

Rôle de l'humidité sur les propriétés thermiques et électriques de zircones poreuses

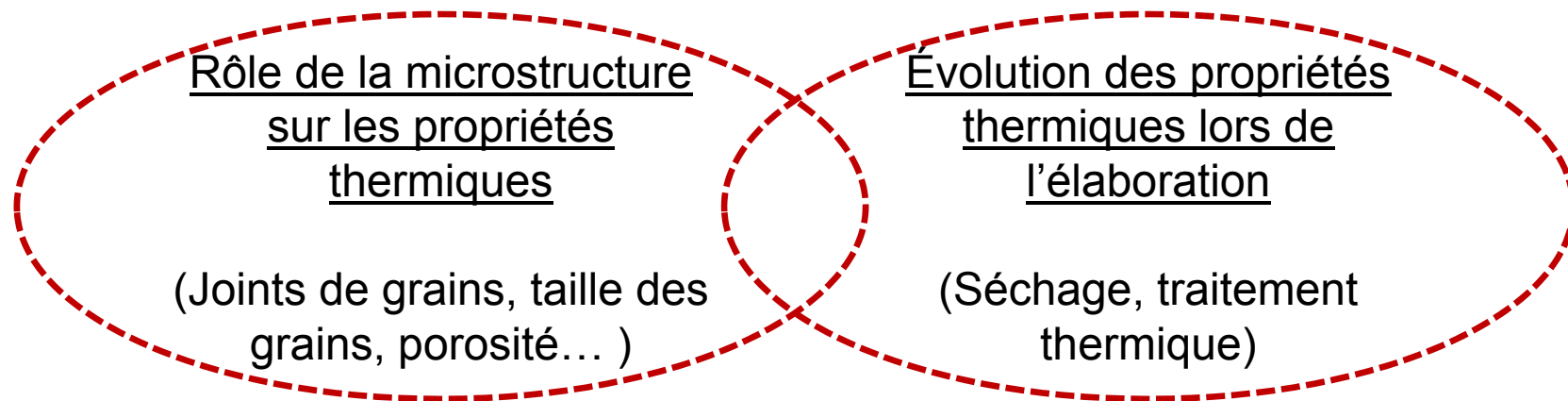
Mouna Zouaoui, Benoit Nait-Ali, Nicolas Glandut, David Smith

Plan

- Contexte
- Procédure expérimentale
- Résultats λ , ε
- Modélisation analytique de λ et ε
- Etude de la localisation de l'eau
 - Mécanismes d'adsorption
 - Mesures d'impédance complexe
- Conclusion

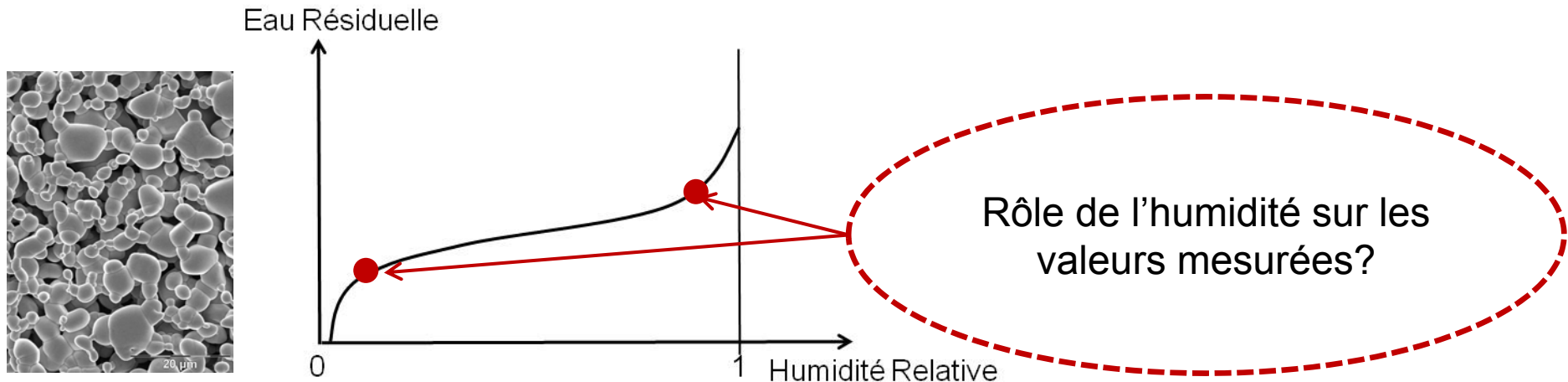
Contexte

- Développement d'isolants thermiques performants : réduction des consommations d'énergie
- Développement d'isolants sans fibre
- Détermination des besoins en énergie d'un procédé



Contexte

- Propriétés physiques souvent mesurées sans se soucier de l'humidité relative



Matériau poreux

Isotherme de sorption

- Comprendre le rôle de l'eau sur les propriétés thermiques et électriques,
Conductivité thermique, chaleur spécifique, conductivité électrique, constante diélectrique

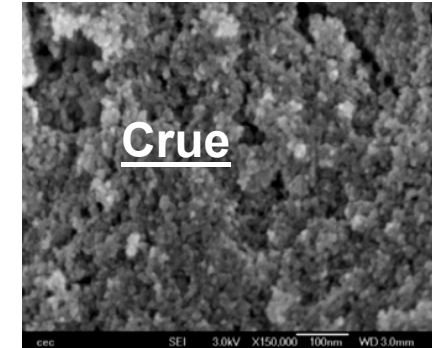
Applications :

- Maîtrise des propriétés dans des conditions d'usage
- Etude du séchage d'un matériau céramique
- Capteurs

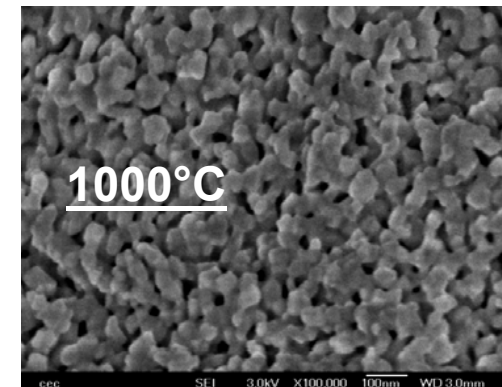
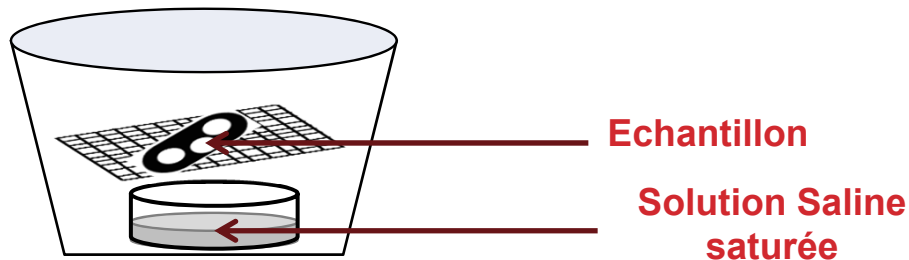
Procédure expérimentale

- 1- Poudre de zircone stabilisée à 8% mole Y_2O_3 (YSZ)
- 2- Pressage uniaxial (200 MPa, 30 s)
- 3- Traitement thermique :

Traitement thermique	Crue	400°C	800°C	1000°C
Porosité	55%	52%	51%	33%
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	170	123	53	12



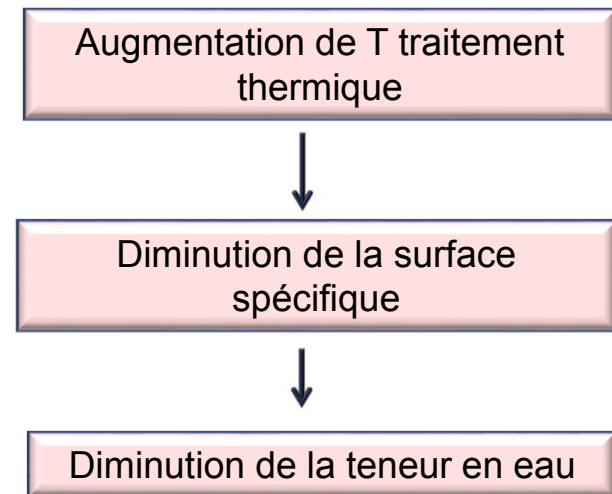
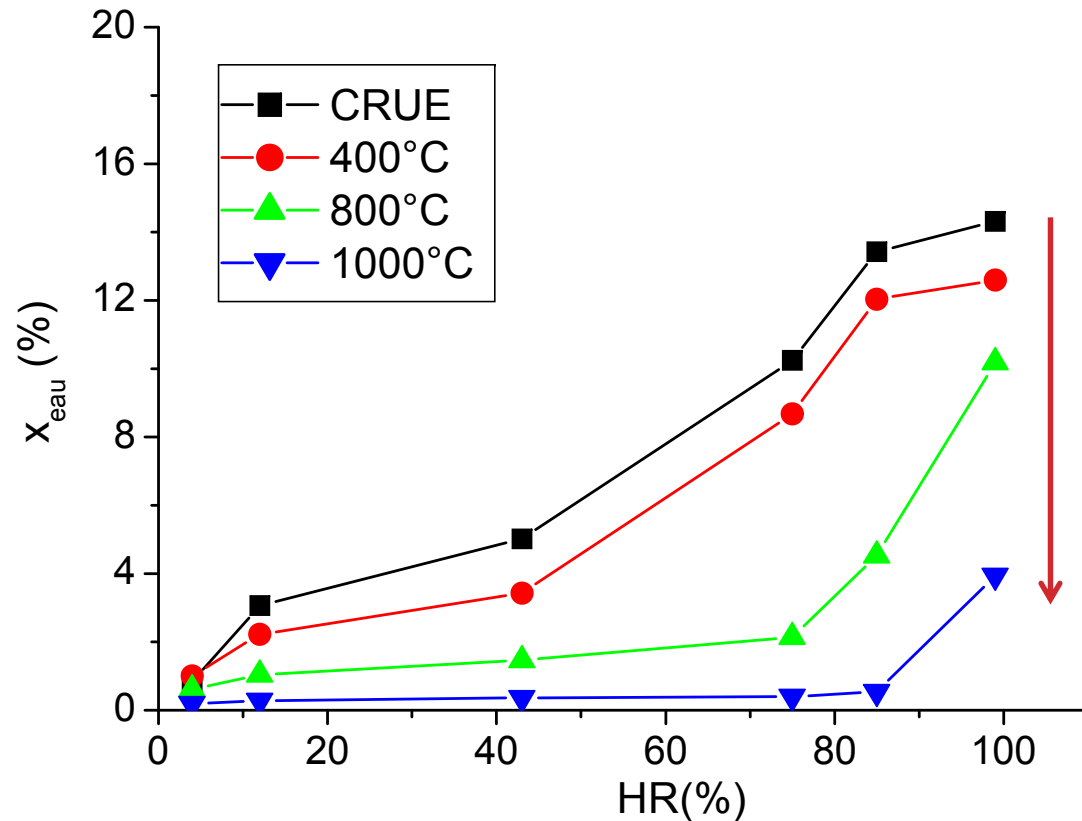
- 4- Etuve 110°C, 48h
- 5- Humidité Relative (HR) contrôlée (5 jours)



	Gel de silice	Chlorure de lithium (LiCl)	Carbonate de potassium (K_2CO_3)	Chlorure de sodium (NaCl)	Chlorure de potassium (KCl)	Eau désionisée
HR	4%	11%	43%	75%	85%	100%

Procédure expérimentale

- Teneur en eau après stabilisation de la masse

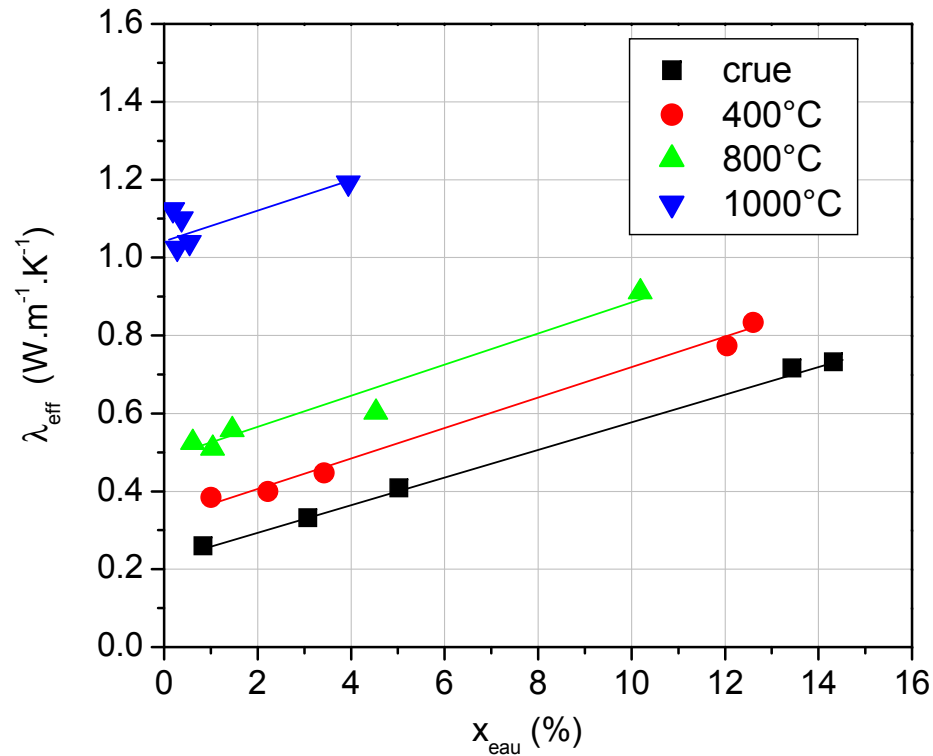


$$x_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}}}$$

Résultats

- Effet de l'eau sur la conductivité thermique

- Diffusivité thermique, α , mesurée par la méthode flash laser
- Conductivité thermique : $\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c$, ρ : masse vol., c : chaleur spécifique



	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
YSZ	2.2
Air	0.026
Eau	0.61

Un volume d'eau (0.61 Wm⁻¹K⁻¹) remplace un volume d'air (0.026 Wm⁻¹K⁻¹)

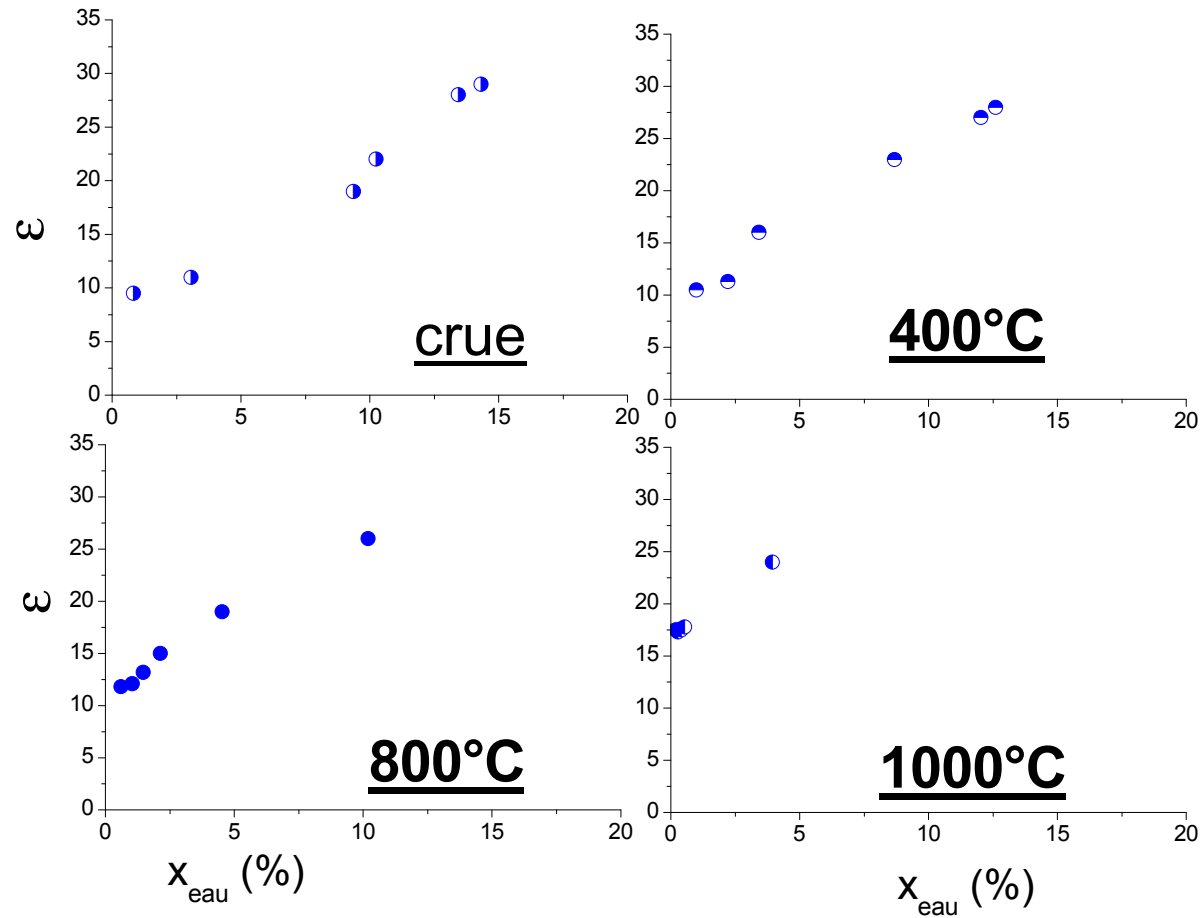


λ augmente avec la teneur en eau

Résultats

- Effet de l'eau sur la constante diélectrique

- Mesure de ϵ à 200 MHz et à 20°C



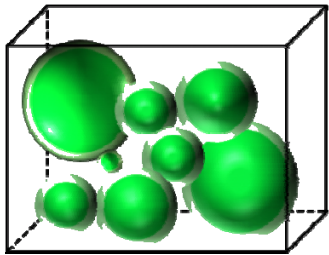
	ϵ
YSZ	30
Air	1
Eau	80

Augmentation de la constante diélectrique effective avec la teneur en eau 8

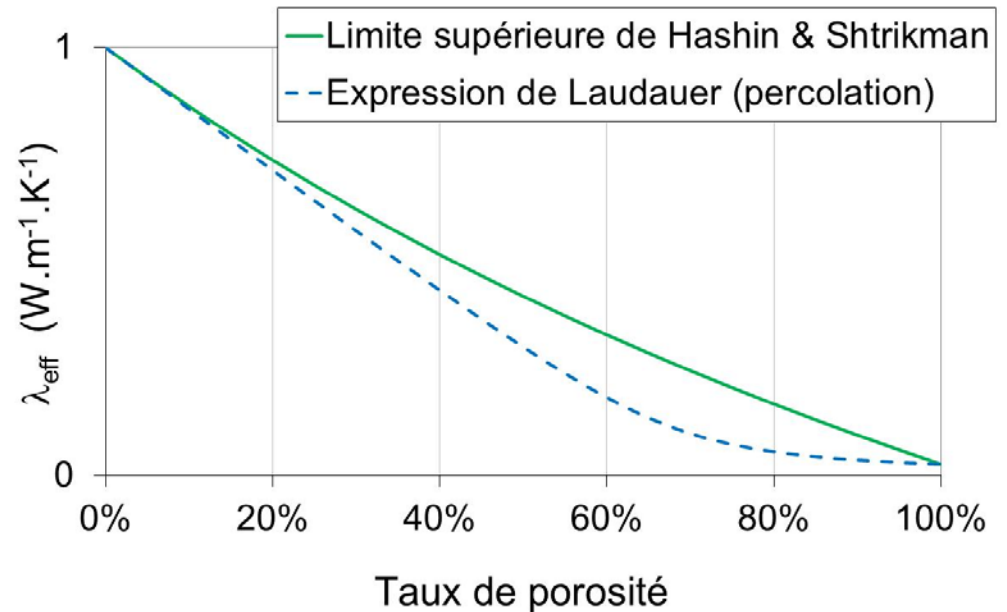
Modélisation analytique

Limite supérieure de Hashin & Shtrikman (HS)

Pores assimilés à des inclusions sphériques isolés entourés d'une calotte de matrice solide.

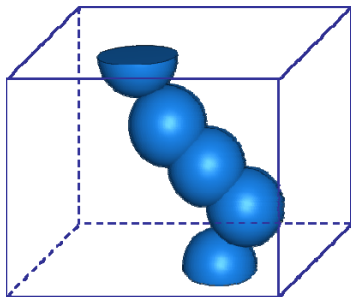


$$\lambda = \lambda_s + \frac{v_p}{\frac{1}{\lambda_p - \lambda_s} + \frac{1 - v_p}{3\lambda_s}}$$



Model de percolation

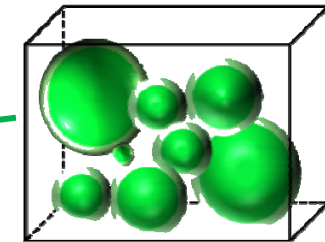
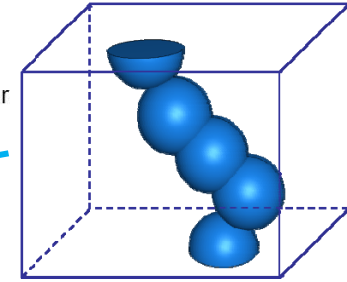
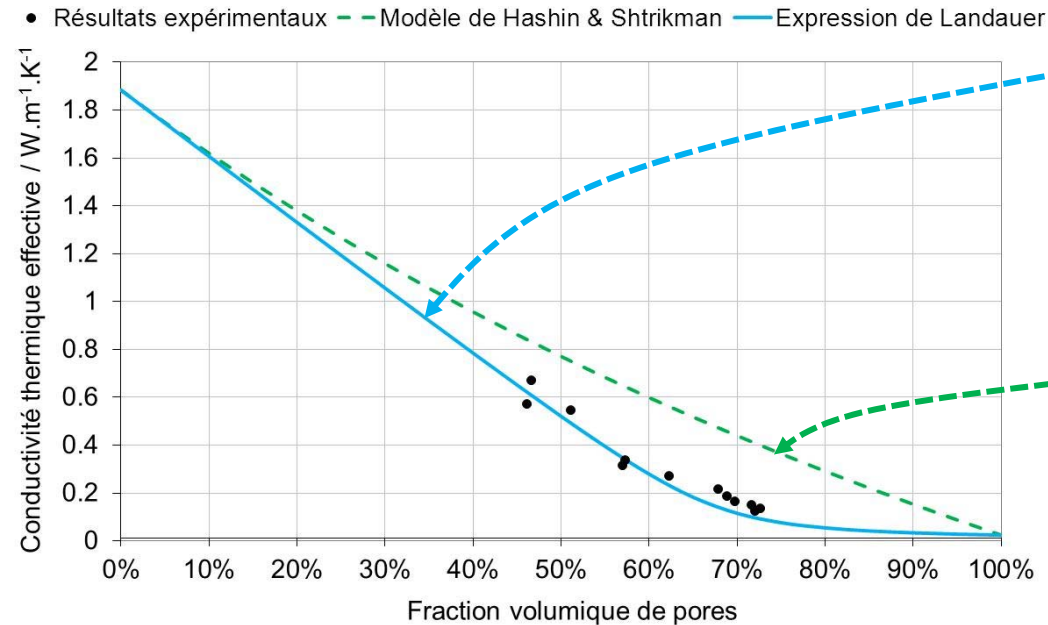
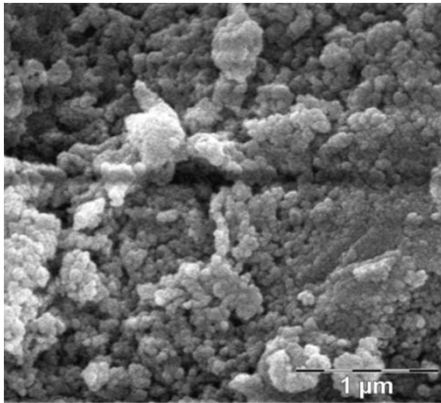
Pores distribués de manière aléatoire et interconnectés, en accord avec une porosité de type ouverte.



Expression de Landauer : $\lambda = \frac{1}{4} \left[\lambda_s(2 - 3v_p) + \lambda_p(3v_p - 1) + \left([\lambda_s(2 - 3v_p) + \lambda_p(3v_p - 1)]^2 + 8\lambda_p\lambda_s \right)^{\frac{1}{2}} \right]$

Modélisation analytique

ZrO_2 (8% mol Y_2O_3) porosité non ordonnée

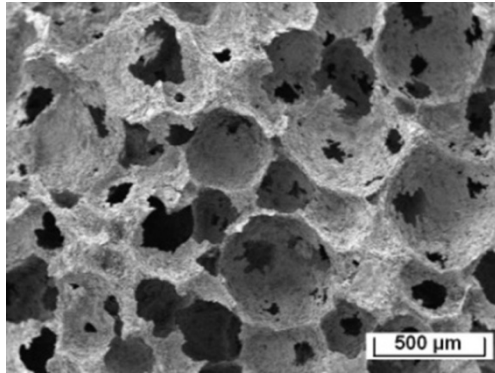


Conductivité thermique d'échantillons de zircone stabilisée, avec une porosité non ordonnée (obtenue par pressage avec un agent porogène + traitement thermique)

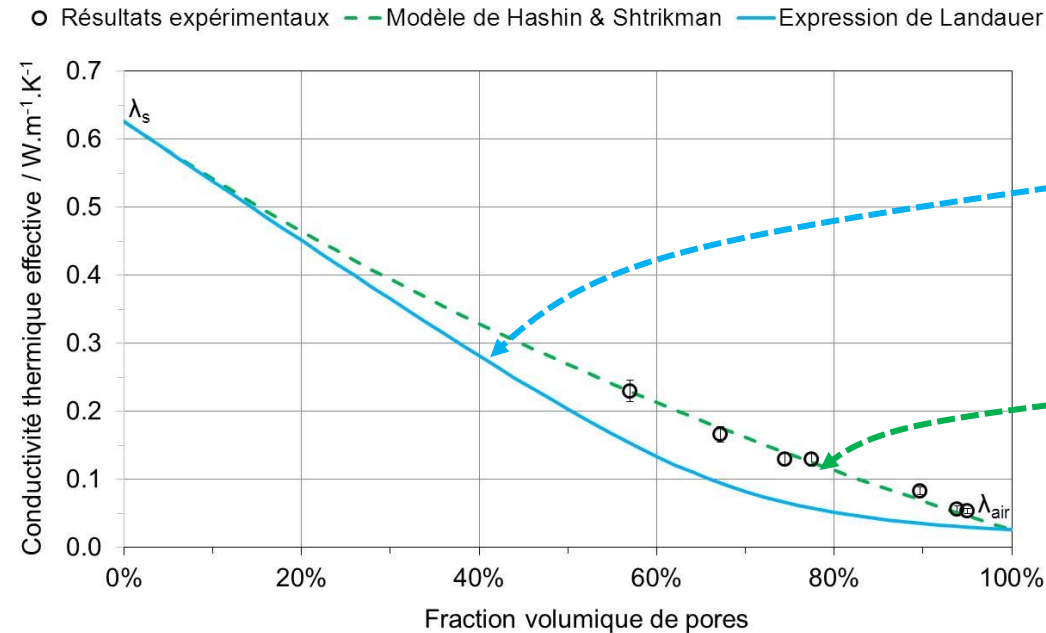
Phase solide : ZrO_2 (8% mol Y_2O_3), $\lambda_s = 1,9 W.m^{-1}.K^{-1}$

Modélisation analytique

Mousse de Kaolin, porosité ordonnée



Mousse de Kaolin,
porosité ordonnée ($v_p=0,95$)
 $\lambda_{eff} = 0,054 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$



Conductivité thermique de mousses de kaolin, avec une porosité ordonnée
Phase solide : kaolin, $\lambda_s = 0,63 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Porosité non ordonnée : bonnes prédictions avec Landauer jusqu'à 65% de porosité.¹

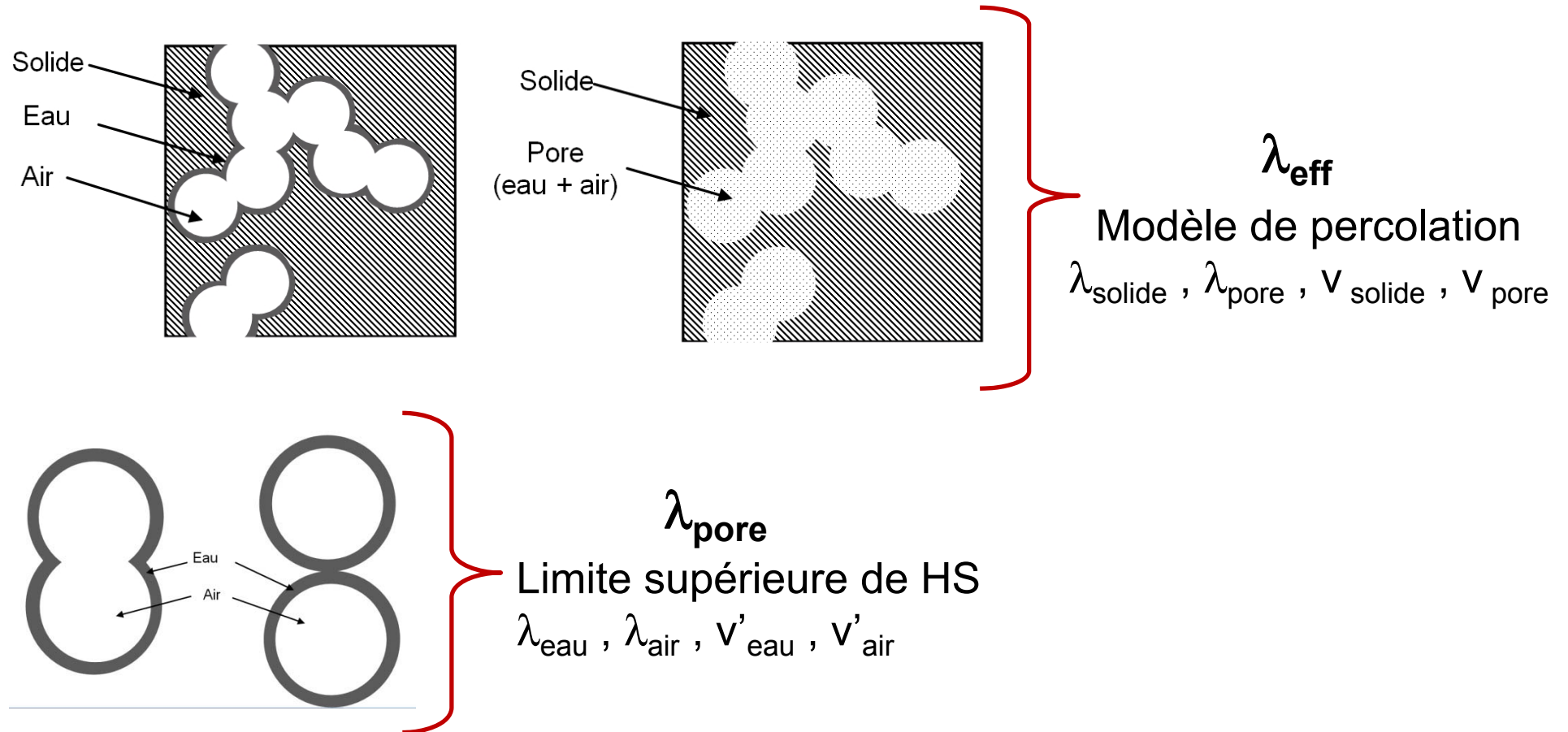
Porosité ordonnée (mousses) : bonnes prédictions avec la limite sup HS jusqu'à 95% de porosité.²

1. B. Nait-Ali, et. al., *Journal of the European Ceramic Society*, **26**, (2006) 3567–3574

2. J. Bourret, et. Al., *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, (2013) 1487–1495

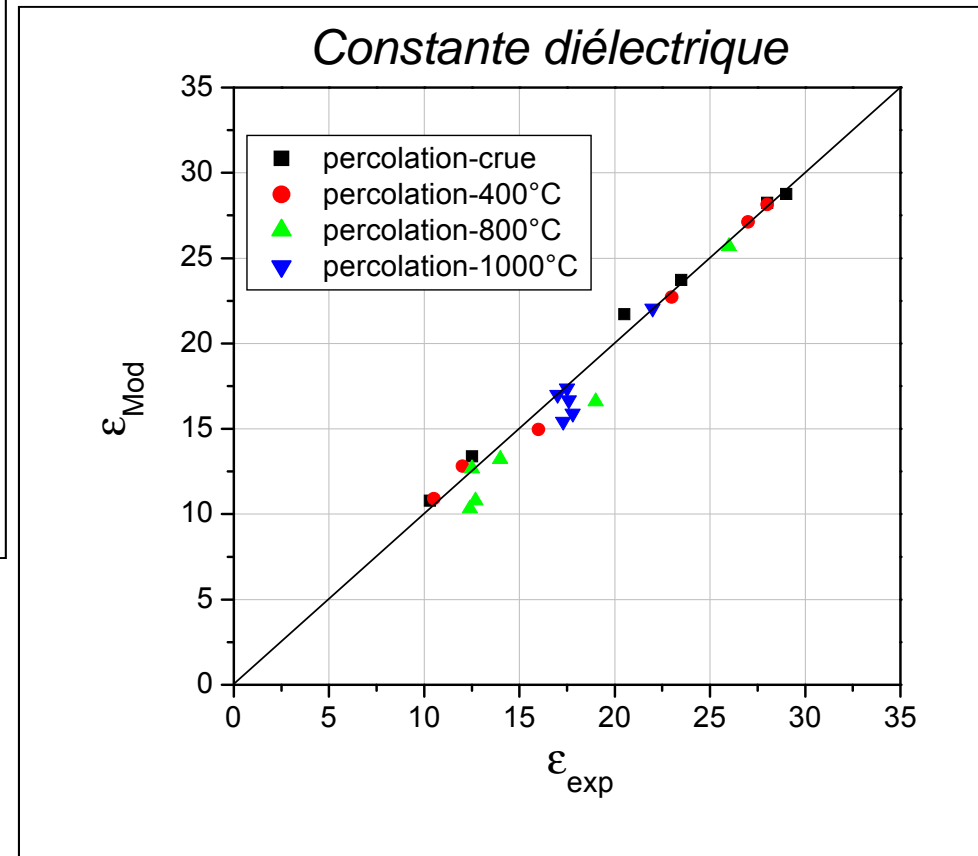
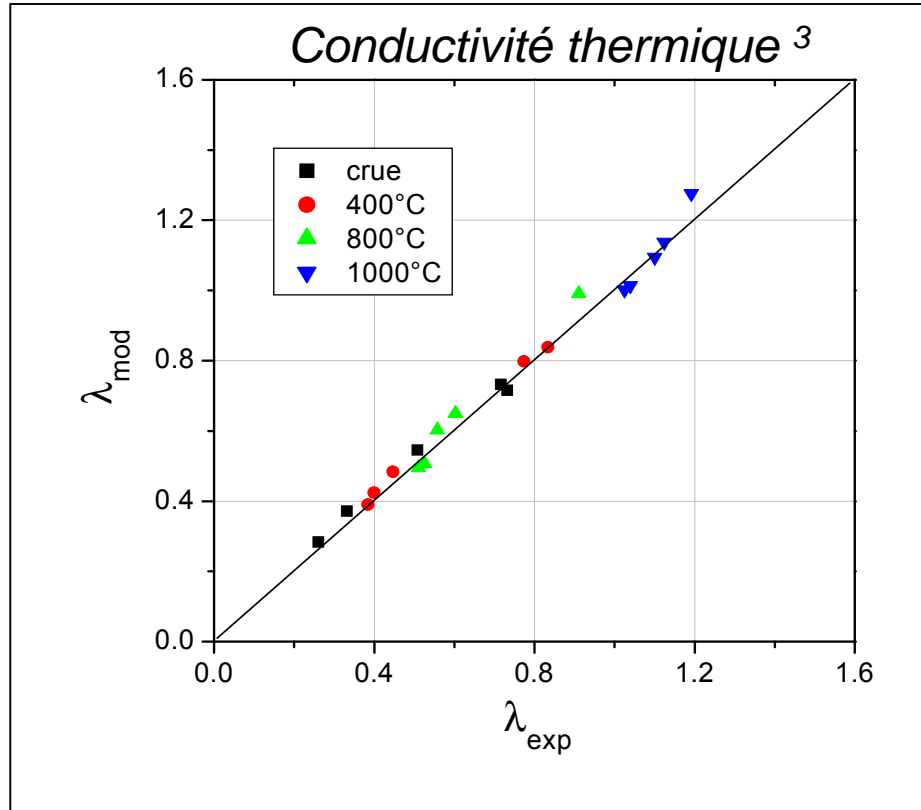
Modélisation analytique

Hypothèse : l'eau s'adsorbe à la surface du solide sous forme de couches moléculaires

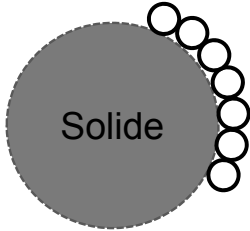


Les mêmes expressions sont utilisées pour la constante diélectrique

Modélisation analytique



Etude de la localisation de l'eau



Surface d'encombrement d'une molécule d'eau⁴ : 0,106 nm²

Nombre de couches moléculaires à la surface du solide
(hypothèse : adsorption de couches moléculaires)

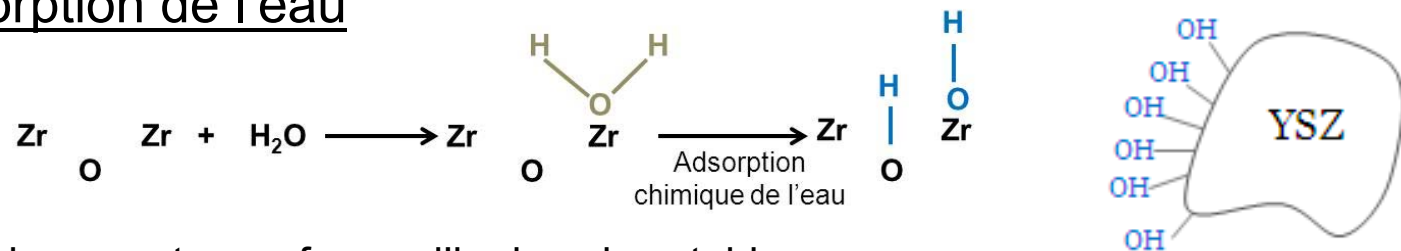
HR \	crue	400°C	800°C	1000°C
4%	0.2	0.3	0.4	0.5
11%	0.7	0.7	0.7	0.8
43%	1.1	1.0	1.0	1.1
75%	2.4	2.7	1.5	1.2
85%	3.2	3.9	3.2	1.6
100%	3.5	4.2	7.6	12.1

Pour HR<43%, la contribution de l'eau sur λ et ϵ est prise en compte même si la teneur en eau ne permet pas d'avoir une couche complète adsorbée sur le solide

Etude de la localisation de l'eau

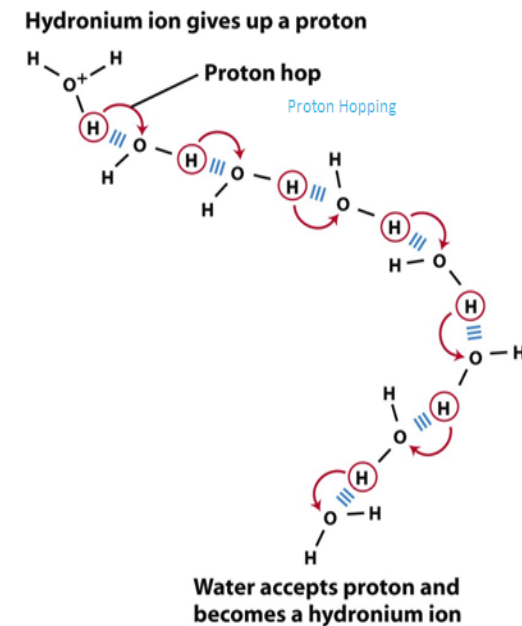
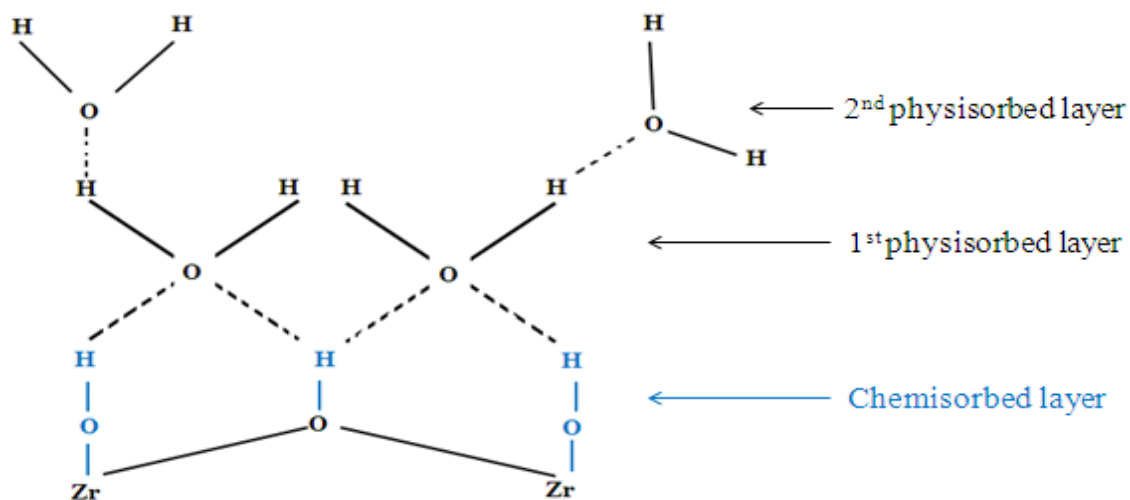
Mécanismes d'adsorption de l'eau

Etat initial :



- Couche adsorbée chimiquement sous forme d'hydroxyles stables

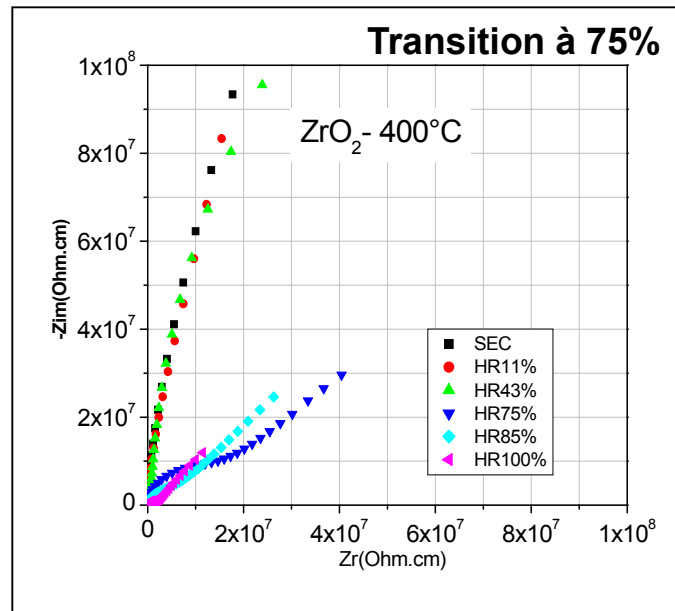
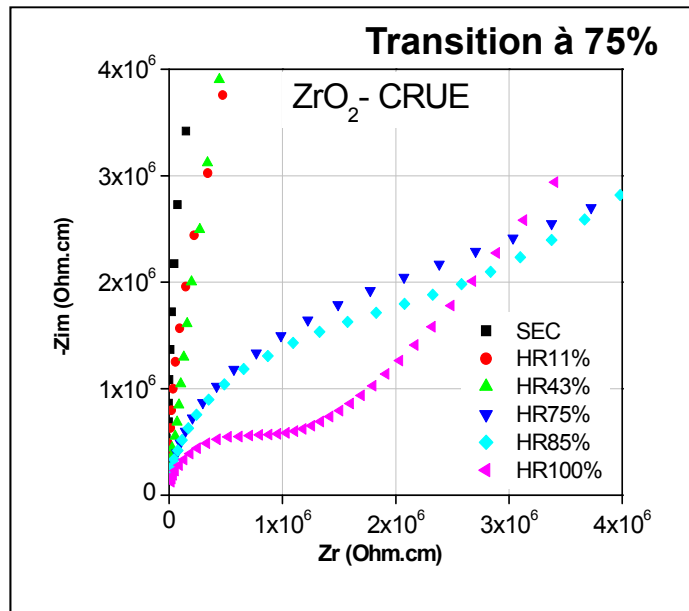
Lorsque HR augmente :



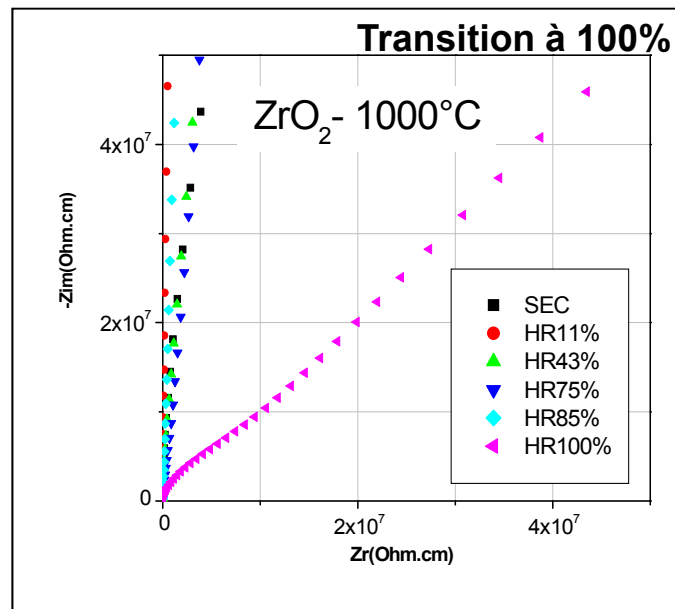
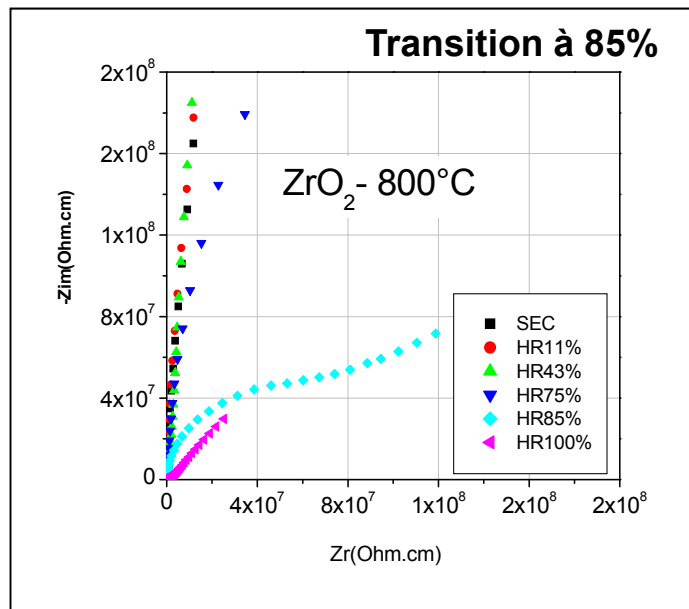
- Formation progressive des couches d'eau physiquement adsorbées, le potentiel d'attraction diminue, des protons H^+ peuvent se déplacer par effet Hopping : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
- Passage progressif d'un comportement diélectrique à un conducteur protonique.

Investigation par des mesures d'impédance complexe de 50Hz à 500kHz

Etude de la localisation de l'eau



Diagrammes de Nyquist à 20°C de 50 Hz à 500 kHz



Etude de la localisation de l'eau

Nombre de couches moléculaires à la surface du solide

HR \	crue	400°C	800°C	1000°C
4%	0.2	0.3	0.4	0.5
11%	0.7	0.7	0.7	0.8
43%	1.1	1.0	1.0	1.1
75%	<u>2.4</u>	<u>2.7</u>	1.5	1.2
85%	3.2	3.9	<u>3.2</u>	1.6
100%	3.5	4.2	7.6	<u>12.1</u>

Passage d'un comportement diélectrique à un conducteur protonique à partir de la deuxième couche moléculaire adsorbée.

Conclusion

- Conductivité thermique et constante diélectrique augmentent fortement avec la teneur en eau,
- Résultats expérimentaux en accord avec les prédictions analytiques
 - Hypothèse de couches moléculaires à la surface du solide
 - Limite supérieure de Hashin & Shtrikman -> λ ou ε des pores
 - Percolation -> λ ou ε effective
- Selon les mécanismes d'adsorption, passage d'un comportement diélectrique à un conducteur protonique à partir de la 2^{ème} couche
- Vérifié expérimentalement par des mesures d'impédance complexe



Merci pour votre attention