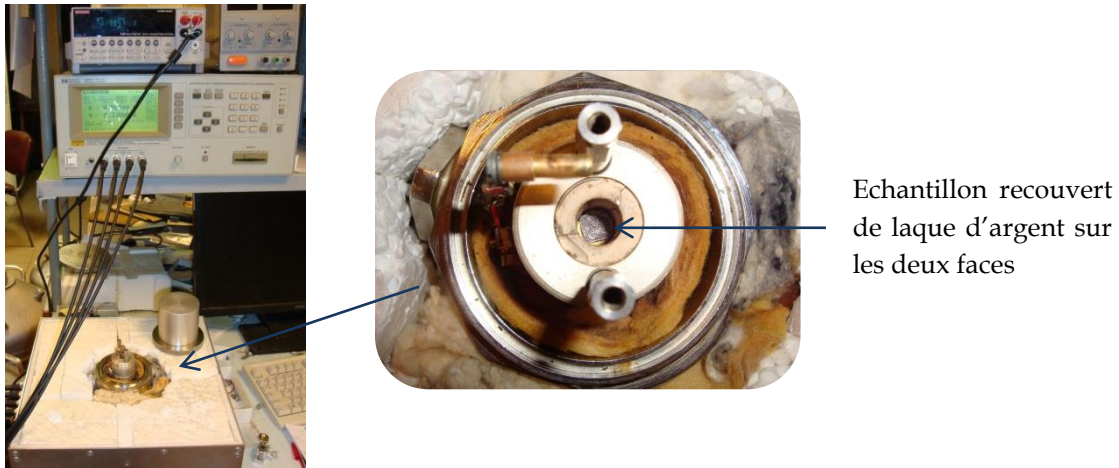


Figure 170 Système de mesure des propriétés diélectriques aux basses fréquences (20 Hz-1 MHz) et à différentes températures (25-300 K) avec un pont RLC HP4284A.

Concernant les mesures dans le domaine des microondes, elles ont été réalisées dans deux guides d'onde de dimensions différentes : un guide d'onde de section  $23 \times 10 \text{ mm}^2$  pour les fréquences de 8 à 12 GHz (bande X), et un autre de section  $7.2 \times 3.4 \text{ mm}^2$  pour les fréquences de 26 à 38 GHz (bande Ka, voir Figure 171). Les coefficients de diffraction (ou paramètres  $S_{ij}$ ) correspondant aux rapports des signaux transmis/incident ( $S_{21}$ ) et réfléchi/incident ( $S_{11}$ ), ont été mesurés à l'aide d'un analyseur de réseau scalaire « Elmika 2400 ». La procédure standard a été utilisée pour convertir les paramètres  $S_{ij}$  en spectres de permittivité diélectrique [7]. La puissance délivrée a été stabilisée à  $7.0 \text{ mW} \pm 10 \mu\text{W}$ . Le domaine d'étude de l'atténuation électromagnétique était entre 0 et -40dB.

Le protocole de mesure était le suivant. Les échantillons sous la forme de petites tiges de rayon d'environ 0.5 mm sont centrés dans un guide d'onde rectangulaire avec leur axe principal parallèle au vecteur champ électrique et perpendiculaire à la plus grande dimension du guide d'onde. Les extrémités des échantillons sont collées à l'aide d'une laque d'argent sur le porte-échantillon qui est ensuite délicatement inséré dans le guide d'onde. Les propriétés diélectriques des échantillons sont alors obtenues en utilisant un algorithme d'optimisation de Newton modifié et basé sur le formalisme du guide d'onde présenté dans [7]. La précision standard des mesures diélectriques est de 10% dans les guides d'onde (bandes X et Ka) [7] et de moins de 1% pour les mesures à basses fréquences (20 Hz-1 MHz) pour le pont RLC. Pour éviter l'influence des inhomogénéités des échantillons sur les résultats mesurés, au moins 10 échantillons différents ayant la même densité ont été mesurés et les résultats ont été moyennés. Les caractéristiques structurales des mousses analysées ont été dérivées de [6] et présentées dans la Table 10. Pour ces mousses, des mesures ont été effectuées sur des échantillons découpés dans le sens de moussage Z et d'autres dans le plan perpendiculaire XY. Les tailles de cellules présentées ici n'ont pas pu être mesurées selon la méthodologie mise au point et présentée dans cette thèse, mais dans un travail antérieur. Ces valeurs sont sous-estimées d'un facteur typiquement compris entre 1 et 1.5 par rapport à celles déterminées ici.

Les mesures à basse température ont été réalisées à l'aide des mêmes systèmes (basses et hautes fréquences) qui sont isolés thermiquement comme on peut le remarquer sur les Figure 170 et Figure 171. Pour pouvoir descendre à des températures aussi basses que 25 K, un cryostat avec un circuit fermé d'hélium a été utilisé.

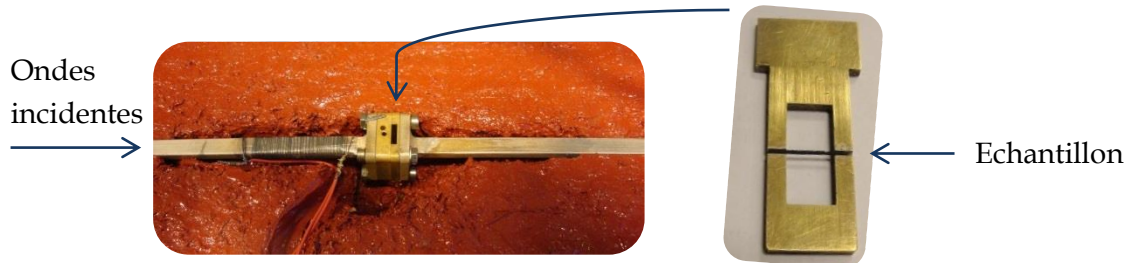


Figure 171 Guide d'onde de section  $7.2 \times 3.4 \text{ mm}^2$  fonctionnant dans les fréquences de 26 à 38 GHz, avec à droite le porte-échantillon où l'échantillon (en noir) est inséré.

Densité apparente [g cm <sup>-3</sup> ]	Diamètre de cellule moyen [μm]	Diamètre de fenêtre XY [μm]	Diamètre de fenêtre Z [μm]	Diamètre de fenêtre moyen [μm]
0.048	465	88	97	92.5
0.051	425	87	60	73.5
0.064	380	82	52	67
0.067	220	80	48	64
0.110	160	54	38	46
0.114	140	53	39	46

Table 10 Caractéristiques structurales des mousses de carbone standard étudiées dans cette partie. Les valeurs ont été déterminées à partir de [6] avec une méthodologie différente. Les tailles de cellules présentées ici sont sous-estimées par rapport à celles déterminées dans cette thèse.

#### IV/B.2. Analyse sur une large plage fréquentielle

Les parties réelles de la permittivité relative et la conductivité électrique des mousses de carbone sont présentées dans la Figure 172 en fonction de la densité. Les permittivités et conductivités des mousses de carbone sont très élevées en régime statique, soit respectivement plus de  $10^6$  et environ  $70 \text{ S m}^{-1}$  à 129 Hz. Dans le domaine des microondes, la permittivité  $\epsilon'$  (Figure 172) est plus élevée que celles des composites contenant des nanocharges de carbone telles que des nanotubes ou du noir de carbone [8,9] et elle augmente avec la densité des mousses (ou diminue avec la taille moyenne de cellule).

Proche du seuil de percolation du solide, la constante diélectrique  $\epsilon'$  et la conductivité  $\sigma$  changent avec la concentration volumique de la charge conductrice,  $p$ , selon les lois de puissances universelles suivantes [10] :

$$\epsilon' \sim (p - p_c)^t \quad \{\text{III-IV/B.5}\}$$

$$\sigma \sim (p - p_c)^s \quad \{\text{III-IV/B.6}\}$$

où  $t$  et  $s$  sont des paramètres qui dépendent de la géométrie de la phase conductrice (ici du squelette carboné), et  $p_c$  est la fraction volumique critique à laquelle la percolation électrique apparaît ( $p_c \approx 0$  pour les mousses de carbone). Comme  $p = d_r$  avec la densité squelettique égale à  $1.98 \text{ g cm}^{-3}$ , les équations {III-IV/B.5} et {III-IV/B.6} se simplifient en :

$$\epsilon' \sim d_r^t \tag{III-IV/B.7}$$

$$\sigma \sim d_r^s \tag{III-IV/B.8}$$

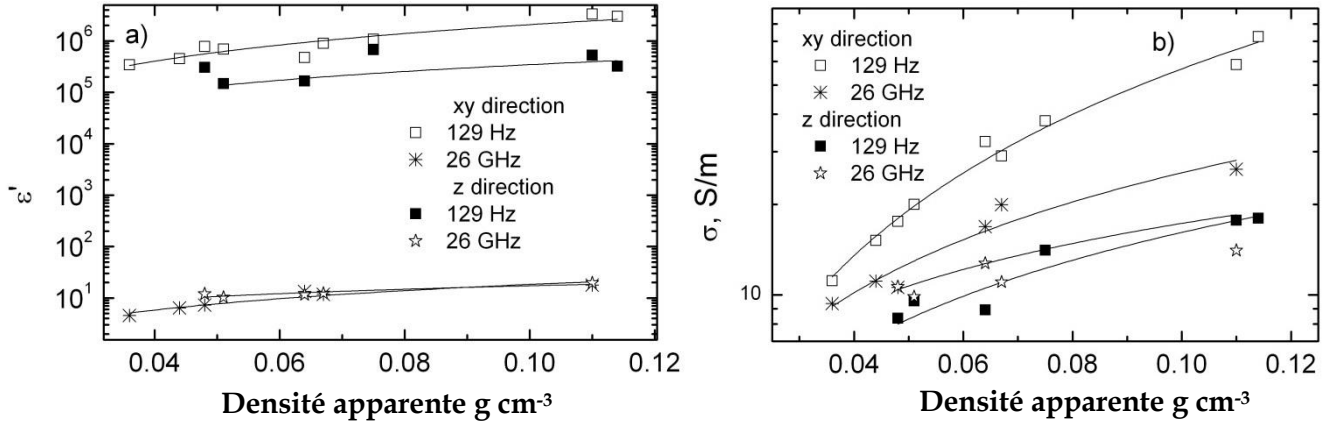


Figure 172 Constante diélectrique (a) et conductivité électrique (b) des mousses de carbone à différentes fréquences en fonction de la densité apparente.

Fréquences	$t$	$s$	$t$	$s$
	Direction XY	Direction XY	Direction Z	Direction Z
<b>129 Hz</b>	1.8	1.59	1.36	0.95
<b>26 GHz</b>	1.13	1.05	0.69	0.38

Table 11 Paramètres d’ajustement des équations {III-IV/B.7} et {III-IV/B.8} appliquées respectivement aux données des Figure 172 (a) et (b).

Les deux paramètres  $t$  et  $s$  ont été obtenus en ajustant les équations {III-IV/B.7} et {III-IV/B.8} aux données expérimentales trouvées dans le régime statique et dans le domaine des microondes (voir Table 11). Près du seuil de percolation (c’est-à-dire pour une densité proche de zéro dans notre cas), la théorie de la percolation prédit que l’exposant  $s$  est dans l’intervalle 1.65-2.2 pour tout milieu aléatoirement désordonné à trois dimensions [11]. Les valeurs obtenues pour le paramètre d’ajustement  $s$  dans la direction XY sont donc en accord avec la théorie. D’autre part,  $s \approx m$ , où  $m$  est un paramètre de la théorie du milieu effectif généralisé dont la valeur est directement reliée à la forme de la phase possédant la plus faible conductivité (c’est-à-dire les cellules, dans le cas présent).  $m = 3/2$  pour des cellules sphériques et tend vers l’infini ou vers  $5/3$  pour des formes d’ellipsoïde infiniment aplati (disque) ou allongé (aiguille), respectivement [12]. La valeur du paramètre  $s = 1.59$ , représentative de cellules relativement bien sphériques, est observée à la fréquence de 129 Hz dans la direction XY. Ce comportement est attendu pour ces mousses de carbone dérivées de tannin [13]. Néanmoins, la valeur de  $s$  dans la direction  $z$  est plus faible que celle prédite par la théorie de la percolation [11]. De plus, les valeurs du paramètre  $t$  à 129 Hz dans les directions XY et Z sont respectivement plus élevées et plus proches de la valeur dérivée de calculs numériques pour un système 3D, égale à 1.33 [14,15]. Les valeurs de  $s$  et  $t$  diminuent



fortement quand la fréquence augmente, ce qui est caractéristique de systèmes percolants [16]. Comme les mousses de carbone sont légèrement anisotropes, les exposants diélectriques / électriques présentent aussi une anisotropie : les constantes diélectriques sont plus faibles dans la direction de moussage que dans le plan XY.

D'après ces résultats, il peut être conclu que la conductivité  $ac$  augmente de manière significative avec la densité de la mousse, même aux hautes fréquences, et qu'elle reste toujours élevée ( $10-25 \text{ S m}^{-1}$ ) dans le domaine des fréquences microondes.

### IV/B.3. Analyse approfondie du domaine des microondes

Les évolutions des parties réelles et imaginaires de la permittivité relative avec la fréquence sont exposées dans la Figure 173. Les valeurs correspondant à l'efficacité du blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI SE) et au coefficient  $S_{11}$  (réfléchi/incident) sont reportées dans la Table 12 en fonction de la densité apparente des mousses. La réflectance ( $R$ ), l'absorbance ( $A$ ) et la transmittance ( $T$ ) des échantillons sont liées aux paramètres  $S_{ij}$  mesurés par les relations suivantes :  $R = S_{11}^2$ ,  $T = S_{21}^2$  et  $A = 1 - R - T$ . Les paramètres  $S_{ij}$  ont été mesurés pour une épaisseur d'échantillon de 2 mm avec un analyseur de réseau scalaire à 26 GHz. De plus, à partir des permittivités déterminées pour ces échantillons de 2 mm et de la méthode décrite dans [17,18], les valeurs ont été recalculées pour deux autres épaisseurs : 4 et 10 mm. L'EMI SE ( $= 20 \log(S_{21})$ ) est élevée pour une mousse de carbone de 2 mm d'épaisseur et elle est supérieure à 16 dB pour la mousse de plus faible densité ( $0.048 \text{ g cm}^{-3}$ , et possédant la plus grande taille de cellules). Les valeurs moyennes de l'atténuation électromagnétique  $S_{21}$  à 26 GHz pour les mousses de carbone de 2 mm d'épaisseur sont comprises entre 18 et 20 dB pour des densités respectives de 0.064 à  $0.114 \text{ g cm}^{-3}$  (voir Table 12). Si l'on augmente l'épaisseur à 4 mm, l'EMI SE est alors comprise entre 30 et 39 dB tandis que des mousses de 1 cm d'épaisseur présentent des valeurs aussi élevées que 76 dB.

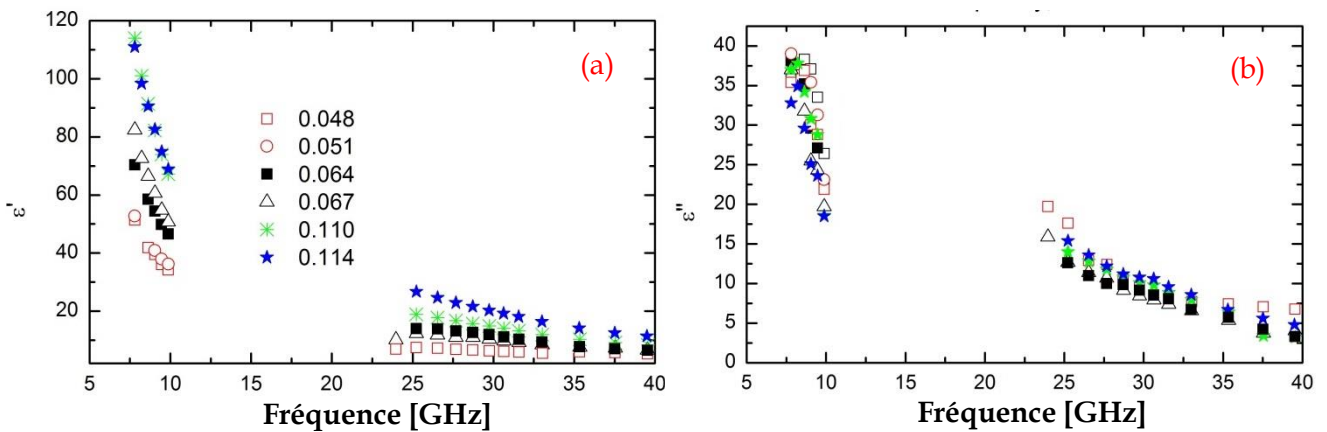


Figure 173 Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique de mousses de carbone standard de différentes densités apparentes en fonction de la fréquence dans le domaine des microondes.

La partie imaginaire de la permittivité aux basses fréquences (voir Figure 173 (b)) se raccorde visiblement mal aux données aux plus hautes fréquences. Une explication est que dans la bande X la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique à l'intérieur de

l'échantillon est très proche du rayon de l'échantillon (par exemple pour l'échantillon de densité  $0.114 \text{ g cm}^{-3}$  et à la fréquence 9 GHz, la longueur d'onde est de 0.38 cm), d'où l'influence très limitée de la densité sur ces données dans la bande X.

La permittivité complexe totale d'un solide cellulaire [19] est très sensible, en régime statique, à la densité. Il a été montré théoriquement et prouvé expérimentalement à la fin des années 40 [20] que la permittivité de monolithes conducteurs à porosité ouverte peut être déterminée à l'aide de la loi de mélange de Wiener. Dans le cas présent, il n'est pas possible de savoir quel est le paramètre, densité ou taille de cellule (ou fenêtre), dominant le comportement électromagnétique aux hautes fréquences. Des précisions seront cependant apportées en partie IV/C.

Densité apparente [g cm <sup>-3</sup> ]	S <sub>11</sub> /EMI SE [dB]		
	2 mm	4 mm	10 mm
0.048	-4.25/16.91	-4.01/30.3	-4.00/70.51
0.064	-3.12/18.79	-3.28/39.05	-3.28/73.1
0.067	-3.37/18.29	-3.44/31.64	-3.45/72.07
0.110	-2.81/19.80	-2.98/33.70	-2.98/75.76
0.114	-2.73/19.49	-2.66/32.80	-2.67/72.29

Table 12 Efficacité du blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI SE), et S<sub>11</sub> mesurés et calculés à 26 GHz pour trois différentes épaisseurs de mousses de carbone : 2, 4 et 10 mm.

Concernant les paramètres *R*, *T* et *A*, il peut être observé que des mousses de carbone de 2 mm d'épaisseur sont presque opaques aux rayonnements microondes (Figure 174). Seulement 1 à 2% de la puissance incidente peut traverser une mousse de 2 mm d'épaisseur à cause de la combinaison de 38 à 53% de réflexion, et de 46 à 60% d'absorption dans la bande Ka. Il est important de noter que quand la densité de la mousse augmente, la contribution de la réflexion à l'efficacité du blindage augmente, ce qui signifie que les mousses les plus denses sont les plus conductrices. Ces résultats sont en accord avec des travaux antérieurs [1] et sont confirmés par les données de conductivité *ac* qui augmentent avec la densité (voir Figure 172 b).

Il peut être supposé que l'absorption provient de deux phénomènes : l'échauffement du milieu et les multiples réflexions sur les parois cellulaires. Dans le cas des mousses denses, dont les cellules sont petites par rapport à la longueur d'onde, la contribution de la réflexion sur la surface extérieure de l'échantillon est plus marquée car elles se comportent comme des matériaux compacts. Au contraire, pour les mousses peu denses, la contribution des réflexions multiples au sein de la mousse devrait être plus importante.

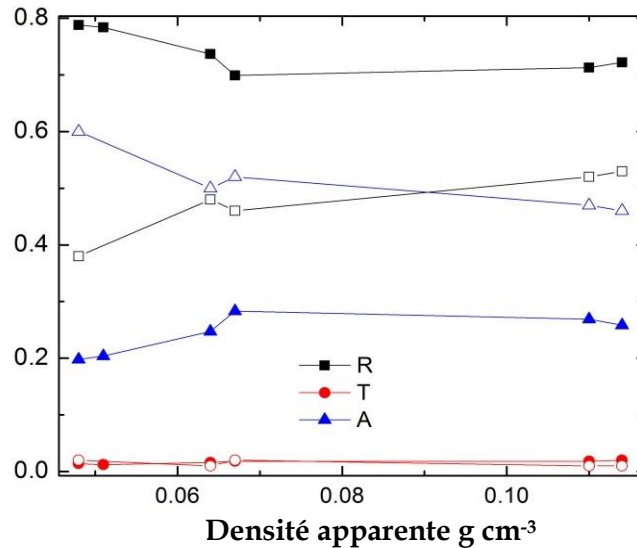


Figure 174 Coefficients de réflexion, transmission et absorption de mousses de carbone standard de 2 mm d'épaisseur en fonction de la densité apparente. Les symboles pleins et ouverts représentent respectivement les fréquences 7.5 et 26 GHz.

#### IV/B.4. Influence de la température

La permittivité relative complexe (à des fréquences inférieures à 1 MHz) des mousses diminue avec la baisse de la température (voir Figure 175). On peut supposer que la dépendance avec la température est bien décrite par la loi générale de Mott [21] qui décrit le déplacement des électrons par sauts à distances variables dans des systèmes désordonnés (non cristallins) selon l'expression :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/n} \right] \quad \text{\{III-IV/B.9\}}$$

où  $T_M$  est une constante dépendant de la densité d'état et de la longueur de localisation des électrons du système et  $n = 1 + d_m$  avec  $d_m$  la dimensionnalité du système. Il a déjà été montré que la loi de Mott peut être appliquée au carbone vitreux [22] et même au graphite exfolié [23]. Les valeurs obtenues pour ces paramètres sont exposées dans la Table 13.

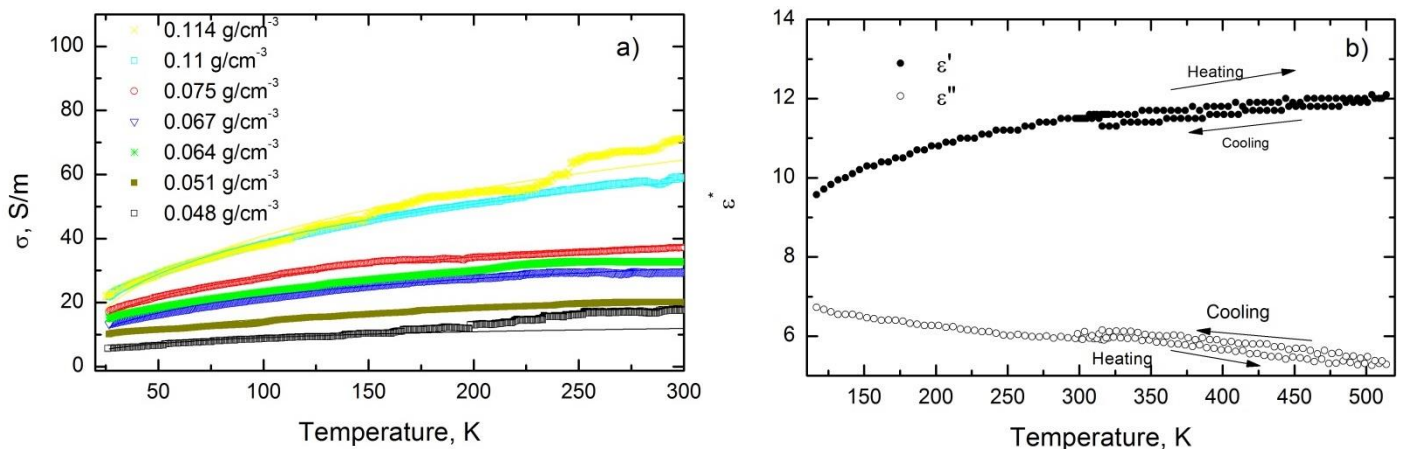


Figure 175 Conductivité  $dc$  de mousses de carbone de différentes densités en fonction de la température (a), et permittivité complexe relative de l'échantillon de densité  $0.064 \text{ g cm}^{-3}$  à 26 GHz en fonction de la température (b).

Tous les paramètres ( $\sigma_0$ ,  $T_M$  et  $d_m = n-1$ ) augmentent avec la densité apparente des mousses de carbone. Il est notable que quand la densité augmente, le paramètre  $d_m$  augmente de la valeur 2.2, correspondant au terme classique pour un système 2D, à environ 3 qui correspond au transport électrique dans un matériau compact 3D. Ce changement caractéristique peut être expliqué par l'épaississement graduel et relativement important des parois cellulaires quand la densité augmente.

Aux fréquences microondes, la dépendance de la permittivité relative complexe des mousses de carbone avec la température, en régime de chauffe et de refroidissement, est présentée en Figure 175 (b). On peut remarquer que les parties réelles et imaginaires de la permittivité relative (et donc de l'EMI SE) varient peu avec la température dans le domaine 200-400 K. Lors du refroidissement, une très faible augmentation de la partie imaginaire de la permittivité complexe relative (et donc de la conductivité électrique aux microondes) est en effet observée. Ce phénomène s'explique par l'augmentation de la fréquence critique de saut  $\omega_{cr}$  qui est communément observée dans des conducteurs désordonnés [24] et on peut alors exprimer la conductivité par :

$$\sigma = \sigma_{dc} + (\omega/\omega_{cr})^s \quad \{\text{III-IV/B.10}\}$$

Pour conclure, les mousses de carbone de toutes densités possèdent de fortes atténuations électromagnétiques dans le domaine des microondes, qui restent stables dans un grand domaine de température (200 - 400 K). Cette stabilité est très importante pour des applications en milieu extérieur telles que satellites ou autres moyens de communication aériens.

Densité apparente [g cm <sup>-3</sup> ]	Ln ( $\sigma_0$ [S m <sup>-1</sup> ])	$T_m$ [K]	$d_m$
0.048	2.5	83	2.2
0.051	3.6	84	2.3
0.064	4.3	145	2.3
0.067	4.2	169	2.3
0.075	4.5	165	2.5
0.11	5.2	581	2.9
0.114	5.5	1217	3

Table 13 Paramètres d'ajustement de la loi de Mott aux valeurs de conductivité  $dc$  en fonction de la température.

#### IV/B.5. Influence de l'imprégnation des mousses

Deux mousses standard de densité apparente 0.056 g cm<sup>-3</sup> ont été imprégnées avec différents polymères: du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et de l'alcool polyvinylique (PVA).

Pour le premier, une solution aqueuse avec 15% de PEO de masse molaire  $M_w = 200\,000$  g mol<sup>-1</sup> a été préparée et versée sur l'échantillon dans un bécher. Un vide modéré a été appliqué rapidement pour imprégner complètement l'échantillon. Si le vide est appliqué trop longtemps, la solution de PEO peut en effet mousser et provoquer ainsi une

imprégnation très imparfaite en piégeant de grandes quantités d'air. L'échantillon est ensuite laissé 2 h à 105°C pour le durcissement.

Pour le second, une solution aqueuse avec 10% de PVA de masse molaire  $M_w = 130\,000\text{ g mol}^{-1}$  a été préparée et mélangée à 80°C. L'échantillon et la solution ont alors été introduits dans un béccher et laissés une nuit dans une étuve à vide à 105°C.

Les permittivités diélectriques complexes dans la bande Ka de ces deux mousses imprégnées ont alors été comparées avec celle d'une mousse non imprégnée dans la Figure 176. On peut alors observer qu'il n'y a pas d'impact significatif de l'imprégnation sur les propriétés diélectriques des mousses de carbone. Ce phénomène peut être expliqué par les faibles permittivités diélectriques des polymères utilisés, comparé aux permittivités élevées des mousses de carbone : le remplacement de l'air au sein de la mousse par les polymères n'affecte alors pas de manière considérable la permittivité effective du milieu qui est dominée par la structure carbonée. Cette propriété peut être très intéressante d'un point de vue pratique pour pouvoir manipuler aisément des mousses de carbone très légères et fragiles.

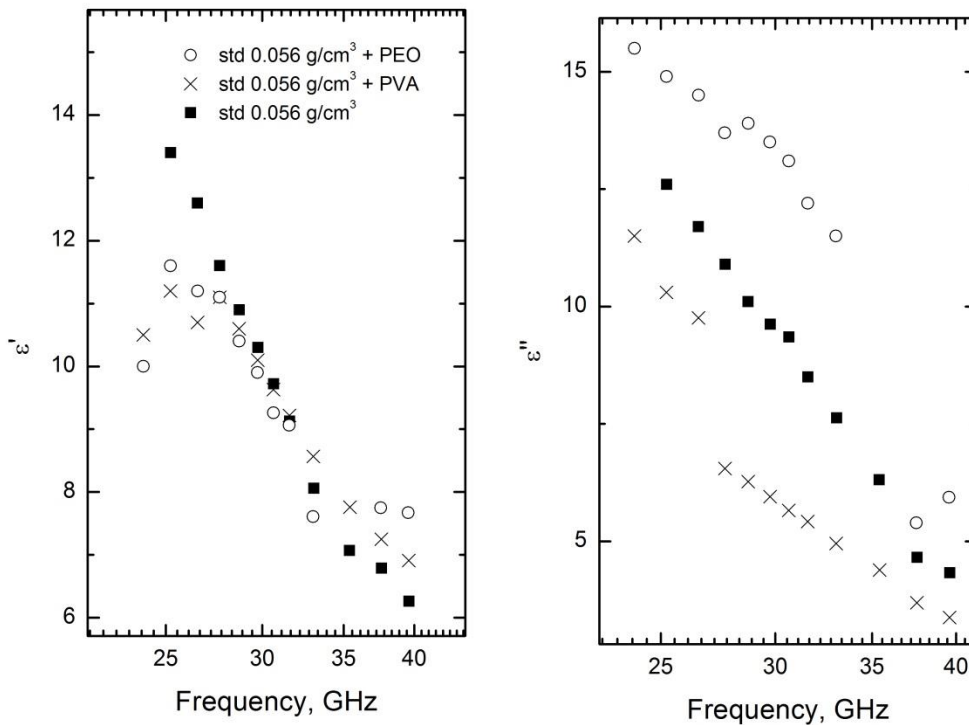


Figure 176 Permittivités diélectriques complexes des mousses de carbone imprégnées par des polymères en fonction de la fréquence dans le domaine des microondes (bande Ka) et à température ambiante.

## IV/C. Précisions sur l'influence de la structure des mousses

Dans la partie précédente, les propriétés électromagnétiques de mousses de carbone dérivées de tannin de type standard, correspondant aux premières mousses réalisées de ce genre, ont été analysées sur de larges plages de fréquences et de températures. Ces propriétés ont été exprimées en fonction de la densité apparente, mais pour ces mousses la densité est liée à la taille de cellule et il n'a donc pas été possible de dissocier les contributions de ces deux paramètres. Dans cette partie, les autres types de mousses qui ont été produites dans cette thèse ont été analysées pour étudier de manière plus approfondie l'influence de la structure des mousses de carbone sur leurs propriétés électromagnétiques, et notamment les paramètres suivants : densité, taille de cellule et connectivité.

### IV/C.1. Influence de la densité

Des mousses de carbone correspondant à différents types de formulation et présentant des densités variées pour des tailles de cellules relativement proches (environ  $170 \pm 40 \mu\text{m}$ ) ont été analysées selon les mêmes méthodes que précédemment aux basses fréquences (20 Hz -1 MHz) et dans le domaine des microondes sous la forme de petites tiges (propriétés diélectriques dans la bande X) et de plaques (coefficients  $R$ ,  $T$  et  $A$  dans la bande Ka). Les tailles de cellules de ces mousses sont comprises entre 113 et 212  $\mu\text{m}$  et les densités varient entre 0.036 et 0.333  $\text{g cm}^{-3}$  (voir Table 14). Les mousses utilisées ici sont bien moins anisotropes que les mousses standard de la partie précédente et, pour limiter la possible influence de l'anisotropie, elles ont toutes été analysées suivant le plan XY.

Type de mousse	Densité apparente [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	Diamètre moyen de cellule [ $\mu\text{m}$ ]
<b>PEG</b>	0.333	135
<b>PLURO</b>	0.269	133
<b>PLURO</b>	0.140	212
<b>T2</b>	0.127	113
<b>T2</b>	0.088	186
<b>TW</b>	0.044	164
<b>T3P</b>	0.036	167

Table 14 Caractéristiques des mousses de carbone analysées

#### IV/C.1.a. Influence sur les propriétés diélectriques

Les parties réelles de la permittivité relative et la conductivité électrique des mousses de carbone sont présentées dans la Figure 177 en fonction de la densité. Les permittivités et conductivités des mousses à 8.64 GHz sont légèrement supérieures à celles trouvées pour les mousses standard à 26 GHz (Figure 172) avec  $12 < \epsilon' < 70$  et  $13 < \sigma < 24 \text{ S m}^{-1}$ , augmentant dans la plage de densités de 0.036 à 0.333  $\text{g cm}^{-3}$ . La partie réelle de la permittivité est cependant, à densité équivalente, inférieure à celle de ces mêmes mousses standard à 8.64 GHz (Figure 173). Il est aussi notable que malgré ces différences de  $\epsilon'$ , les conductivités à 8.64 GHz sont quasiment identiques à celles trouvées pour les mousses standard à cette même fréquence qui varient de 13 à 18  $\text{S m}^{-1}$  pour des densités comprises entre 0.048 et 0.114  $\text{g cm}^{-3}$ .



Les différences de  $\epsilon'$  peuvent alors indiquer que d'autres paramètres que la densité tels que les tailles de cellules ou de fenêtres influent sur la partie réelle de la permittivité mais pas sur la conductivité. De telles constatations sont cependant à prendre avec précaution car les différences observées peuvent provenir aussi de biais expérimentaux dus principalement aux faibles dimensions des échantillons.

En régime statique, les valeurs de permittivité et de conductivité mesurées sont relativement plus faibles que celles obtenues pour les mousses standard avec  $1 \times 10^5 < \epsilon' < 6 \times 10^5$  et  $4 < \sigma < 58 \text{ S m}^{-1}$ . La mesure de conductivité aux basses fréquences peut être facilement biaisée pour différentes raisons avec entre autres une mauvaise application de la laque d'argent (difficile à étaler de manière homogène à la surface d'une mousse solide, ou infiltration au sein de la mousse) ou un mauvais contact entre les conducteurs et l'échantillon (découpe de l'échantillon, pression appliquée). Ces valeurs de conductivité plus faibles que celles mesurées aux microondes (tendance opposée à ce qui a été observé précédemment pour les mousses standards) et leur forte dispersion confirment ces erreurs de mesure.

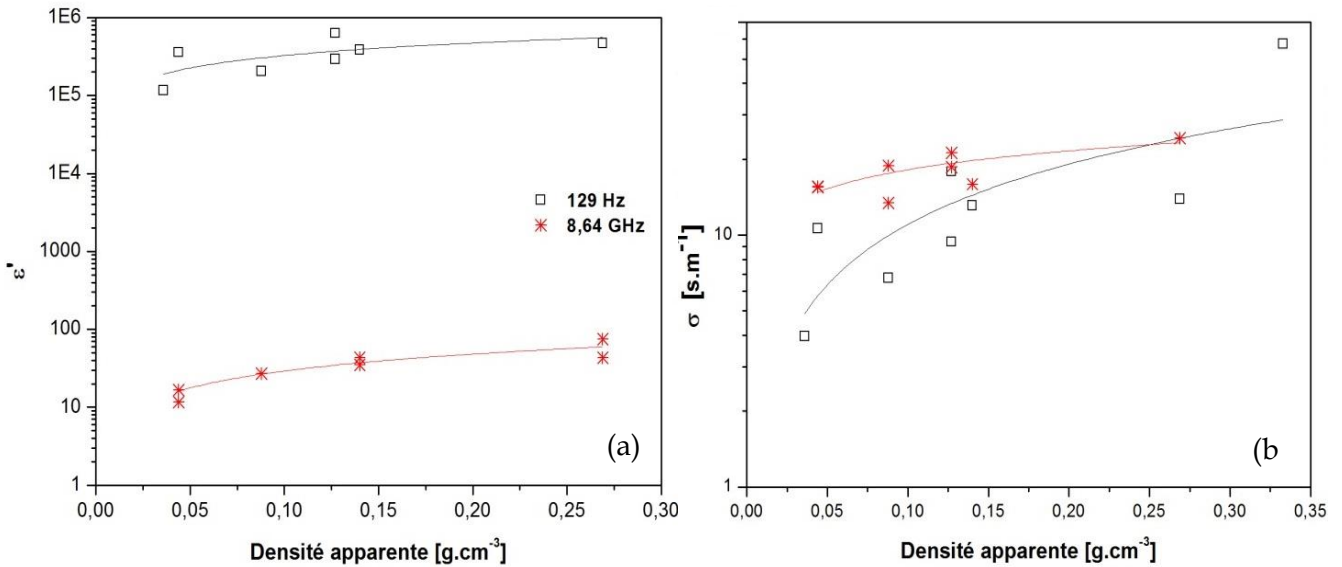


Figure 177 Constante diélectrique (a) et conductivité électrique (b) des mousses de carbone à différentes fréquences en fonction de la densité apparente.

De manière similaire à ce qui a été réalisé précédemment, les deux paramètres  $t$  et  $s$  ont été obtenus en ajustant les équations {III-IV/B.7} et {III-IV/B.8} aux données expérimentales trouvées dans le régime statique et le domaine des microondes (voir Table 15). Hormis le paramètre  $t$  à 129 Hz, les paramètres trouvés sont similaires à ceux déterminés précédemment pour les mousses standard dans la direction Z. La valeur plus faible trouvée pour  $t$  peut être expliquée par le fait que l'ajustement a été réalisé sur une gamme de densités plus de deux fois plus grande, et il est alors possible que  $t$  ait été surestimé pour les mousses standard. La similarité des valeurs semble indiquer que la taille de cellule n'influe pas ou peu sur la conductivité et la permittivité. Mais des études supplémentaires (présentées dans la suite) sont nécessaires pour confirmer ces observations et expliquer les différences avec les résultats précédents.

Ces valeurs sont éloignées de celles prédites par les différentes théories (voir IV/B.2). Les ajustements ont cependant été réalisés sur peu de valeurs et sur un large domaine de densités, des répétitions auraient dû être effectuées pour obtenir des valeurs précises de ces paramètres. De plus, les mousses de plus haute densité ( $0.333 \text{ g cm}^{-3}$ ) possèdent des structures s'éloignant de celles d'authentiques mousses, et elles s'éloignent donc d'un système percolant. Le fort élargissement de la gamme de densités peut donc aussi participer à l'obtention de ces valeurs plus faibles.

Fréquences	$t$ Direction XY	$s$ Direction XY
129 Hz	0.53	0.80
8.64 GHz	0.72	0.25

Table 15 Paramètres d'ajustement des équations {III-IV/B.7} et {III-IV/B.8} appliquées aux données des Figure 177 (a) et (b), respectivement.

#### IV/C.1.b. Influence sur $A$ , $R$ et $T$

Des mousses sous la forme de parallélépipèdes ont été analysées dans la bande Ka (24-40 GHz) pour observer l'influence de la densité à travers notamment l'évolution des paramètres  $A$ ,  $R$  et  $T$ . Ces paramètres à 26 GHz sont exposés en Figure 178. Les coefficients de transmission sont plus élevés que ceux trouvés précédemment pour les mousses de carbone standard avec des valeurs comprises entre 14 et 6.5% pour une mousse de 1.9 mm d'épaisseur. L'atténuation électromagnétique est dominée par la réflexion, avec des valeurs bien plus élevées que pour les mousses standard, augmentant de 0.79 à 0.93 pour des densités respectives de 0.036 à  $0.333 \text{ g cm}^{-3}$ . L'absorption est alors très faible avec des valeurs diminuant de 10 à 1% avec l'augmentation de densité. Pour les mousses de densités égales ou supérieures à  $0.14 \text{ g cm}^{-3}$ , le comportement semble identique avec une absorption quasi nulle et une réflexion très élevée. Cette absence de changement des propriétés électromagnétiques pour ces densités peut être expliquée par le fait que la conductivité n'augmente que très faiblement aux hautes densités (revoir Figure 177 (b)).

Comme il peut être observé dans la Table 16, le paramètre  $S_{11}$  est donc beaucoup plus élevé que celui des mousses standard (revoir Table 12), et le blindage électromagnétique (EMI SE) est relativement plus faible avec des valeurs augmentant de 9.44 à 11.81 dB entre les densités 0.036 et  $0.088 \text{ g cm}^{-3}$  et qui semble ensuite légèrement diminuer jusqu'à 10.5 dB pour  $0.333 \text{ g cm}^{-3}$ . Le blindage électromagnétique est maximal pour les densités 0.088 et  $0.140 \text{ g cm}^{-3}$ , correspondant aux mousses dont les tailles de cellules sont les plus grandes. Les différences de tailles de cellules ne sont cependant pas significatives pour pouvoir conclure à un effet de taille de cellule, d'autant plus qu'aucune tendance n'est observable pour les autres mousses.

Pour ces mousses, les cellules et fenêtres sont assez petites, et on pourrait donc penser que le rayonnement électromagnétique rentre plus difficilement dans le matériau et que cela entraîne alors une très forte réflexion sur la face extérieure de l'échantillon. Les différences observées entre les coefficients  $A$ ,  $T$  et  $R$  de ces mousses et des mousses standard analysées précédemment sont cependant très probablement dues à des différences de contact entre les

échantillons et les guides d'onde. L'importance de ce contact métal - mousse de carbone a déjà été étudiée dans des travaux antérieurs [25] où il a été montré qu'un mauvais contact réduit notablement le blindage électromagnétique et ce d'autant plus que la fréquence augmente. Pour les présents tests, l'état de surface des échantillons est aussi important. Nos mousses possèdent de petites cellules et il est très difficile d'évacuer les résidus de cellules issus de la découpe déposés à la surface. Ces débris peuvent ainsi participer à l'augmentation locale de la densité et donc de la réflexion. La taille de cellules a donc très probablement une grande influence sur la détermination de ces paramètres à travers des différences de contacts et d'état de surface. Néanmoins ces effets ne découlent pas des propriétés intrinsèques des matériaux mais plutôt de biais expérimentaux de la méthode de caractérisation. De manière similaire à ce qui a été proposé pour les tests en compression, il serait intéressant de s'attacher à quantifier précisément ces effets, ainsi qu'un moyen de corriger les valeurs. Cette étude complexe n'a cependant pas été réalisée ici.

Dans le cas des tests avec les échantillons sous forme de tiges, la zone de contact entre l'échantillon et le guide d'onde est située en dehors de la zone étudiée, les biais expérimentaux dus aux contacts sont alors négligeables. Or les propriétés diélectriques et le blindage électromagnétique sont intrinsèquement liés, et comme il a été trouvé précédemment que les propriétés diélectriques semblent indépendantes de la taille de cellule, les paramètres  $A$ ,  $R$  et  $T$  devraient l'être aussi. Plus d'informations sont nécessaires pour conclure précisément, mais il apparaît que les tailles de cellules et/ou de fenêtres n'ont pas ou très peu d'influence sur le blindage électromagnétique.

On peut en conclure que les valeurs obtenues ici sont différentes de celles obtenues pour les mousses standards, très probablement à cause de biais expérimentaux présents notamment lors de l'analyse de ces dernières. Mais bien que des différences demeurent, des tendances similaires avec la densité sont observées.

Densité apparente [g cm <sup>-3</sup> ]	$S_{11}$ [dB]	EMI SE [dB]
<b>0.333</b>	- 0.31	10.51
<b>0.269</b>	- 0.33	10.76
<b>0.140</b>	- 0.40	11.31
<b>0.127</b>	- 0.60	10.27
<b>0.088</b>	- 0.67	11.81
<b>0.044</b>	- 0.96	9.63
<b>0.036</b>	- 0.97	9.44

Table 16 Efficacité du blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI SE) et coefficient  $S_{11}$  mesurés et calculés à 26 GHz pour une épaisseur de mousse de carbone de 2 mm.

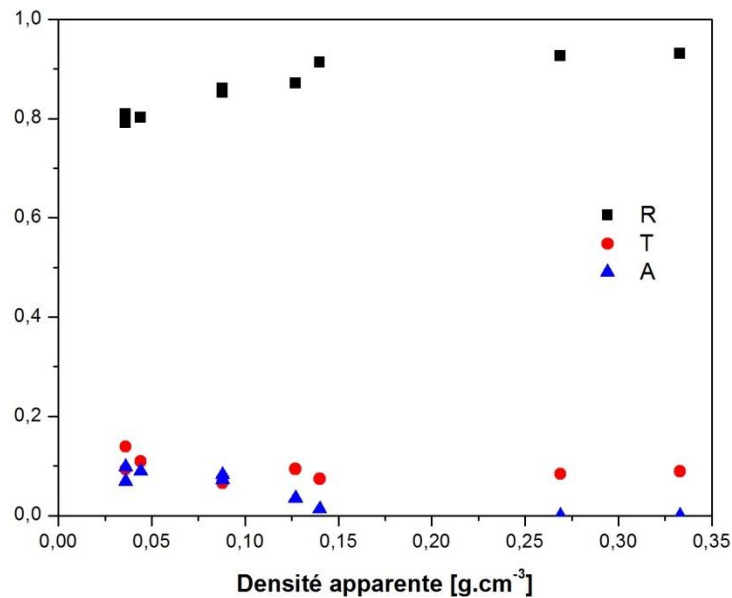


Figure 178 Coefficients de réflexion, transmission et absorption à 26 GHz de mousses de carbone de même taille de cellule et de 1.9 mm d'épaisseur en fonction de la densité apparente.

#### IV/C.2. Etude des propriétés diélectriques de structures variées

Des mousses présentant d'autres types de structures ont aussi été analysées dans le but de confirmer les tendances observées précédemment. Des tests aux basses fréquences ont été réalisés mais les valeurs étaient très dispersées et biaisées à cause de mauvais contacts, elles n'ont donc pas été présentées ici. L'étude s'est donc focalisée sur les propriétés diélectriques dans les microondes aux fréquences 8.64 et 26 GHz (voir Figure 179).

Comme précédemment, les coefficients  $t$  et  $s$  ont été déterminés et sont présentés dans la Table 17. Ils sont très similaires à ceux trouvés à 8.64 GHz dans la Table 15 et aux valeurs déterminées pour les mousses standards à 26 GHz dans la Table 11. Les mousses de cette partie de l'étude possèdent, outre des densités variées (0.025 – 0.269 g cm<sup>-3</sup>), des tailles de cellules (165 – 974 μm) et de fenêtres très différentes. La grande similarité de ces coefficients montre encore une fois que les propriétés diélectriques sont dominées par la porosité (directement liée à la densité) et qu'elles ne dépendent pas de la taille de cellule ou de fenêtre. Le fait que les propriétés diélectriques des mousses réticulées (TRF) se comportent de la même manière que celles des mousses cellulaires va dans le sens de cette affirmation. La seule différence constatée pour ces mousses réticulées est la présence de valeurs de conductivités légèrement supérieures (à densités égales), mais ces dernières peuvent être dues aux faibles dimensions des échantillons comparées aux grandes tailles de cellules des mousses TRF.

Il est aussi notable que l'on ne constate pas de variation des coefficients  $t$  et  $s$  entre les deux domaines de fréquences microondes étudiés. Les coefficients déterminés précédemment en régime statique sont supérieurs à ceux trouvés dans les microondes mais cette différence correspond peut-être encore une fois à un biais expérimental causé par de

mauvais contacts. Il est alors nécessaire de trouver une méthode plus précise pour venir confirmer ces valeurs aux basses fréquences.

L'absence d'effet de taille de cellule a été confirmée à la Figure 180, où un groupe de mousses cellulaires dérivées de tannin de densités similaires ( $0.048 \text{ g cm}^{-3} < \rho < 0.060 \text{ g cm}^{-3}$ ) a été analysée à 8.64 et 26 GHz. Ces données ont été comparées avec les propriétés diélectriques de mousses réticulées (TRF) à 26 GHz, et elles non plus ne présentant aucune variation avec la taille de cellule.

Suite à cette vérification de l'absence d'influence de la taille de cellule sur les propriétés électromagnétiques dans les microondes, il est intéressant de s'interroger sur les différences observées entre les directions XY et Z pour les mousses standard (voir Table 11). En effet les coefficients  $t$  et  $s$  trouvés dans la direction XY des mousses standard sont supérieurs aux coefficients déterminés dans la direction Z qui sont eux-mêmes similaires à tous ceux trouvés pour les autres mousses. Comme la différence de tailles de cellule existant entre les directions XY et Z est faible comparée à celle des mousses analysées en Figure 179 et Figure 180, ces effets ne peuvent être dus à celle-ci. Les cellules dans la direction Z sont plus allongées, mais après avoir observé l'absence d'influence de la structure autre que la densité, un quelconque effet lié à la forme des cellules est aussi peu probable. Les coefficients  $t$  et  $s$  qui ont été obtenus dans la direction XY pour les mousses standard semblent donc surestimés. Les mousses standard ont été préparées dans des béchers selon l'ancienne méthode de synthèse [6]. Elles se présentent donc sous la forme de cylindres où la densité et la taille de cellule diminuent du bas vers le haut. Les petits échantillons découpés selon la direction Z possèdent des densités relativement similaires à celles du cylindre dans son ensemble. Mais suivant la zone où ont été prélevés les échantillons dans la direction XY, ces derniers peuvent posséder des densités relativement différentes. En conclusion, ces effets qui ont été reliés à l'anisotropie à la partie IV/B.2. semblent en réalité provenir de biais expérimentaux liés à mauvaise estimation de la densité des échantillons pour ces mousses standard, qui étaient peu homogènes.

Fréquence	$t$ Direction XY	$s$ Direction XY
<b>8 GHz</b>	0.81	0.31
<b>26GHz</b>	0.73	0.41

Table 17 Coefficients  $t$  et  $s$  obtenus à partir des ajustements présentés à la Figure 179.

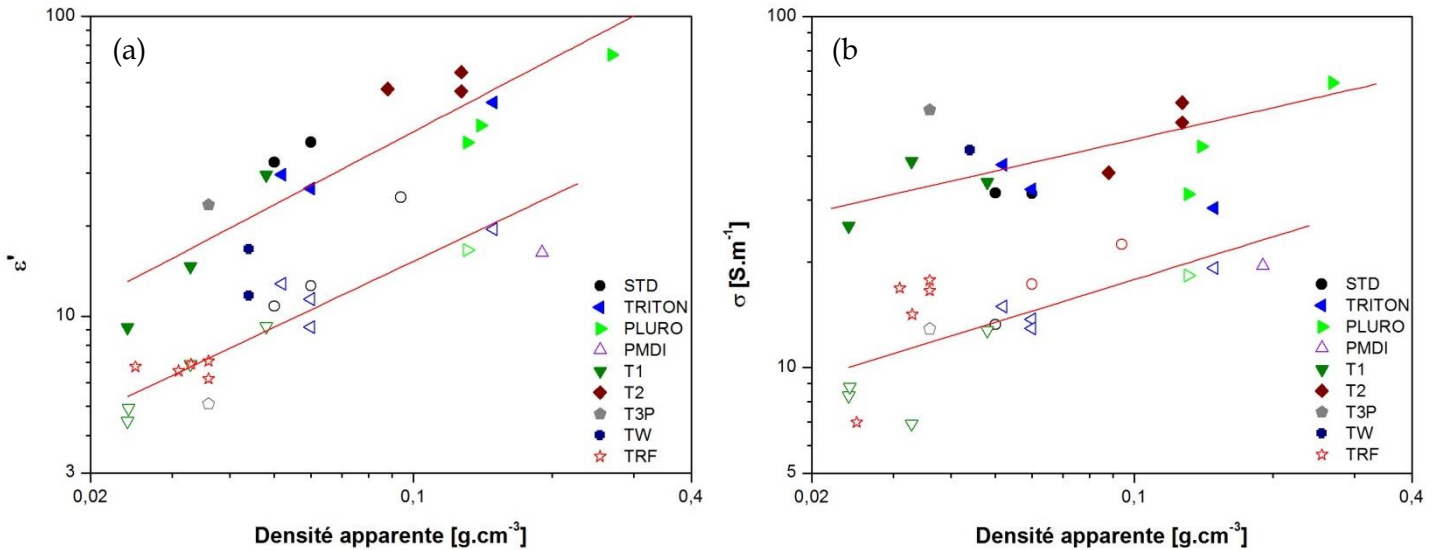


Figure 179 Constante diélectrique (a) et conductivité électrique (b) de différents types de mousses de carbone aux fréquences 8.64 GHz (symboles pleins) et 26 GHz (symboles vides) en fonction de la densité apparente.

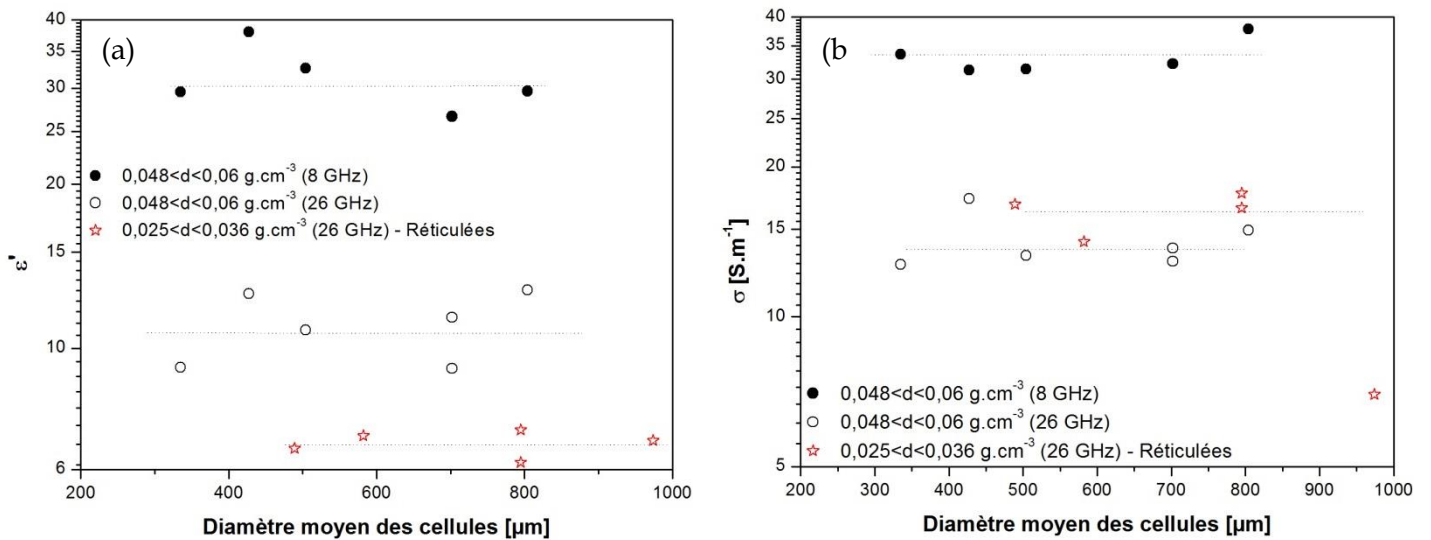


Figure 180 Constante diélectrique (a) et conductivité électrique (b) de mousses de carbone de densités similaires à 8.64 GHz (symboles pleins) et à 26 GHz (symboles vides) en fonction du diamètre moyen des cellules. Les étoiles correspondent aux mousses réticulées TRF.

### IV/C.3. Evolution des propriétés diélectriques avec la fréquence

Maintenant que les propriétés diélectriques ont été étudiées en fonction de la structure des mousses, il est intéressant de regarder plus précisément leur comportement avec la fréquence. La Figure 181 présente l'évolution des parties réelles et imaginaires de trois mousses de carbone de structures différentes en fonction de la fréquence sur les trois bandes fréquentielles étudiées dans les microondes (bandes X, Ka, U). Il s'agit des mousses de formulations de type TRITON, T3P et TRF de densités 0.059, 0.036 et 0.036 g cm<sup>-3</sup>, respectivement. Ces mousses sont les seules à avoir été analysées dans un si grand domaine



fréquentiel car les échantillons deviennent de plus en plus petits lorsque l'on augmente la fréquence, et il est donc très difficile voire impossible de découper des échantillons.

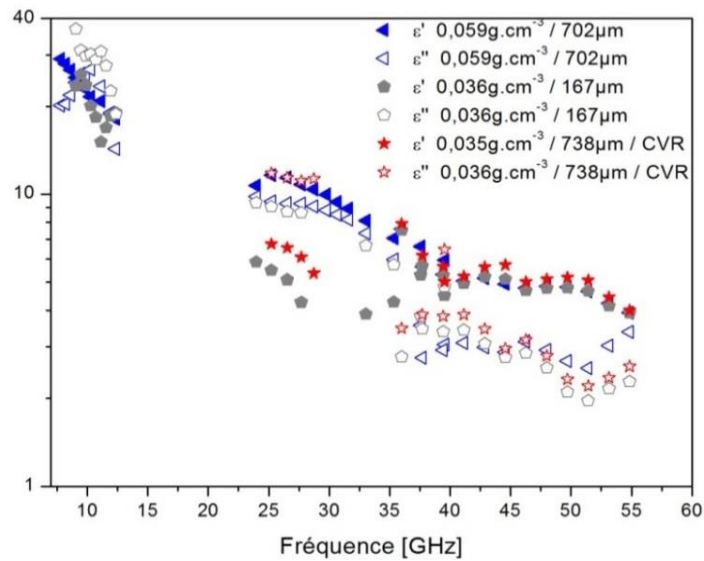


Figure 181 Evolution des parties réelles et imaginaires de trois mousses de carbone de structures différentes en fonction de la fréquence sur les trois bandes fréquentielles étudiées dans les microondes (bandes X, Ka, U). La légende indique la densité, la taille de cellule et, pour les étoiles, la structure réticulée (TRF) est indiquée par la mention « CVR ».

Dans la bande X (8-12 GHz) les valeurs sont, comme constaté précédemment, dispersées et difficilement analysables probablement du fait de la longueur d'onde proche du rayon des échantillons (cylindriques). Sur l'ensemble des domaines étudiés, on constate cependant que les parties réelles et imaginaires de ces mousses diminuent de manière différente avec la fréquence. Les deux mousses de faibles densités (cellulaire et réticulée) présentent le même comportement : la partie imaginaire de la permittivité est supérieure à la partie réelle jusqu'à une fréquence d'environ 35 GHz, au-delà de laquelle la tendance s'inverse. Pour la mousse la plus dense, la partie réelle de la permittivité est cependant toujours supérieure à la partie imaginaire.

On pourrait penser que les différences observées proviennent à nouveau de biais expérimentaux. En effet, la méthode utilisée est précise pour l'étude de matériaux très conducteurs tels que des métaux mais sa précision est moindre pour les mousses du fait de la plus faible densité. Des tests de sensibilité ont été effectués lors de la détermination de la permittivité par une méthode d'optimisation développée dans le laboratoire Lituanien, consistant à observer la dépendance des coefficients de transmission et de réflexion en fonction de la permittivité. Il a alors été trouvé qu'à 30 GHz la précision des mesures est bonne lorsque la permittivité diélectrique est supérieure à 5. Les valeurs trouvées ici sont donc vraisemblablement correctes. L'étude de l'évolution de la permittivité d'un plus grand nombre de mousses entre 24 et 40 GHz (voir Figure 182 et Figure 183) permet aussi de confirmer cette tendance. En effet, quelle que soit la nature (cellulaire ou réticulée) ou la taille des cellules de la mousse, on constate que dans ce domaine de fréquences les parties imaginaires des permittivités sont supérieures aux parties réelles pour les mousses de densités inférieures à environ 0.036 g cm<sup>-3</sup>. Toutes les permittivités des mousses de densités

supérieures présentent la tendance opposée (voir notamment la Figure 183). La seule mousse qui contredit cette observation est la mousse T1 de densité  $0.033 \text{ g cm}^{-3}$  mais une sous-estimation de sa densité peut sans doute expliquer cette déviation à la tendance générale.

Ce changement de comportement électromagnétique en fonction de la densité des mousses peut être observé plus clairement en comparant les pertes tangentielles ( $tg \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) en fonction de la densité à deux fréquences différentes de 8 et 26 GHz (voir Figure 184). Suite aux constatations précédentes que, outre la densité, la structure n'affecte pas la permittivité diélectrique, il n'a pas été jugé nécessaire de distinguer les différents types de mousses dans la Figure 184. Malgré une certaine dispersion des valeurs, on constate que les pertes tangentielles diminuent avec la densité et qu'elles deviennent inférieures à 1 à partir de densités d'environ  $0.047 \text{ g cm}^{-3}$ .

Ces phénomènes peuvent s'expliquer aisément suite à l'étude de l'influence de la densité sur les propriétés diélectriques qui a été effectuée précédemment. Il a été montré que  $\epsilon'$ ,  $\sigma$  et donc  $\epsilon''$  ( $\epsilon'' = \sigma/\epsilon_0 \omega$ ) augmentent avec la densité selon des lois de puissances d'exposants respectifs  $t$  et  $s$ . Il a été trouvé que  $\epsilon'$  augmente plus rapidement avec la densité que  $\epsilon''$  (voir Table 17). Ces résultats sont cohérents avec la Figure 184 car  $tg \delta$  doit donc diminuer avec la densité. De plus  $\epsilon'$  et  $\sigma$  varient avec la densité selon des lois de puissances, leurs variations aux hautes densités sont donc relativement faibles, ce que l'on constate alors aussi pour  $tg \delta$ . Cette décroissance de  $tg \delta$  avec la densité est ici un phénomène notable car on aurait pu s'attendre à un phénomène opposé. En effet les métaux par exemple possèdent de grandes pertes tangentielles et  $tg \delta$  augmente avec la concentration de charges conductrices dans les composites [26]. Ce phénomène est alors uniquement expliqué par l'augmentation rapide de  $\epsilon'$  aux faibles densités. Il est probable que la conductivité et donc les pertes tangentielles deviennent toutes deux très importantes lorsque la densité se rapproche de celle du carbone vitreux non poreux.

Pour maintenant expliquer la variation de ces pertes tangentielles avec la fréquence, il est intéressant de considérer l'impédance complexe  $Z^*$  de la mousse telle que :

$$Z^* = 1/(j \epsilon_0 \omega \epsilon) = Z' - j Z'' \quad \{\text{III-IV/C.1}\}$$

$$Z' = \epsilon'' / [\epsilon_0 \omega (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)] \quad \{\text{III-IV/C.2}\}$$

$$Z'' = \epsilon' / [\epsilon_0 \omega (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)] \quad \{\text{III-IV/C.3}\}$$

Il a été observé que  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  diminuent tous deux avec la fréquence et donc, selon les équations {III-IV/C.2} et {III-IV/C.3},  $Z' = Z''$  lorsque  $\epsilon' = \epsilon''$ . La variation de cette impédance peut aussi être expliquée à travers une analogie avec un simple circuit RC tel que :

$$Z^* = R / (1 + j RC\omega) \quad \{\text{III-IV/C.4}\}$$

$$Z' = R / (1 + (RC\omega)^2) \quad \{\text{III-IV/C.5}\}$$

$$Z'' = R^2 C \omega / (1 + (RC\omega)^2) \quad \{\text{III-IV/C.6}\}$$

De la même manière, selon les équations {III-IV/C.5} et {III-IV/C.6} on a  $Z' = Z''$  (et donc  $\epsilon' = \epsilon''$ ) à la fréquence angulaire  $\omega_0 = 1/RC$ . La résistance électrique  $R$  des mousses de carbone est proportionnelle à l'inverse de la conductivité en régime continu selon la relation

{III-IV/B.4} et donc proportionnelle à  $\epsilon''$ . La capacité  $C$  est directement reliée à  $\epsilon'$  en régime continu à travers la relation {III-IV/B.1}. Donc finalement la fréquence  $\omega_0$  est proportionnelle à  $\tan \delta$  et diminue alors avec la densité des mousses. Les courbes de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  se croisent à la fréquence  $\omega_0$  et les mousses passent d'un comportement résistif à capacitif avec de moindres pertes. Cependant, il faut noter que  $Z''$  est maximum à une fréquence légèrement plus élevée :  $\omega_m = 1/\sqrt{RC}$ . Donc entre  $\omega_0$  et  $\omega_m$  les pertes tangentielles diminuent toujours de manière notable. Au-delà de la fréquence  $\omega_m$ , les deux parties de la permittivité diminuent lentement et les variations de  $\tan \delta$  sont donc faibles.

Pour conclure, aux basses fréquences, l'impédance de la mousse de carbone est élevée et est caractérisée par des pertes élevées (voir la forte diminution de  $\tan \delta$  aux basses fréquences dans [27]). Les propriétés des mousses sur l'ensemble du domaine des radiofréquences peuvent cependant être contrôlées à travers la densité. Lorsque cette dernière augmente, la conductivité et la partie réelle de la permittivité augmente, ce qui provoque alors l'augmentation de la réflexion (voir [28]). Lorsque la densité augmente, le comportement des mousses se rapproche donc de celui d'un métal avec une haute réflectivité et une faible absorption.

L'impédance des mousses augmente avec la fréquence jusqu'à un maximum qui correspond à  $\epsilon' = \epsilon''$  ou  $\omega_0 = 1/RC$  et qui semble apparaître dans le domaine des microondes pour ces mousses (environ à 35 GHz pour les mousses avec  $\rho \approx 0.035 \text{ g cm}^{-3}$ ). Cette fréquence est proportionnelle à  $\tan \delta$  et diminue donc avec la densité. Ces changements peuvent être vus comme l'évolution d'un matériau possédant un comportement similaire à un métal avec une haute impédance, une haute réflexion et une faible absorption aux faibles fréquences, vers celui d'un conducteur avec pertes à cette fréquence  $\omega_0$ . L'augmentation de l'absorption et la diminution de la transmission constatée entre 8 et 26 GHz à la Figure 174 confirme ce changement de comportement. Au-dessus de la fréquence  $\omega_m$ , l'impédance et les pertes tangentielles diminuent lentement, le matériau possède un comportement plus capacitif que résistif, il devient moins réfléchissant et l'absorption devient le principal mécanisme de dissipation.

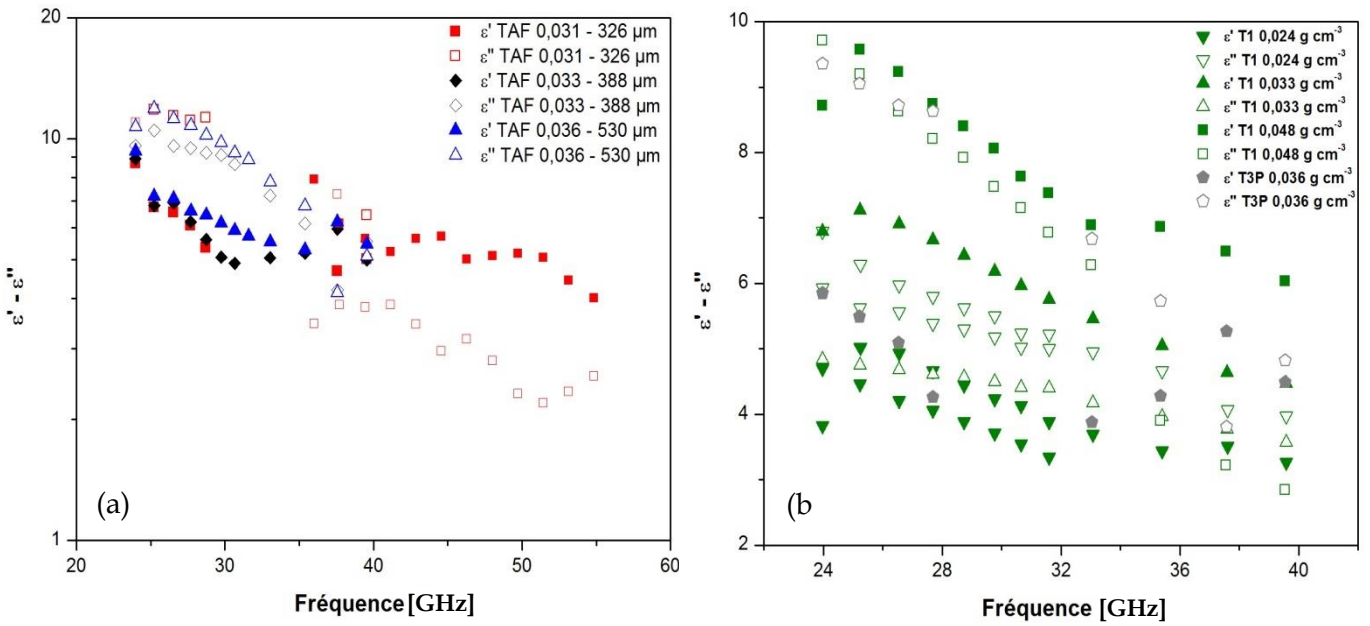


Figure 182 Evolution de la permittivité diélectrique de 24 à 55 GHz de mousses réticulées de type TAF (issues d'imprégnation à l'alcool furfurylique, (a)) et de 24 à 40 GHz de mousses cellulaires de types T1 et T3P (b). La légende indique la densité apparente et la taille de cellule moyenne pour (a).

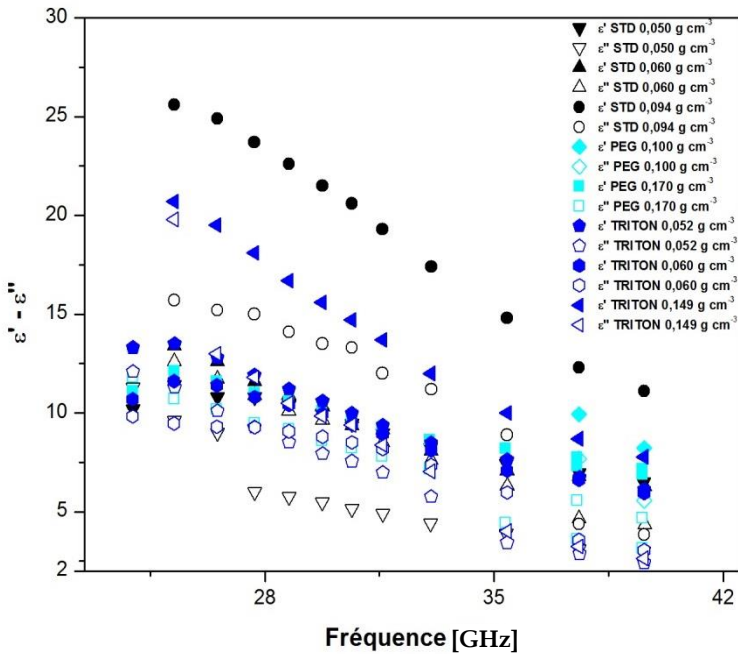


Figure 183 Evolution de la permittivité diélectrique de mousses cellulaires de types STD, PEG et TRITON de 24 à 40 GHz.

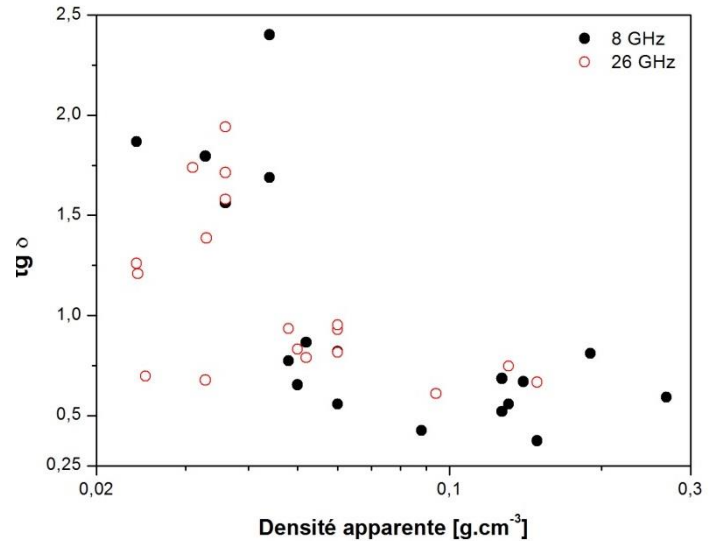


Figure 184 Evolution des pertes tangentielles ( $= \epsilon''/\epsilon'$ ) avec la densité apparente des mousses étudiées à la Figure 179 aux fréquences de 8 et 26 GHz.

## IV/D. Comportement aux fréquences Térhertz et Infrarouges

### IV/D.1. Méthodologie

Après avoir analysé le comportement électromagnétique des basses fréquences aux microondes, il est intéressant maintenant de s'attacher aux plus hautes fréquences et de vérifier l'évolution des propriétés diélectriques jusqu'au domaine de l'infrarouge proche. Pour cela les mousses de carbone ont été analysées par spectrométrie FT-IR en réflexion et transmission à l'aide d'un spectromètre Bruker Vertex 80v (Figure 185) entre 1.5 et 250 THz ( $1.2 \mu m \leq \lambda \leq 200 \mu m$ ). Pour compléter le domaine fréquentiel entre les microondes et l'infrarouge, des mesures ont aussi été effectuées en spectroscopie temporelle térahertz (*time-domain THz spectrometry*) en transmission à l'aide d'un spectromètre EKSLPA T-SPEC (Figure 186) équipé d'un laser femto-seconde (longueur d'onde  $1 \mu m$ , durée de pulse moins de 150 fs) et d'un commutateur photoconducteur GaBiAs utilisé comme émetteur et détecteur de 100 GHz à 1 THz (méthode quasi-optique).

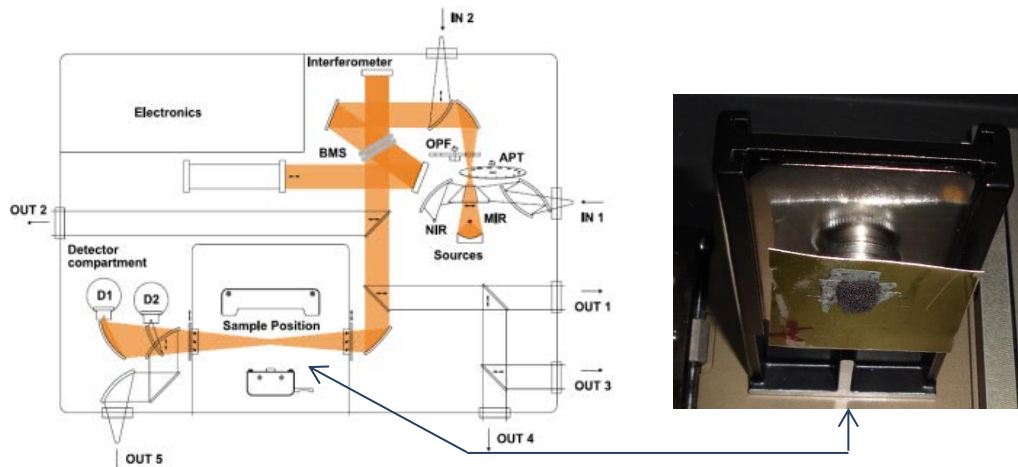


Figure 185 Schéma de principe du spectromètre FT-IR Bruker Vertex 80v et photo du porte-échantillon avec une mousse de carbone (test en transmission).

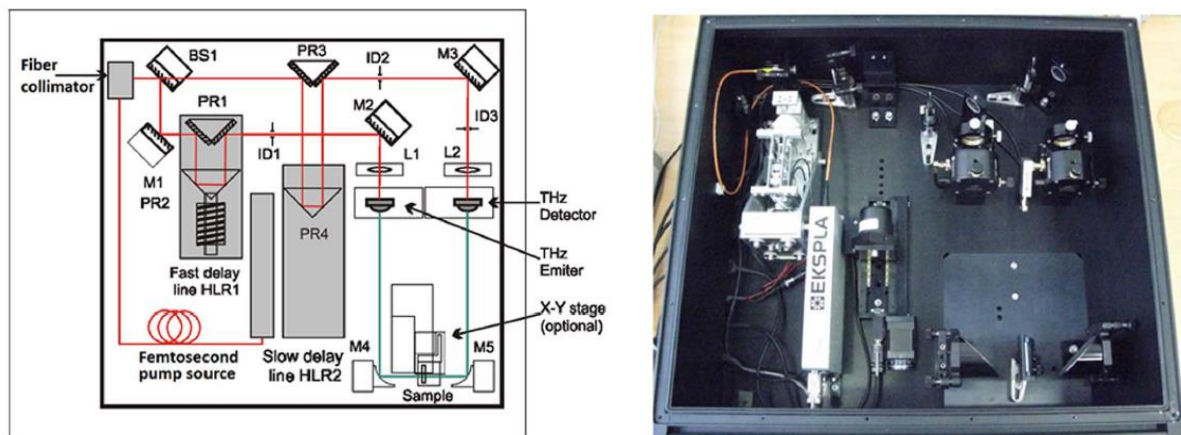


Figure 186 Schéma de principe et photo du spectromètre temporel THz EKSLPA T-SPEC.



Lorsque la fréquence augmente, le rayonnement devient plus énergétique et les interactions avec la matière augmentent. Si l'on veut mesurer les propriétés diélectriques d'un matériau en transmission il faut donc avoir un échantillon d'épaisseur suffisamment faible pour ne pas absorber/réfléchir tout le rayonnement. Les échantillons doivent donc être moins épais que ceux utilisés dans les microondes, et ils deviennent alors très fragiles et difficiles à découper. Dans ce cas, les échantillons les plus facilement analysables sont les mousses réticulées et notamment celles issues des imprégnations à l'alcool furfurylique (TAF) qui permettent d'obtenir des tailles de cellules plus faibles. Les épaisseurs d'échantillon sont d'environ 1 mm mais celles-ci peuvent varier de manière conséquente pour les mousses cellulaires ou celles présentant les plus grandes tailles de cellules. Les caractéristiques des échantillons analysés sont présentées en Table 18.

Type de mousse	Formulation	Densité apparente [g cm <sup>-3</sup> ]	Diamètre de cellule moyen [μm]	Diamètre de brin moyen [μm]
CELLULAIRES	PEG	0.333	152	/
	PEG	0.187	293	/
	TRITON	0.158	296	/
	PLURO	0.269	161	/
	T3DE	0.040	723	/
	T3P	0.036	166	/
	TW	0.044	164	/
	T2	0.129	111	/
	T2	0.088	186	/
RETICULEES	TAF80	0.031	489	33
	TAF60	0.033	582	45
	TAF45	0.036	795	59
	TAF30	0.035	1271	95
	TRF60	0.025	974	68
	RT	0.047	779	49

Table 18 Caractéristiques des mousses analysées dans les domaines des THz et IR.

#### IV/D.2. Tests en transmission

Chaque échantillon a été mesuré sur trois domaines fréquentiels différents pour obtenir une vision globale de l'évolution des propriétés : 0.1-1 THz, 1.5-20 THz et 12-250 THz. Il a été vu précédemment que les valeurs de transmission dans les fréquences microondes sont faibles pour toutes les mousses sans distinction, qu'elles soient réticulées ou cellulaires. Pour des fréquences supérieures à 0.1 THz (= 100 GHz) on peut cependant observer qu'une nette distinction apparaît entre les mousses cellulaires et réticulées (voir Figure 187).

Pour les cellulaires, la transmission tend en moyenne à baisser quand la fréquence augmente, et ce dès 0.1 THz, avec des valeurs d'environ 0.01 à 0.05 pour atteindre des valeurs aussi faibles que 10<sup>-3</sup>. Ces mousses ne transmettent quasiment aucun signal, les



données sont très bruitées et parfois complètement inexploitables. Il a donc été très difficile de réaliser des tests avec ces mousses. Il semblerait qu'un ou deux pics de transmission soient visibles entre 1 et 3 THz mais rien ne peut être conclu à partir de ces données à part que les mousses cellulaires sont quasiment opaques dans le domaine THz-IR.

Pour les mousses réticulées, la transmission n'est pas négligeable et au contraire augmente de manière globale dans les THz et l'infrarouge. En observant les courbes de transmission des mousses TAF qui augmentent avec la taille de cellules (voir TAF80 à TAF30), il est notable que la transmission augmente avec la taille de cellule (ou de fenêtre). La mousse réticulée dérivée de tannin RT présente quant à elle une transmission faible qui peut être attribuée à la densité plus élevée mais plus certainement au grand désordre de cette mousse.

De larges pics de transmissions peuvent être observés entre environ 0.2 et 3 THz. Il est difficile d'observer clairement ces pics car ils se situent entre deux domaines d'études. De plus, les échantillons utilisés dans la Figure 187 pour les mesures infrarouges peuvent présenter des épaisseurs légèrement différentes de celles des échantillons mesurés dans les THz. Les mesures dans l'infrarouge ont donc été réalisées une seconde fois avec des échantillons d'épaisseurs plus homogènes d'une mousse à l'autre, et sont présentées en Figure 188.

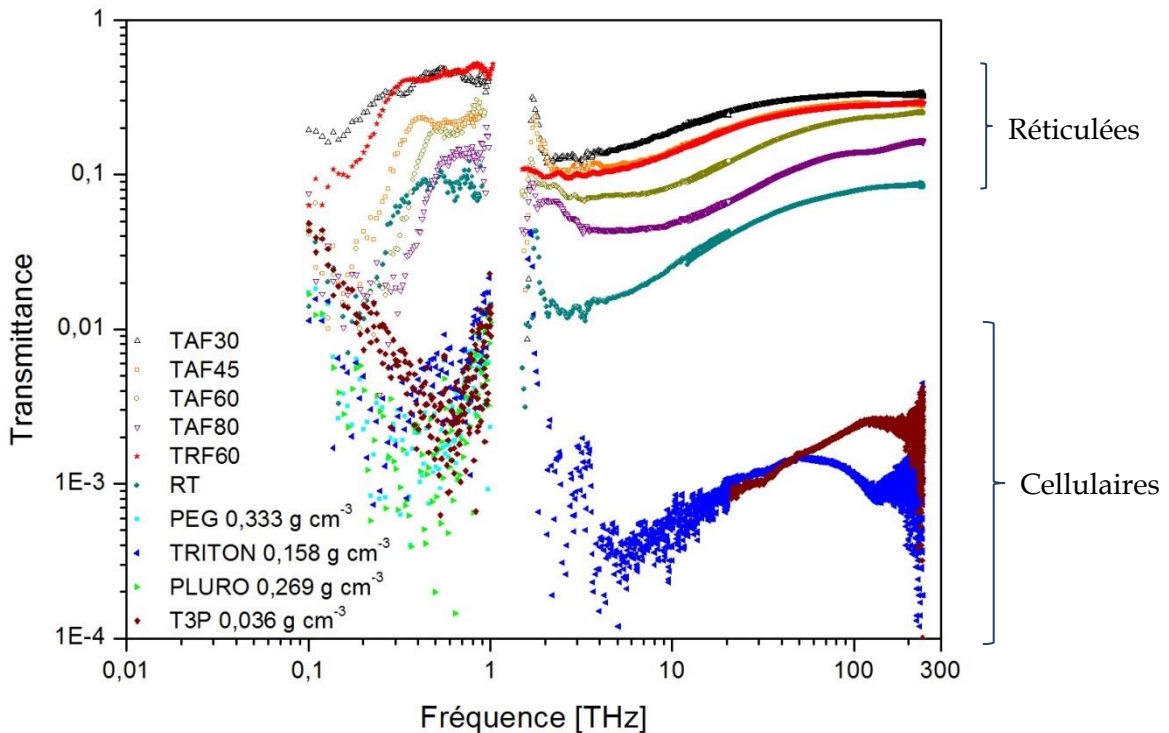


Figure 187 Transmittance de mousses de carbone mesurées dans les térahertz et l'infrarouge.

La Figure 188 (b) présente la transmittance de mousses réticulées en fonction de la fréquence. L'absorbance (Figure 188 (a)) a aussi été calculée selon la loi de Beer-Lambert et présentée en fonction du nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  pour faciliter la comparaison avec les données de la littérature, qui sont généralement présentées sous cette forme dans le domaine de l'infrarouge.

La transmission dans ce domaine dépend grandement de la taille de cellule. On peut distinguer trois variations notables : l'augmentation de la transmission de manière générale, la forme et l'intensité du pic de transmission, et la fréquence à laquelle la transmission converge vers une valeur maximale dans l'infrarouge moyen (vers environ 100 THz). Ces deux dernières caractéristiques sont probablement liées à un phénomène de résonance correspondant au pic de transmission vers approximativement 1 THz et qui semble avoir une influence sur une large gamme de fréquences.

L'étude de ce domaine fréquentiel est encore assez rare. Les matériaux carbonés sont généralement caractérisés en spectroscopie Raman et possèdent deux pics caractéristiques correspondant à des nombres d'ondes d'environ 18100 et 17900  $\text{cm}^{-1}$  (avec une excitatrice à 514 nm), correspondant aux résonances de phonons (ici fin du domaine d'étude). Les études de spectrométrie infrarouge s'intéressent en général à des nombres d'ondes supérieurs à 500  $\text{cm}^{-1}$  [29–32]. Une étude [33] concernant des charbons provenant de la carbonisation de biomasse a cependant été réalisée en spectroscopie terahertz entre 250 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . Mais le type de pic de transmission vers 1 THz observé ici n'a encore jamais été reporté dans la littérature pour des matériaux carbonés.

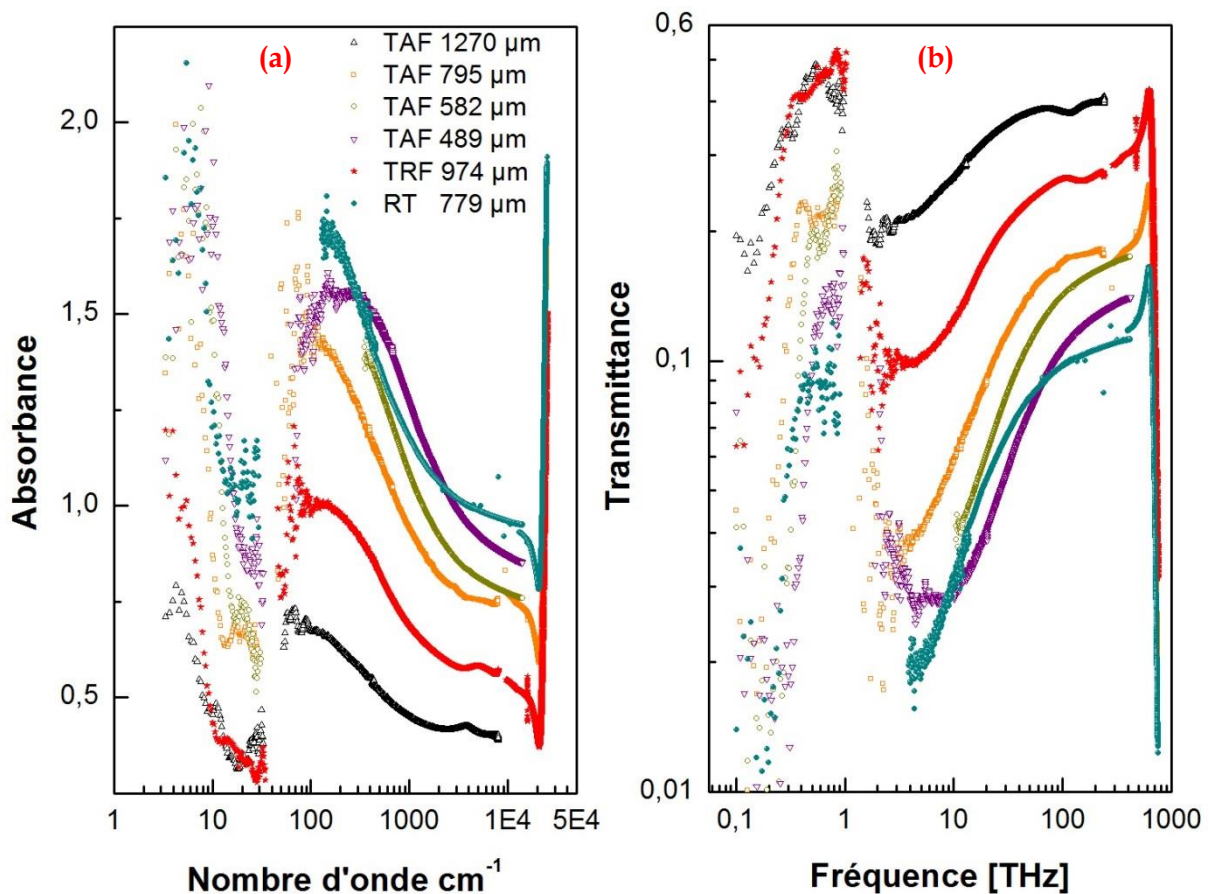


Figure 188 Absorbance (a) et transmittance (b) de mousses de carbone réticulées dans les térahertz et l'infrarouge. Les tailles de cellules et les types de formulations sont indiqués dans la légende.

Comme ce pic de transmission dans les térahertz dépend de la structure de la mousse, on pourrait penser à un effet de type guide d'onde. Les cellules ou les fenêtres peuvent alors être vues comme autant de guides d'onde où seulement certains types d'ondes monochromatiques peuvent se propager, appelés modes et dépendant des dimensions du guide d'onde. Si l'on considère qu'elles se comportent comme des guides d'onde rectangulaires, elles se comportent alors comme des filtres passe-haut où différents modes peuvent se propager possédant différentes fréquences de coupures. Le mode correspondant à la fréquence de coupure la plus basse est le mode fondamental ( $TE_{10}$  pour un guide rectangulaire).

Si l'on considère les cellules ou les fenêtres comme des guides d'onde rectangulaires, les fréquences de coupures  $f_c$  et celles où la transmission est maximale  $f_m$  peuvent être calculées à l'aide des diamètres moyens de fenêtres ou de cellules  $a$  à partir de  $f_c = c/2a$  et  $f_m = 2c/a$  avec  $c$  la vitesse de la lumière. Ces fréquences correspondent uniquement au mode fondamental  $TE_{10}$  du guide d'onde rectangulaire. Les fréquences correspondant aux transmissions minimales et maximales dans les térahertz ont été déterminées à partir des données de la Figure 188 (b), puis comparées aux valeurs calculées en considérant les cellules (Figure 189 (a)) ou les fenêtres (Figure 189 (b)) comme des guides d'onde.

On peut alors aisément observer que les valeurs calculées en considérant les cellules (Figure 189 (a)) comme des guides d'onde présentent une bonne corrélation avec les données expérimentales. Les deux fréquences de transmission maximales correspondant aux tailles de cellules les plus faibles sont inférieures aux valeurs théoriques mais ces dernières sont cependant en dehors du domaine fréquentiel étudié. Les fréquences calculées en tenant compte des fenêtres (Figure 189 (b)) sont plus élevées que les valeurs mesurées. Ces fréquences peuvent cependant correspondre à un second phénomène de résonance provoqué par les fenêtres et correspondant aux très faibles pics relativement bruités présents approximativement entre 1.5 et 5 THz.

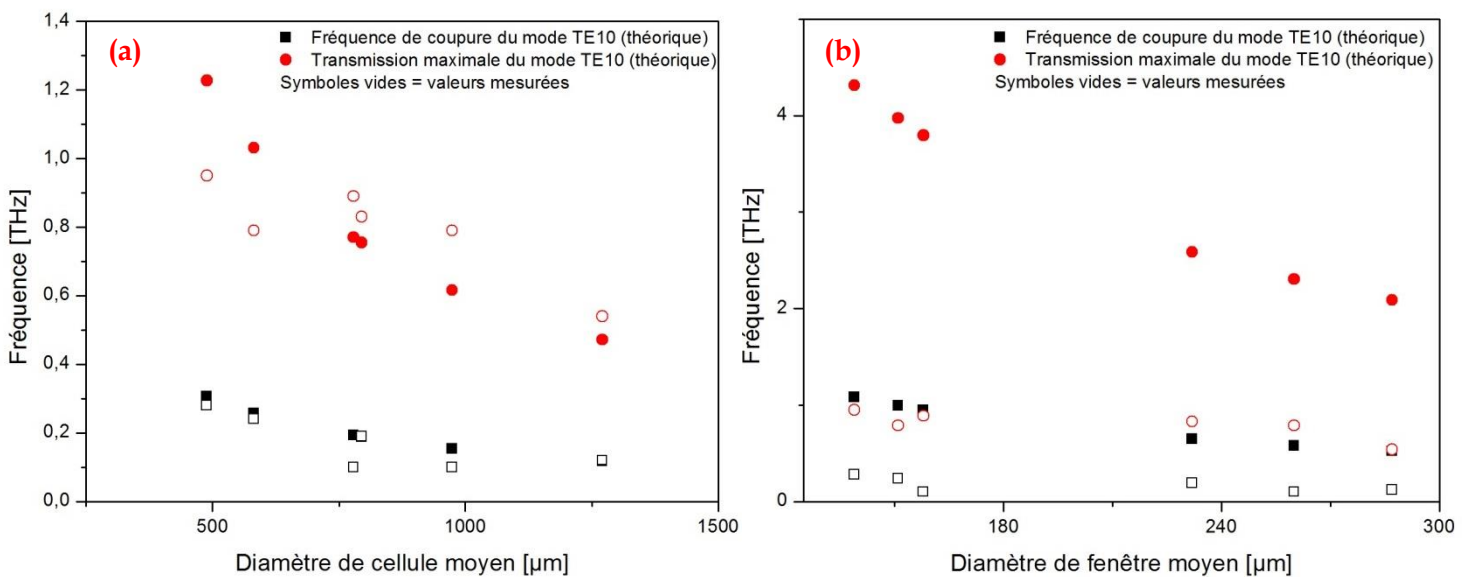


Figure 189 Comparaison des valeurs théoriques des fréquences de coupure et de transmission maximale du mode  $TE_{10}$  en considérant les cellules (a) ou les fenêtres (b) comme des guides d'onde rectangulaires.

Ces simples relations avec les propriétés des guides d'onde rectangulaires permettent de bien définir les fréquences où la transmission commence à augmenter et celle où elle est maximale. Néanmoins comme il a été précisé précédemment, les guides d'onde fonctionnent comme des filtres passe-haut où différents modes peuvent se propager. Or pour les mousses réticulées, le maximum de transmission est suivi d'une chute rapide et relativement importante et un maximum de transmission n'est retrouvé que vers quelques centaines de térahertz. Il est alors possible que les modes d'ordres supérieurs soient fortement amortis et donc difficilement discernables sur les courbes de transmission.

Une autre explication plausible à ce pic suivi d'une décroissance de transmission, est celui de l'accroissement de la transmission provoquée par l'excitation de plasmons de surfaces, qui est un phénomène bien connu dans ces fréquences térahertz pour des plaques métalliques multiples perforées [34-40]. Ces plasmons correspondent aux oscillations collectives des électrons du conducteur à l'interface avec un milieu diélectrique (ici l'air). Ces ondes de surface peuvent alors être mises en résonance sous l'action d'un rayonnement électromagnétique. Dans le cas particulier des plaques conductrices perforées de multiples trous (de manière périodique ou non), des pics de transmission très intenses provenant de modes de résonance particuliers des plasmons sont observés. Des transmissions plus élevées que ce qui devrait passer à travers les trous sont observées du fait de ces résonances particulières. Ces phénomènes sont intéressants ici car ils dépendent de la taille des perforations et se présentent sous la forme de pics de transmissions plus ou moins larges, selon la structure. La longueur d'onde caractéristique de ces plasmons, correspondant au minimum de transmission suivant le pic, s'exprime en fonction de la taille des perforations  $a$  (ici la taille de cellule ou de fenêtre) et de la permittivité diélectrique du matériau  $\epsilon_m$  (ici des brins de la mousse) selon [38]:

$$\lambda = \frac{a\sqrt{\epsilon_m}}{\sqrt{(m^2 + n^2)}} \quad \{\text{III-IV/D.1}\}$$

où  $m$  et  $n$  correspondent aux différents ordres de résonance des plasmons de surface. Ne connaissant pas la permittivité diélectrique des brins, il n'est cependant pas possible de calculer cette longueur d'onde ici. L'absence d'autres pics de transmission et l'augmentation graduelle de la transmission aux plus hautes fréquences peuvent être dues à l'absence de plasmons de surface d'ordre supérieur. Ces notions très complexes ne seront pas plus détaillées ici et méritent de plus amples recherches pour être éclaircies.

### IV/D.3. Tests en réflexion

Il a été montré que les mousses cellulaires ne transmettent quasiment aucun rayonnement même avec des épaisseurs aussi faibles que 0.7 mm. Mais la nature du phénomène, absorption ou réflexion, n'est pas connue. Pour vérifier cela, des tests en réflexion ont été réalisés sur huit mousses cellulaires différentes à l'aide de l'accessoire Pike EasiDiff Diffuse Reflectance (Figure 190) sur le spectromètre FT-IR dans le domaine 1.5-20 THz. Lors de ces tests, le rayonnement incident est réfléchi sur la surface de l'échantillon présent au centre d'une cavité. Cette dernière est une chambre de réflexion usuellement utilisée pour des poudres et permettant de collecter tous les signaux réfléchis dans des directions variées. Il est notable que pour cette technique l'épaisseur de l'échantillon n'a pas d'importance, et les échantillons déjà testés en transmission ont été réutilisés.



Figure 190 Système Pike EasiDiff Diffuse reflectance inséré à la place du porte-échantillon dans le spectromètre Vertex 80 pour effectuer les tests en réflexion.

Les mousses cellulaires présentent de très faibles réflexions dans le domaine des THz et qui décroissent avec la fréquence d'une valeur d'environ 0.1, mesurée à 1.5 THz, à  $2.4 \times 10^{-3}$  à environ 10-20 THz (voir Figure 191). Il est aussi notable que l'on observe des pics de réflexion à des fréquences similaires à celles observées en transmission (Figure 187). La réflexion semble augmenter légèrement avec la densité. Les deux mousses les plus denses possèdent notamment des réflexions relativement plus élevées jusqu'à 20 THz. Pour ces deux mousses cette différence marquante peut cependant être due au fait que des cellules soient obstruées par de la poudre produite lors de la découpe et qui est très difficile à extraire. Il peut donc être considéré que la réflexion, qui est prépondérante dans le domaine des microondes, diminue avec la fréquence pour devenir négligeable à partir de quelques THz. Comme ces mousses présentent aussi des transmissions quasi nulles, il peut être conclu que les mousses de carbone cellulaires absorbent quasiment tout le rayonnement dans le domaine des THz et infrarouge. Ces résultats sont cohérents avec des travaux antérieurs [41] qui ont étudié les propriétés radiatives de mousses de carbone standard dans le domaine de l'infrarouge moyen  $1.4 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 12.5 \mu\text{m}$  (24 à 214 THz). Dans ces travaux, il avait été montré que les mousses de carbone dérivées de tannin présentent de très hautes absorbances et de faibles conductivités thermiques ne dépendant que très peu de la fréquence. Il avait de plus été montré que leur émissivité totale et que la partie radiative de leur conductivité



augmentaient avec la température. Les mousses de carbone cellulaires présentent donc un comportement proche des corps noirs dans le domaine des THz et IR.

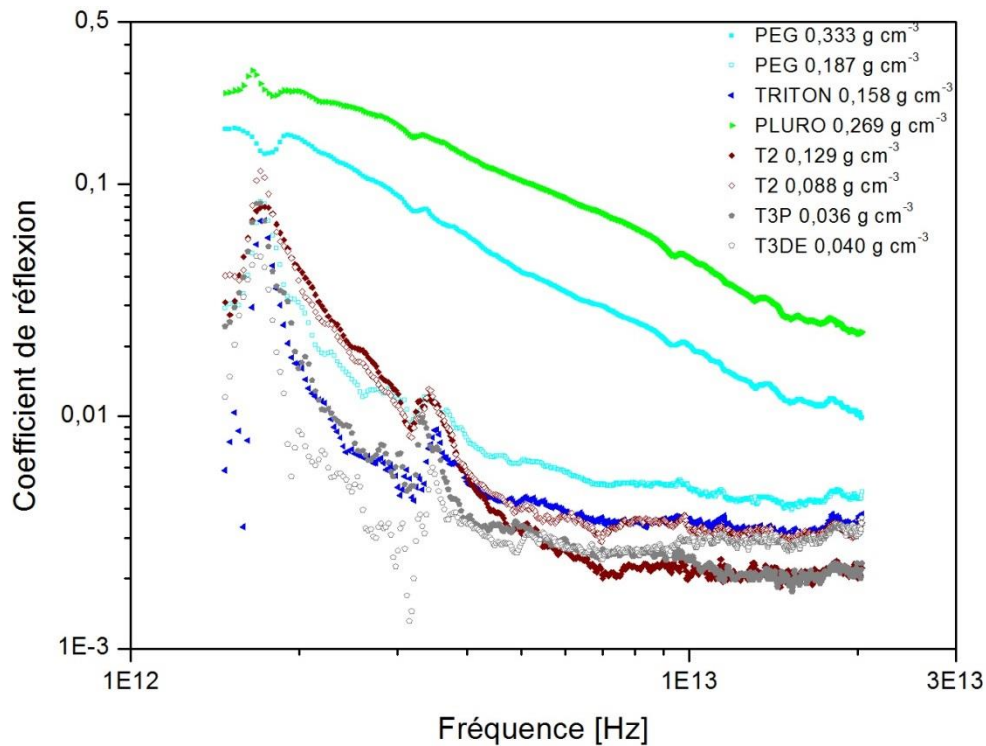


Figure 191 Coefficients de réflexion de différentes mousses de carbone cellulaires entre 1.5 et 20 THz.

#### IV/E. Conclusion et perspectives

Dans cette partie, l'influence de la structure des mousses de carbone sur leurs propriétés électromagnétiques a été étudiée sur une large plage fréquentielle : du régime statique aux basses fréquences (20 Hz à 1 MHz), puis au domaine des microondes (3 guides d'onde de plages fréquentielles 8-12, 24-40 et 35-55 GHz), aux ondes térahertz (100 GHz à 1 THz), pour finir dans l'infrarouge proche (1.5-250 THz).

Il a été trouvé que la densité est le paramètre dominant les propriétés électromagnétiques jusqu'à la fin des microondes, donc dans toutes les radiofréquences. De manière similaire à un système percolant, la partie réelle de la permittivité et la conductivité augmentent avec la densité selon des lois de puissances dont les exposants diminuent avec la fréquence. Il est notable que la partie réelle de la permittivité augmente plus rapidement que la conductivité avec la densité. Il a été montré que la conductivité en régime continu augmente avec la température selon la loi de Mott pour les conducteurs désordonnés. Les coefficients de cette loi augmentent alors avec la densité des mousses. En régime alternatif, lorsque la fréquence augmente, la conductivité augmente selon la relation {III-IV/B.10}. Aucun changement des propriétés électromagnétiques n'a cependant été constaté en variant d'autres paramètres de structure tels que la taille de cellules ou l'interconnectivité.

Aux basses fréquences, la partie imaginaire de la permittivité est supérieure à la partie réelle. Les mousses possèdent alors des comportements proches des métaux avec une haute impédance et de grandes pertes tangentielles. Lorsque la densité augmente, la



conductivité et la partie réelle de la permittivité augmente, ce qui provoque alors l'augmentation de la réflexion et la diminution de l'absorption.

La partie imaginaire diminue plus rapidement que la partie réelle avec la fréquence, et elles convergent donc vers une même valeur. La fréquence à laquelle  $\epsilon'=\epsilon''$  diminue avec la densité. Il a été vérifié que, pour des mousses densités  $0.036 \text{ g cm}^{-3}$ , cette fréquence apparaît environ à 35 GHz et il est supposé que pour les mousses les plus denses elle apparaît entre 1 MHz et 8 GHz (domaine non étudié). Les mousses qui se comportent comme des métaux avec de hautes impédances aux basses fréquences deviennent des conducteurs avec pertes vers cette fréquence où  $\epsilon'=\epsilon''$ . Il a ainsi été constaté que la réflexion diminue et l'absorption augmente avec la fréquence. A partir d'une fréquence légèrement supérieure à celle où  $\epsilon'=\epsilon''$ , les mousses possèdent un comportement plus capacitif que résistif, l'impédance et les pertes tangentielles diminuent lentement, et l'absorption devient le principal mécanisme de dissipation.

L'étude des propriétés électromagnétiques dans les domaines térahertz et infrarouge a permis de montrer que le comportement des mousses change à la fin des microondes. En effet, pour les mousses cellulaires, la transmission et la réflexion diminuent pour devenir négligeables dans l'infrarouge. Les mousses se comportent alors de manière similaire à des corps noirs qui transforment tout le rayonnement en chaleur. Les mousses réticulées possèdent au contraire des transmissions qui ne sont pas négligeables et qui augmentent de manière générale avec la taille de cellule. La densité ne semble cependant pas avoir une influence notable dans ce domaine fréquentiel, que cela soit pour les mousses réticulées ou cellulaires. Des phénomènes de résonance sont observés pour les mousses réticulées entre environ 0.2 et 3 THz. En effet, à ces fréquences, la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la taille des cellules. Il a été montré que les fréquences correspondant aux minima et maxima de transmission de ces pics de résonance peuvent être déterminées en considérant le mode fondamental  $TE_{10}$  d'un guide d'onde rectangulaire dont la plus grande dimension est le diamètre de cellule moyen. La décroissance de la transmission vers quelques térahertz puis son augmentation ne sont cependant pas clairement expliquées. Ces phénomènes peuvent être liés aux excitations de plasmons de surface mais une étude plus approfondie est nécessaire pour être capable de décrire précisément les phénomènes mis en jeu. Si ces phénomènes sont mieux compris, les mousses pourraient être utilisées par exemple en tant que filtre passe-bande peu chers, facilement réalisables et dont les fréquences de coupure pourraient être contrôlées à travers la taille de cellule.

Pour continuer cette étude, il serait aussi intéressant d'étudier plus en profondeur les mécanismes de réflexion, transmission et absorption, tout en précisant les phénomènes apparaissant aux interfaces métal-mousse de carbone. Il serait notamment intéressant d'étudier les propriétés des composites sous la forme desquels les mousses de carbone sont utilisables, et notamment des sandwichs carbone-carbone. Et comme la tendance est à l'élaboration de matériaux architecturés ou hybrides complexes et de hautes performances, ces mousses pourraient être par exemple imprégnées de diverses céramiques (par exemple du SiC) ou de composites pour réaliser des absorbants électromagnétiques hautes températures.

On peut s'attendre à ce que ces présents travaux apportent une vision à la fois globale et précise des phénomènes mis en jeux pour faciliter la modélisation et l'optimisation des propriétés électromagnétiques des mousses de carbone. La modélisation des propriétés n'a pas été approfondie ici mais différentes équipes de recherche travaillent actuellement sur ce sujet. Une collaboration avec le Research Institute for Nuclear Problems de l'Université d'Etat Biélorusse de Minsk a en effet déjà permis d'aborder la modélisation des propriétés électromagnétiques de mousses réticulées et de publier sur ce sujet (« *Electromagnetic properties of polyurethane template-based carbon foams in Ka-band* ». Physica Scripta **90** (2015) 094019-1 – 094019-6).

## Bibliographie

- [1] Kuzhir PP, Paddubskaya AG, Shuba MV, Maksimenko SA, Celzard A, Fierro V, et al. Electromagnetic shielding efficiency in Ka-band: carbon foam versus epoxy/carbon nanotube composites. *J Nanophotonics* 2012;6:061715–061715.
- [2] Yang J, Shen Z, Hao Z. Microwave characteristics of sandwich composites with mesophase pitch carbon foams as core. *Carbon* 2004;42:1882–5. doi:10.1016/j.carbon.2004.03.017.
- [3] Fang Z, Cao X, Li C, Zhang H, Zhang J, Zhang H. Investigation of carbon foams as microwave absorber: Numerical prediction and experimental validation. *Carbon* 2006;44:3368–70. doi:10.1016/j.carbon.2006.07.014.
- [4] Moglie F, Micheli D, Laurenzi S, Marchetti M, Mariani Primiani V. Electromagnetic shielding performance of carbon foams. *Carbon* 2012;50:1972–80. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.053.
- [5] Micheli D, Morles RB, Marchetti M, Moglie F, Mariani Primiani V. Broadband electromagnetic characterization of carbon foam to metal contact. *Carbon* 2014;68:149–58. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.074.
- [6] Zhao W, Pizzi A, Fierro V, Du G, Celzard A. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part I: Cell structure. *Mater Chem Phys* 2010;122:175–82. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.02.062.
- [7] Grigas J. *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectric and Related Materials*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishing; 1996.
- [8] Brosseau C, Boulic F, Queffelec P, Bourbigot C, Mest YL, Loaec J, et al. Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. *J Appl Phys* 1997;81:882–91. doi:10.1063/1.364173.
- [9] Park SH, Thielemann P, Asbeck P, Bandaru PR. Enhanced dielectric constants and shielding effectiveness of, uniformly dispersed, functionalized carbon nanotube composites. *Appl Phys Lett* 2009;94:243111. doi:10.1063/1.3156032.
- [10] Wang L, Dang Z-M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold. *Appl Phys Lett* 2005;87:042903. doi:10.1063/1.1996842.
- [11] Deptuck D, Harrison JP, Zawadzki P. Measurement of elasticity and conductivity of a three-dimensional percolation system. *Phys Rev Lett* 1985;54:913–6. doi:10.1103/PhysRevLett.54.913.
- [12] Celzard A, Mareche JF, Payot F, Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* 2002;40:2801–15. doi:10.1016/S0008-6223(02)00196-3.
- [13] Zhao W, Fierro V, Pizzi A, Du G, Celzard A. Effect of composition and processing parameters on the characteristics of tannin-based rigid foams. Part II: Physical properties. *Mater Chem Phys* 2010;123:210–7. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.03.084.
- [14] Adler J. Conductivity exponents from the analysis of series expansions for random resistor networks. *J Phys Math Gen* 1985;18:307. doi:10.1088/0305-4470/18/2/020.
- [15] Gingold DB, Lobb CJ. Percolative conduction in three dimensions. *Phys Rev B* 1990;42:8220–4. doi:10.1103/PhysRevB.42.8220.
- [16] Nuzhnyy D, Savinov M, Bovtun V, Kempa M, Petzelt J, Mayoral B, et al. Broad-band conductivity and dielectric spectroscopy of composites of multiwalled carbon nanotubes and poly(ethylene terephthalate) around their low percolation threshold. *Nanotechnology* 2013;24:055707. doi:10.1088/0957-4484/24/5/055707.
- [17] Luo XC, Chugh R, Biller BC, Hoi YM, Chung DDL. Electronic applications of flexible graphite. *J Electron Mater* 2002;31:535–44. doi:10.1007/s11664-002-0111-x.
- [18] Chung B-K. Dielectric constant measurement for thin material at microwave frequencies. *Prog Electromagn Res-Pier* 2007;75:239–52. doi:10.2528/PIER07052801.

- [19] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular Solids: Structure and Properties. 2nd ed. Cambridge University Press; 1999.
- [20] Rushman DF, Strivens MA. The effective permittivity of two-phase systems. Proc Phys Soc 1947;59:1011-6. doi:10.1088/0959-5309/59/6/312.
- [21] Mott NF. Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials. J Non-Cryst Solids 1972;8-10:1-18. doi:10.1016/0022-3093(72)90112-3.
- [22] Wiley: Carbon Based Solids and Materials - Pierre Delhaes. <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118600886.html>.
- [23] Uher C, Sander LM. Unusual temperature dependence of the resistivity of exfoliated graphites. Phys Rev B 1983;27:1326-32. doi:10.1103/PhysRevB.27.1326.
- [24] Shklovskii BI, Efros AL. Electronic Properties of Doped Semiconductors. vol. 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1984.
- [25] Micheli D, Morles RB, Marchetti M, Moglie F, Mariani Primiani V. Broadband electromagnetic characterization of carbon foam to metal contact. Carbon 2014;68:149-58. doi:10.1016/j.carbon.2013.10.074.
- [26] Saini P, Choudhary V, Singh BP, Mathur RB, Dhawan SK. Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. Mater Chem Phys 2009;113:919-26. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.08.065.
- [27] Kuzhir P, Paddubskaya A, Sergey A., Celzard A, Fierro V, Amaral-Labat G, et al. Highly porous conducting carbon foams for electromagnetic applications 2012. doi:10.1109/EMCEurope.2012.6396811.
- [28] Kuzhir P, Paddubskaya A, Bychanok D, Nemilentsau A, Shuba M, Plusch A, et al. Microwave probing of nanocarbon based epoxy resin composite films: Toward electromagnetic shielding. Thin Solid Films 2011;519:4114-8. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.198.
- [29] Dovbeshko GI, Romanyuk VR, Pidgirnyi DV, Cherepanov VV, Andreev EO, Levin VM, et al. Optical Properties of Pyrolytic Carbon Films Versus Graphite and Graphene. Nanoscale Res Lett 2015;10. doi:10.1186/s11671-015-0946-8.
- [30] Wang H, Guo JQ, Zhou YS. Understanding terahertz optical properties of amorphous carbon thin films. Carbon 2013;64:67-71. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.028.
- [31] Kaufman JH, Metin S, Saperstein DD. Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: Infrared observation of the Raman-active G and D bands. Phys Rev B 1989;39:13053.
- [32] Dayana K, Fadzilah AN, Rusop M. Optical properties of amorphous carbon thin films deposited by thermal CVD using camphor oil. Res. Dev. SCORED 2011 IEEE Stud. Conf. On, IEEE; 2011, p. 25-9.
- [33] Lepodise LM, Horvat J, Lewis RA. Signature of aromatic carbons in the terahertz spectroscopy of bio-chars. Infrared Millim. Terahertz Waves IRMMW-THz 2013 38th Int. Conf. On, IEEE; 2013, p. 1-2.
- [34] Nguyen TD, Liu S, Kumar G, Nahata A, Vardeny ZV. Terahertz plasmonic properties of highly oriented pyrolytic graphite. Appl Phys Lett 2013;102:171107. doi:10.1063/1.4803548.
- [35] Lee J, Seo M, Kang D, Khim K, Jeoung S, Kim D. Terahertz Electromagnetic Wave Transmission through Random Arrays of Single Rectangular Holes and Slits in Thin Metallic Sheets. Phys Rev Lett 2007;99. doi:10.1103/PhysRevLett.99.137401.
- [36] Vincenti MA, de Ceglia D, Grande M, D'Orazio A, Scalora M. Tailoring Absorption in Metal Gratings with Resonant Ultrathin Bridges. Plasmonics 2013;8:1445-56. doi:10.1007/s11468-013-9558-2.
- [37] Garcia-Vidal FJ, Martin-Moreno L, Ebbesen TW, Kuipers L. Light passing through subwavelength apertures. Rev Mod Phys 2010;82:729-87. doi:10.1103/RevModPhys.82.729.

- [38] Yang Y, Grischkowsky DR. High-Resolution THz Transmission and Reflection Measurements and Consequent Understanding of Resonant Hole-Arrays. *IEEE Trans Terahertz Sci Technol* 2013;3:151-7. doi:10.1109/TTHZ.2013.2241426.
- [39] He X, Lu H. Graphene-supported tunable extraordinary transmission. *Nanotechnology* 2014;25:325201. doi:10.1088/0957-4484/25/32/325201.
- [40] Gómez Rivas J, Schotsch C, Haring Bolivar P, Kurz H. Enhanced transmission of THz radiation through subwavelength holes. *Phys Rev B* 2003;68. doi:10.1103/PhysRevB.68.201306.
- [41] Celzard A, Tondi G, Lacroix D, Jeandel G, Monod B, Fierro V, et al. Radiative properties of tannin-based, glasslike, carbon foams. *Carbon* 2012;50:4102-13. doi:10.1016/j.carbon.2012.04.058.

---

## CONCLUSION GENERALE

Dans cette thèse, des mousses de carbone vitreux cellulaires et réticulées ont été préparées et leurs propriétés physiques ont été étudiées en détail. L'objectif tout au long de cette longue étude a été de corrélérer les différences de structures de ces mousses avec les propriétés physiques dans un but d'optimisation. Dans le premier chapitre de cette thèse, un état de l'art aussi exhaustif que possible sur la préparation des mousses, ainsi que sur leurs propriétés physiques, a tout d'abord été réalisé. Les modèles physiques les plus pertinents dans le cadre de cette étude ont alors été détaillés, puis comparés aux données expérimentales dans la suite de l'étude. Un grand nombre de caractérisations ont ensuite été réalisées et une attention toute particulière a été portée à la méthodologie. En effet, les mousses étant des matériaux hétérogènes relativement difficiles à caractériser et à modéliser, une grande part du travail a aussi consisté à discuter les possibles biais expérimentaux, leurs résolutions, ou les limites qu'ils imposent. Ces résultats ne seront cependant pas détaillés dans cette conclusion générale, se focalisant sur l'influence de la structure sur les propriétés physiques.

Le deuxième chapitre était dédié à la préparation et la caractérisation des structures des mousses. Tout d'abord, un grand nombre de mousses de carbone de structures variées ont été réalisées, principalement des mousses dérivées de tannin d'une part, mais aussi des mousses réticulées obtenues à partir de mousses polyuréthanes commerciales par la méthode « *template* » d'autre part. Concernant les mousses dérivées de tannins, 14 types différents de formulations avec la possibilité de varier plus ou moins la densité et la taille de cellules à l'aide de la variation de la quantité d'agent moussant ont été obtenus. Hormis une mousse dérivée de tannin qui est réticulée, toutes les autres étaient typiquement cellulaires. Les mousses réticulées, dérivées de mousses polyuréthanes sacrificielles, ont été obtenues à partir de deux techniques différentes : imprégnation du template par de l'alcool furfurylique suivie de sa polymérisation en milieu acide, et imprégnation hydrothermale de résine résorcinol-formaldéhyde. Toutes ces mousses ont été pyrolysées à 900°C sous flux d'azote pour obtenir les mousses de carbone.

La morphologie des mousses a été caractérisée à travers la densité (apparente ou relative) et la taille de cellules. La taille moyenne de cellules a été mesurée tout d'abord pour l'ensemble des mousses à partir d'images prises au microscope électronique à balayage (MEB). Pour obtenir de plus amples informations, une longue étude par microtomographie RX a été réalisée avec une résolution de 5 µm. Les porosités totales, les distributions de tailles de cellules pondérées en nombre et en volume, les dispersions de ces distributions, ainsi que les sphéricités des cellules, ont été comparées pour un grand nombre de mousses à l'aide du logiciel Imorph. Il a été montré que les diamètres moyens des cellules correspondent alors relativement bien aux valeurs déterminées par l'analyse MEB. Le paramètre décrivant le désordre des mousses, la tortuosité, a aussi été mesuré par diffusion d'eau pour quelques mousses de carbone, et ces valeurs ont été comparées à celles déterminées par acoustique et par microtomographie aux RX. La définition de la tortuosité a alors été approfondie à la lumière de ces résultats. Finalement, les différents carbones obtenus ont été étudiés par



analyse élémentaire (composition chimique), pycnométrie à l'hélium (densité squelettique) et spectroscopie Raman. Il a été montré que la teneur en carbone de ces mousses est relativement élevée et comprise entre 89 et 94%, que la densité squelettique est toujours approximativement égale à  $1.98 \text{ g cm}^{-3}$ , et que les spectres Raman sont extrêmement similaires. Pour les caractérisations effectuées dans cette thèse, il a alors été considéré que ces carbones possèdent des compositions chimiques identiques, et que les différences de propriétés physiques mesurées sur les mousses ne sont attribuables qu'aux différences de structure poreuse.

Le troisième chapitre est divisé en quatre sous-parties correspondant à l'étude des propriétés mécaniques, acoustiques, thermiques et électromagnétiques. Les propriétés mécaniques des mousses de carbone ont tout d'abord été étudiées à travers un grand nombre de tests en compression quasi-statique au chp III-I. Une étude comparée avec et sans plaques collées sur les surfaces en contact avec les plateaux a été réalisée. Il a été montré que l'augmentation de la taille de cellule affecte grandement les propriétés mécaniques des tests sans plaques à cause de bails expérimentaux. Avec plaques, aucun effet n'a été trouvé contrairement à ce qui était attendu de la théorie de Weibull pour les matériaux fragiles. Ce dernier point peut être expliqué par la diversité des procédés utilisés pour préparer les mousses, pouvant impacter, indépendamment de la taille de cellule, l'apparition des défauts et donc le module de Weibull.

Les mousses ont été séparées en deux groupes selon leurs contraintes maximales (ayant des valeurs similaires dans le cas des tests avec et sans plaques): les mousses réticulées et celles issues de formulations présentant de fines parois cellulaires (ne reprenant pas l'effort) d'une part, et les autres mousses similaires aux STD, présentant des contraintes plus élevées d'autre part. Il a été noté que le comportement de ce deuxième groupe n'est pas expliqué par la relation de G&A pour les mousses à cellules fermées, mais par celui des mousses à cellules ouvertes. L'influence de ces membranes perforées peut alors être vue comme un renforcement local des brins. Il est apparu que le module de compression est plus sensible à des changements de structure que la contrainte maximale. Comme on pouvait s'y attendre, le mode de transfert de charge impacte radicalement le module qui peut voir sa valeur multipliée de plus d'un facteur dix lors de l'utilisation de plaques. Avec les tests sans plaques, l'effort est localisé sur les brins au contact des plateaux et, hormis l'effet de la densité (lié à la taille des brins), les différences de structure n'impactent pas le module. Tous les modules sont alors décrits par la relation de G&A pour les mousses à cellules ouvertes avec un exposant de 2.20. Dans le cas des tests avec plaques, des différences de comportement importantes ont cependant été observées. Les mousses réticulées suivent la même relation de G&A avec un exposant de 2.20 mais les modules des brins  $\sigma_{fs}$  sont bien plus élevés que dans le cas sans plaques. Après la correction de  $\sigma_{fs}$  par la prise en compte de la répartition du solide le long des brins, les valeurs trouvées (environ 35 GPa) sont, bien qu'approximatives, cohérentes avec celles du carbone vitreux. Concernant les mousses de carbone dérivées de tannin, quatre modèles ont été comparés et il s'avère que le seul décrivant leurs modules est le modèle de G&A pour les mousses à cellules fermées avec un exposant de 2.20. Pour l'ensemble des mousses de type « STD », la fraction de solide contenu uniquement dans les brins a été estimée à 0.85, ce qui est similaire à des valeurs trouvées

pour des mousses polyuréthanes ayant des structures proches. Pour les mousses T1 et T2, des fractions proches de l'unité, respectivement 0.99 et 0.98, ont été trouvées et semblent cohérentes avec leurs parois cellulaires très fines. Ces résultats inédits apportent de nouvelles informations pour l'optimisation des mousses fragiles et notamment celles dérivées de tannin. En effet, les mousses sont usuellement classées en deux grands types : les mousses ouvertes et fermées. Mais cette étude met en exergue un troisième type, les mousses semi-ouvertes qui possèdent malgré leurs cellules ouvertes des rigidités similaires aux mousses fermées.

Les propriétés acoustiques des mousses ont ensuite été analysées au chp III-II à travers un grand nombre de tests effectués à l'aide d'un résistivimètre à air et d'un tube d'impédance à deux microphones, pour des épaisseurs d'échantillons de 10 mm. Leurs perméabilités et coefficients d'absorption dans le domaine de fréquences 800-6300 Hz ont alors été étudiés. Il a tout d'abord été montré que la perméabilité n'est pas liée directement à la porosité, mais qu'elle augmente avec la taille moyenne de cellules pour tous les types de mousses. Une différence fondamentale existe cependant entre les mousses réticulées et cellulaires. Pour les mousses réticulées, la perméabilité est plus élevée et dominée par la taille de cellule. Le fluide est dominé par des effets inertiels à l'intérieur de ces mousses. Les coefficients d'absorption maximaux et moyens sont alors les plus faibles mesurés, mais ils augmentent lorsque la taille de cellule diminue jusqu'à des valeurs de 0.41 et 0.24 (pour  $D = 738 \mu\text{m}$ ). Pour les cellulaires, la perméabilité est moyenne à très faible et dominée par la taille de fenêtre (hydraulique). Les effets visqueux sont alors dominants. L'absorption augmente avec la perméabilité pour donner des coefficients d'absorption maximaux et moyens proches de 1 et 0.65, respectivement. Un optimum de perméabilité semble compris dans l'intervalle  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 < k_0 < 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ . L'absorption augmente aussi avec la porosité, mais le paramètre dominant pour ces mousses est la perméabilité.

Les mousses cellulaires présentent des pics d'absorption dont l'amplitude et la sélectivité (position en fréquence et largeur) varient fortement, ce qui ne semble pas pouvoir s'expliquer par la perméabilité à elle seule. Ce type de pic n'est généralement observé que dans le cas de résonateurs d'Helmholtz. Il a été montré que si l'on considère la mousse comme un ensemble de résonateurs d'Helmholtz en parallèle, les fréquences de résonance calculées à partir de ce modèle sont vraisemblables. Il semblerait cependant que les pics d'absorption observés expérimentalement correspondent à des résonances, liées aux plus petites fenêtres présentes sur les parois cellulaires et non pas à la taille de fenêtre moyenne. Ainsi la perméabilité (associée à la porosité) est le paramètre clé dominant globalement l'absorption, mais la sélectivité de l'absorption en fonction de la fréquence peut être contrôlée à l'aide de la distribution de tailles de fenêtres. Certaines des mousses étudiées ici présentent de plus des coefficients d'absorption similaires voire plus élevées que des mousses acoustiques et sont donc très intéressantes du point de vue applicatif. Il est aussi attendu que les mousses dérivées de tannin non carbonisées présentent des propriétés similaires car les structures sont équivalentes au retrait près. Leurs coefficients d'absorption peuvent cependant être supérieurs à ceux des mousses carbonées car le matériau constitutif est moins rigide et peut probablement se déformer et participer ainsi à l'absorption acoustique.

Le chp III-III était consacré à la caractérisation thermique des mousses. Les propriétés thermiques du carbone vitreux ont tout d'abord été analysées en fonction de la température. Puis la conductivité thermique des mousses a été étudiée sous différentes conditions (atmosphères et températures) en fonction de la structure des mousses. Il a tout d'abord été montré que les capacités et dilatations thermiques des mousses de carbone pouvaient être considérées égales à celles du carbone vitreux constitutif. Malgré l'élaboration d'un protocole précis et de la mesure des  $C_p$  sur deux à trois cycles de chauffe et refroidissement, les résultats étaient difficilement répétables et comparables, car des comportements très bruités ont été observés aux hautes températures, avec une tendance à décroître contrairement aux prédictions de la loi de Debye. Ces phénomènes indiquent des changements de la nature du carbone à haute température, qui peuvent probablement être liés aux relaxations structurales observées en dilatation thermique. La capacité thermique massique à température ambiante a été approximée à environ  $0.7 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , qui est une valeur typique pour un grand nombre de carbones. La dilatation thermique d'un grand nombre de mousses de carbone dérivées de tannin a été analysé jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  durant trois cycles de chauffe et de refroidissement. Comme dans le cas de la capacité thermique, des changements de structures ont été observés aux hautes températures : des retraits irréversibles sont apparus à des températures environ supérieures à  $650^\circ\text{C}$ , semblant affecter la dilatation à partir d'environ  $350^\circ\text{C}$ . Il a été montré que ces retraits dépendent de l'histoire thermique des échantillons et notamment de la vitesse de chauffe et de refroidissement, de la température maximale de carbonisation, de la présence et de la durée des isothermes à ces températures maximales. Ces observations sont inédites pour des carbones vitreux usuellement considérés comme stables jusqu'à leurs températures maximales de carbonisation. Ces résultats ont alors été discutés à la lumière des phénomènes de relaxation structurale observés pour les verres, vitrocéramiques, verres métalliques et métaux amorphes. Bien que les carbones vitreux ne possèdent pas de  $T_g$ , des similitudes peuvent être perçues à travers la dépendance à l'histoire thermique, mais certains points fondamentaux liés à la nature des verres n'ont pas été vérifiés et nécessiteraient des études plus approfondies. S'il est confirmé que les phénomènes observés sont des relaxations structurales liées au relâchement de contraintes internes, les propriétés des carbones vitreux pourront être optimisées d'une nouvelle manière à l'aide de recuits effectués sous la température finale de pyrolyse. On pourrait alors s'attendre à obtenir, comme pour les verres, une amélioration notamment de la stabilité thermique et de la résistance mécanique.

La conductivité thermique des mousses de carbone a été mesurée à l'aide des méthodes Hot Disk et laser flash. La première permet d'obtenir une mesure directe et relativement aisée de la conductivité thermique, mais les conditions des tests ne sont que peu modifiables avec notre système. Le laser flash a permis quant à lui de mesurer la diffusivité thermique des mousses non seulement dans l'air, mais aussi dans l'argon et sous vide entre l'ambiante et  $900^\circ\text{C}$ . A l'aide des capacités et dilatations thermiques mesurées, les conductivités thermiques ont alors pu être calculées. Les conductivités correspondantes étaient cependant très faibles comparées aux valeurs mesurées par Hot Disk, trouvées dans des travaux précédents, ou encore calculées par la théorie. Il est donc probable que soit la diffusivité (du fait notamment des faibles dimensions des échantillons), soit la capacité thermique à température ambiante, était sous-estimée. Les conductivités thermiques de 68

mousses ont été mesurées par Hot Disk et ont été trouvées comprises entre 0.041 et 0.18 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> pour des densités respectives de 0.029 et 0.264 g cm<sup>-3</sup>. Il a été montré que le modèle de Glicksman décrit relativement bien ces résultats. La fraction de solide contenu uniquement dans les brins a été trouvée égale à 0.86 pour les mousses cellulaires en négligeant les effets du rayonnement. Cette valeur est alors très proche de celle de 0.85 déterminée lors de l'analyse du comportement mécanique. Néanmoins, les conductivités d'un certain nombre de mousses, majoritairement de faibles densités, étaient supérieures aux valeurs déterminées par ce modèle. Il a été montré que cela est dû aux effets du rayonnement qui, même à température ambiante, ne sont pas négligeables pour les mousses de faibles densités et/ou de larges tailles de cellules. Le modèle de Glicksman a été utilisé en considérant cette fois la contribution du rayonnement (sans la contribution des parois cellulaires au coefficient d'extinction) pour calculer les conductivités thermiques en fonction de la densité et de la taille de cellule. Il résulte de ce modèle que les valeurs aux faibles densités sont relativement bien décrites mais que pour les hautes densités, la contribution des parois cellulaires devrait être déterminée et prise en compte. Hormis pour ces mousses réticulées et cellulaires de faibles densités, il a été confirmé que la conductivité augmente légèrement avec la taille de cellule du fait de l'augmentation des transferts radiatifs.

Malgré la sous-estimation des conductivités observée lors des mesures par laser flash, cette méthode a été utilisée pour analyser 14 mousses sous différentes atmosphères. Il a été montré que la contribution liée à la conduction gazeuse est alors le paramètre dominant qui est, pour l'air, environ 2 à 3 fois supérieure à celles cumulées du rayonnement et du solide. De plus, alors que la conductivité sous gaz augmente grandement avec la densité, la conductivité sous vide n'augmente que faiblement. L'augmentation de la contribution du solide est alors atténuée par la diminution des transferts radiatifs lors de l'augmentation de densité. Pour finir, 4 mousses ont été analysées sous argon et sous vide jusqu'à 900°C. Alors que la contribution du gaz domine aux basses températures, l'influence du rayonnement augmente rapidement avec la température pour dominer à partir de températures comprises approximativement entre 220 et 445°C, selon la taille de cellule et la densité des mousses étudiées. Il a de plus été observé qu'une mousse avec une grande taille de cellule présente une augmentation plus importante de la conductivité avec la température, du fait de la plus grande importance du rayonnement.

L'influence de la structure des mousses de carbone sur leurs propriétés électromagnétiques a été étudiée au chp III-IV sur une large plage fréquentielle : du régime statique aux basses fréquences (20 Hz à 1 MHz), puis au domaine des microondes (3 guides d'onde de plages fréquentielles 8-12, 24-40 et 35-55 GHz), aux térahertz (100 GHz à 1 THz), pour finir dans l'infrarouge proche (1.5-250 THz). Il a tout d'abord été trouvé que la densité est le paramètre dominant les propriétés électromagnétiques jusqu'à la fin des microondes. De manière similaire à un système percolant, la partie réelle de la permittivité et la conductivité augmentent avec la densité selon des lois de puissances dont les exposants diminuent avec la fréquence. Il est notable que la partie réelle de la permittivité augmente plus rapidement que la conductivité avec la densité. Il a été montré que la conductivité en régime continu augmente avec la température selon la loi de Mott pour les conducteurs désordonnés. Les coefficients de cette loi augmentent alors avec la densité des mousses.

Aucun changement des propriétés électromagnétiques n'a cependant été constaté en variant d'autres paramètres de structure tels que la taille de cellules ou l'interconnectivité. Aux basses fréquences, les mousses de carbone se comportent alors de manière similaire aux métaux avec de hautes impédances, pertes tangentielles et réflexion, et deviennent des conducteurs avec pertes vers une fréquence où  $\epsilon' = \epsilon''$  (dans le domaine des microondes), qui dépend de la densité. La réflexion diminue et l'absorption augmente avec la diminution de la densité ou l'augmentation de la fréquence. A partir d'une fréquence légèrement supérieure à celle pour laquelle  $\epsilon' = \epsilon''$ , les mousses possèdent un comportement plus capacitif que résistif, l'impédance et les pertes tangentielles diminuent lentement, et l'absorption devient le principal mécanisme de dissipation.

L'étude des propriétés électromagnétiques dans les domaines térahertz et infrarouge a permis de confirmer que le comportement des mousses change à la fin du domaine des microondes. En effet, pour les mousses cellulaires, la transmission et la réflexion diminuent pour devenir négligeables dans l'infrarouge. Les mousses se comportent alors de manière similaire à des corps noirs qui transforment tout le rayonnement en chaleur. Les mousses réticulées possèdent au contraire des transmissions qui ne sont pas négligeables et qui augmentent de manière générale avec la taille de cellule. La densité ne semble cependant pas avoir une influence notable dans ce domaine fréquentiel, que cela soit pour les mousses réticulées ou cellulaires. Des phénomènes de résonance ont été observés pour les mousses réticulées entre environ 0.2 et 3 THz. En effet, à ces fréquences, la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la taille des cellules. Il a été montré que les fréquences correspondant aux minima et maxima de transmission de ces pics de résonance pouvaient être déterminées en considérant le mode fondamental  $TE_{10}$  d'un guide d'onde rectangulaire dont la plus grande dimension est le diamètre de cellule moyen. La décroissance de la transmission vers quelques térahertz puis son augmentation ne sont cependant pas clairement expliquées. Ces phénomènes peuvent être liés aux excitations de plasmons de surface, mais une étude plus approfondie est nécessaire pour être capable de décrire précisément les phénomènes mis en jeu. Si ces phénomènes sont mieux compris, les mousses pourraient être utilisées par exemple en tant que filtres passe-bande peu chers, facilement réalisables, et dont les fréquences de coupures pourraient être contrôlées à travers la taille de cellule.

Suite à toutes ces caractérisations, les paramètres de structure clés qui contrôlent les propriétés physiques ont été déterminés. Les propriétés mécaniques, acoustiques, thermiques et électromagnétiques peuvent alors être optimisées en fonction notamment de la densité, de la taille de cellule moyenne et de la connectivité (mousse réticulée ou cellulaire, nombre et taille des fenêtres). Un large choix de matériau est alors possible selon les caractéristiques souhaitées. Si la première condition est d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, la densité se doit d'être élevée et il est préférable de sélectionner une mousse cellulaire (des cellules fermées apporteront les meilleures performances mais ce type de mousse n'a pas été étudié ici). Si une bonne absorption acoustique est aussi souhaitée, cette mousse cellulaire se doit de posséder de larges fenêtres et une perméabilité alors comprise entre  $1 \times 10^{-9}$  et  $3 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>. De plus, à travers sa haute densité, cette mousse a de bonnes propriétés de blindage électromagnétique jusqu'à l'infrarouge. Cette mousse n'est cependant pas un bon isolant thermique du fait de la combinaison des hautes densités et tailles de

cellules. Sa plus haute conductivité thermique peut cependant être utile pour des applications telles que le stockage d'énergie thermique en combinaison avec des matériaux à changement de phase ou pour de la catalyse. Si la mousse doit être sélectionnée en priorité pour sa capacité à isoler thermiquement, des mousses cellulaires possédant de faibles densités et tailles de cellules sont nécessaires. Pour ce type de mousse, les cellules doivent être le plus possible ouvertes ou avec des parois cellulaires fines (conduction à travers le solide plus faible aux basses densités). A température ambiante, aucun optimum de densité n'a été trouvé pour les mousses étudiées. Mais il est probable qu'un optimum existe aux hautes températures du fait de l'importance croissante du rayonnement aux faibles densités. Celui-ci reste encore à déterminer mais, en plus de la densité, il dépend aussi notamment de la connectivité des cellules. Ce type de mousse peut présenter un blindage électromagnétique relativement bon avec une absorption améliorée par sa faible densité mais l'absorption acoustique reste cependant très faible. Un bon compromis des différentes propriétés peut être trouvé à travers les mousses réticulées possédant de très petites tailles de cellules avec une densité relativement faible. Dans ce cas, de relativement bonnes absorptions acoustiques et électromagnétiques, ainsi qu'une faible conductivité thermique, peuvent être obtenues. Dans tous les cas, si une faible conductivité thermique est recherchée, un compromis se doit d'être trouvé concernant la densité pour que la résistance mécanique remplisse les conditions requises. Toutes ces remarques sont très générales et approximatives, mais elles permettent une compréhension globale des mousses pour appréhender leur optimisation. Davantage de travaux sont nécessaires pour optimiser plus précisément les mousses pour une application donnée. Les propriétés des mousses de carbone dérivées de tannins peuvent cependant être optimisées à partir des relations établies dans cette thèse. Une partie de ces relations peut de plus être adaptée aux mousses dérivées de tannin organiques qui possèdent des structures similaires au retrait près.

Les résultats de cette thèse ont déjà été mis en perspective dans les conclusions de chaque partie, et un relativement grand nombre de travaux ont alors été proposés. Néanmoins, il y a certains points qui à notre avis revêtent un grand intérêt. Tout d'abord, les modifications de la structure du carbone vitreux en relation avec son histoire thermique se doivent d'être éclaircies. Ces modifications devraient être déterminées en parallèle des propriétés physiques du carbone telles que la contrainte à la rupture, le module d'Young, les conductivités thermiques et électriques. Les propriétés des mousses de carbone pourraient alors être optimisées en conséquence. Les propriétés de surface des mousses n'ont pas été formellement étudiées dans cette thèse, mais il serait intéressant de les modifier par exemple par activation (développement de la surface spécifique) ou revêtement de surface (imprégnation de polymère ou de métaux, dépôt de pyrocarbone ou de SiC). Les propriétés physiques des mousses pourraient ainsi être radicalement changées et les gammes d'optimisation et d'applications largement étendues. Outre ces modifications des mousses, il serait d'un grand intérêt théorique, mais aussi applicatif, de réussir à produire des mousses de carbone vitreux homogènes et présentant des cellules totalement fermées. Cette préparation est cependant délicate du fait de la probable création de pores lors de la pyrolyse. Concernant l'amélioration des propriétés d'isolation thermique, il est cependant préférable de se pencher sur la production de mousses de carbone microcellulaires avec des cellules largement plus petites que 10  $\mu\text{m}$  pour limiter les flux thermiques à travers le gaz.



## Résumé

Dans cette thèse, des matériaux alvéolaires modèles sous forme de mousses réticulées et/ou cellulaires en carbone vitreux ont été préparés pour en étudier et en modéliser les propriétés physiques. Les mousses de carbone cellulaires ont été obtenues par pyrolyse sous azote de mousses rigides constituées principalement de tannins et d'alcool furfurylique, issus de la biomasse. Leurs structures poreuses ont été modifiées au travers de la variation des formulations des mousses organiques précurseurs. D'autres mousses réticulées, constituées uniquement d'une ossature sans parois cellulaires, ont été préparées par réplcation de mousses polymères commerciales. Les structures de l'ensemble des matériaux ont été caractérisées à l'aide de diverses méthodes telles que la microscopie électronique et la microtomographie X. Leurs propriétés physiques ont été étudiées par des mesures mécaniques, acoustiques, thermiques et électromagnétiques. La caractérisation mécanique a été réalisée en compression quasi-statique en menant une étude comparée avec et sans plaques collées sur les surfaces des échantillons. Les tests acoustiques ont été réalisés avec un tube d'impédance à deux microphones et par mesures de résistivité à l'air. La conductivité thermique a été étudiée par les méthodes Hot Disk et laser flash, cette dernière étant couplée à des mesures de dilatation thermique et de capacité calorifique. Les mesures électromagnétiques ont été effectuées dans une large gamme de fréquences, de 20 Hz jusqu'aux Téraherz et infrarouge lointain à l'aide de ponts RLC, analyseur de réseau et guides d'ondes, et spectromètres Téraherz et infrarouge. Ce travail a permis d'étudier l'influence précise de différents paramètres structuraux tels que la densité, la taille, l'inter-connectivité et la forme des cellules ou encore la tortuosité, sur les propriétés physiques des mousses. Il a été finalement possible, selon les cas, de valider des modèles existants, d'en proposer des versions plus raffinées, ou d'observer de nouveaux phénomènes.

## Abstract

In this PhD work, alveolar materials in the form of carbon cellular and/or reticulated foams were produced in order to study and to model their physical properties. Cellular carbon foams were obtained by pyrolysis under nitrogen flow of rigid foams mainly derived from biomass-based tannins and furfuryl alcohol. The structures of these foams were tailored through the modification of the formulation of their organics precursors. The reticulated foams, only comprising a solid skeleton made of struts without cell walls, were prepared from polymeric commercial foams through a template method. The structures of all of these materials were thoroughly characterised by using different methods such as electron microscopy and X-ray microtomography. The physical properties of these foams were investigated through mechanical, acoustic, thermal and electromagnetic measurements. Mechanical characterisations were carried out in quasi-static compression through a comparative study with or without plates glued to the samples surfaces. The acoustic tests were done with a 2-microphones impedance tube and through air resistivity measurements. The thermal conductivity was investigated by Hot Disk and Laser flash methods, the latter being coupled with thermal expansion and heat capacity measurements. The electromagnetic characterisations were performed in a wide range of frequencies, from 20 Hz to terahertz and far infrared through LRC-meter, network analyser and waveguides, and terahertz and infrared spectrometers. This work allowed studying precisely the influence of different structural parameters such as density and cell size, interconnectivity and shape, as well as tortuosity, on the physical properties of foams. It was finally possible, depending on the cases, to check the validity of existing models, to suggest improvements or limitations, or to observe new phenomena.