

Les aérogels et les structures alvéolaires

Deux exemples de mousses de carbone

Laurent Kocon et Thierry Piquero

Résumé Deux exemples de mousses de carbone sont évoqués dans cet article. Il s'agit de matériaux à porosité ouverte, présentant des tailles de cellules qui s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeur, du nanomètre au micromètre pour les aérogels de carbone, et de la dizaine de micromètres au millimètre pour les structures alvéolaires. Le procédé d'élaboration mis en œuvre module les tailles de pores mais également les caractéristiques microtexturales et macroscopiques telles que les propriétés mécaniques de ces matériaux. La pyrolyse d'aérogels organiques conduit à des aérogels de carbone de microtextures variées. Les structures alvéolaires de carbone vitreux se distinguent par un comportement mécanique original en compression de type fragile qui peut être amélioré grâce à un renfort de pyrocarbone élaboré par CVD et par caléfaction.

Mots-clés Carbone, mousse, aérogel, porosité, élaboration.

Abstract **Aerogels and opened-cell structures: two examples of carbon foams**
Two examples of carbon foams are exposed herein. They are very lightweight materials with an exceptionally open porosity high volume. Cells size varies from nanometer to micrometer for aerogels, and from micrometer to millimeter for opened cell carbon foams. Elaboration process conditions allow to adjust pore sizes as well as microtextural characteristics and macroscopical mechanical properties. Carbon aerogels are synthesized by organic aerogels pyolysis leading to a large variety of microtextures. Opened cell carbon foams present an original mechanical behavior, brittle type, which can be enhanced by CVD or calefaction pyrocarbon reinforcement.

Keywords Carbon, foam, aerogel, porosity, elaboration.

Les chercheurs et industriels des domaines tels que ceux de l'aéronautique, du spatial ou de l'automobile, tentent de mettre au point des matériaux alliant légèreté et rigidité, à l'image de ceux existant à l'état naturel (éponges, pierre ponce, liège, balsa par exemple) : il s'agit des mousses solides [1]. Elles répondent à certains critères : structure poreuse, structure permanente ou stable durant leur temps d'utilisation, rôle structurant de la matrice contenant un minimum de gaz (50 % volume). La nature des mousses solides est aussi variée que celle des matériaux massifs : mousses polymères, métalliques, céramiques ou minérales. Leur production est entrée en phase industrielle et leur potentiel d'utilisation est en accroissement permanent : le pourcentage annuel moyen est de l'ordre de 20 % [2].

Cet article est consacré aux mousses de carbone. Elles peuvent être envisagées comme support pour réaliser des matériaux thermostructuraux à structure poreuse, comme amortisseur d'impact, comme isolant haute température et matériaux d'électrodes. Suivant leurs modes d'obtention, on peut les classer en différentes familles :

- les mousses issues du matériau massif dans lequel on a créé des pores : mousses à base de porogène, mousses obtenues à partir d'un bullage suivi d'une solidification ;
- les mousses syntactiques, issues de l'incorporation dans la matrice de corps creux ou moins denses, tels que des microsphères ;
- les mousses dont la porosité est entièrement ouverte et les cavités poreuses interconnectées, dont font partie les mousses alvéolaires réticulées et les aérogels de carbone abordés plus particulièrement dans cet article.

Le *tableau 1* montre quelques caractéristiques mécaniques en compression et des caractéristiques thermiques de mousses de carbone industrielles comparées à celles de matériaux isolants en carbone de type cloisonnés et feutres. Les mousses PocoFoam [3] sont des mousses de graphite ex-brai, de structure microcellulaire. Les mousses Ultramet et ERG [3] sont des mousses alvéolaires de carbone vitreux dont la taille des cellules varie de la dizaine de micromètres au millimètre. Les mousses d'aérogels de carbone présentent quant à elles des tailles de pores de l'ordre du nanomètre au micromètre.

La taille des cellules ou des pores de ces matériaux en mousses s'échelonne donc sur plusieurs ordres de grandeur, et dépend du procédé d'élaboration mis en œuvre. Ce dernier module également les caractéristiques microtexturales et les caractéristiques mécaniques macroscopiques de ces matériaux ; celles-ci seront décrites respectivement pour les aérogels de carbone et les mousses alvéolaires.

Les aérogels de carbone

L'aérogel est une mousse issue du « séchage supercritique » d'un gel, termes qu'il convient de redéfinir afin de mieux comprendre les spécificités de ce matériau.

Par définition, le gel est constitué d'une phase liquide dans laquelle un réseau solide a pu se former, emprisonnant ainsi tout le liquide non pas par encapsulation mais par effet capillaire, grâce en particulier à une texture très fine submicroscopique. Le terme xérogel (du grec *xeros* : sec) s'applique aux gels ayant subi un traitement de séchage classique,

Tableau I - Quelques caractéristiques de mousses de carbone comparées à celles de matériaux isolants.

* : la densité du carbone vitreux massif est de 1,5 ; ** : la densité du carbone graphite massif est de 2,25 ; ***ppi : pores par pouce ; en gras : mesures thermiques effectuées par Goyhénéche [21].

Famille de matériaux carbonés	Densité	Porosité ouverte (%)	Taille de la cellule unitaire (microns)	Contrainte mécanique à rupture en compression (MPa)	Module d'Young en compression (MPa)	Conductivité thermique (W/m.K)
Mousses type aérogels	0,03 à 1	Fonction de la densité	1 nm à 1 µm			> 0,05 (20 °C) 0,1 (2 000 °C)
Mousse de carbone vitreux* (source Ultramet)	0,04	98	Variable, fonction du ppi***	0,76 (20 °C) 0,63 (1 000 °C)	?	0,039 (100 °C) mousses 65 et 100 ppi 0,045 (200 °C) mousses 100 ppi 0,050 (200 °C) mousses 65 ppi 0,10 (500 °C) mousses 100 ppi 0,12 (500 °C) mousses 65 ppi 0,085 (200 °C) données fabricant 0,252 (500 °C) données fabricant
Mousses syntactiques	0,35 0,44			3-6,5 (20 °C) 1,1 (3 100 °C) 7 (20 °C) 1,6 (3 100 °C)	600-900 (20 °C) 31 (3 100 °C) 1 000 (20 °C) 36 (3 100 °C)	0,4 (20 °C) 10 (3 100 °C) 0,5 (20 °C)
Mousse de graphite** (source ORNL)	0,57 0,70	98 ?	350 375	2,1 (20 °C) 5,1 (20 °C)	0,144 (20 °C) 0,413 (20 °C)	175 (20 °C) 170 (20 °C)
Matériau cloisonné	0,19			5,4 (20 °C) 0,7 (3 100 °C)	525 (20 °C) 15 (3 100 °C)	0,27 (20 °C)
Feutre de carbone	0,4			1,25 (20 °C) 0,11 (3 100 °C)	90 (20 °C) 1,6 (3 100 °C)	

c'est-à-dire correspondant à une simple évaporation plus ou moins contrôlée de son solvant avec en général une forte densification du matériau et par conséquent une diminution importante de la porosité.

A l'inverse, les aérogels présentent un taux de porosité très important pouvant dans certains cas dépasser 99,85 %. Lors du séchage particulier utilisé pour les élaborer – séchage supercritique –, les retraits peuvent devenir négligeables de sorte que l'aérogel présente pratiquement le volume du gel, mais avec une masse moindre en raison de la disparition de la phase liquide.

En raison de son procédé de synthèse, l'aérogel présente donc la même texture que le gel dont il est issu. Elle s'apparente à un réseau 3D aux contours plus ou moins définis en fonction de la nature du réseau, polymérique ou colloïdale. Cette texture est responsable de la forte perméabilité des aérogels au gaz, des retraits excessifs lors d'un séchage classique, des surfaces spécifiques élevées comprises entre 100 et 1 000 m²/g et de l'aspect parfaitement homogène du matériau à l'échelle macroscopique.

Les aérogels de carbone sont obtenus par pyrolyse d'aérogels organiques constitués d'un matériau organique réputé pour être pyrolysable. Ainsi, les matériaux dérivés des précurseurs ou résines de type hydroxybenzène, des polyuréthanes [4] voire du PVC [5], des aminoplastes présentant des fonctions amines [6-10], peuvent être pyrolysés et ainsi transformés en aérogels de carbone.

Cette pyrolyse s'effectue sous atmosphère inerte (N₂ ou Ar) à des températures supérieures à 600 °C, température de début de carbonisation. Ses effets sur les aérogels dépendent de la nature du précurseur organique. Elle s'accompagne d'une perte de masse, de modifications de la structure, et d'une évolution plus ou moins prononcée de la microtexture ou de la texture provoquant des retraits géométriques.

Pour la majorité des aérogels, qu'ils soient de type phénolique, polyuréthane ou PVC, les pertes de masse sont de l'ordre de 50 % et surviennent principalement entre 400 et 600 °C. Elles se poursuivent généralement jusqu'à des températures de 800 à 1 000 °C. Ainsi pour la plupart des aérogels, les températures dites de pyrolyse sont généralement supérieures à 1 000 °C et sont atteintes au moyen de rampes de l'ordre de quelques degrés par heure.

La texture de l'aérogel évolue durant toute l'étape de pyrolyse avec parfois une modification profonde de cette dernière à cause de la fusion partielle du réseau qui peut survenir avant la carbonisation totale du matériau. C'est en particulier le cas des aérogels de polyuréthane dont la densité triple tandis que la surface spécifique décroît d'environ 300 à 77 m²/g suite à un traitement thermique à 800 °C. Ce phénomène ne se produit pas lorsque l'aérogel est issu de précurseurs de type résorcinol-formaldéhyde (RF) ou de type PVC stabilisé, c'est-à-dire ayant subi des traitements favorisant la réticulation des chaînes polymères entre elles. Lors de traitements thermiques jusqu'à 1 000 °C, on observe généralement une diminution du volume macroporeux [11], de la taille des mésopores [12], et l'apparition d'une microporosité dans des proportions qui peuvent être considérables en fonction du type d'aérogel. Par exemple, dans le cas d'aérogel de RF synthétisé avec un rapport molaire entre le précurseur et le catalyseur R/C de 1 500, la surface spécifique du matériau peut être de l'ordre de 100 à 200 m²/g avant pyrolyse et atteindre 800 à 900 m²/g après traitement, avec une contribution de la microporosité estimée à 600 m²/g. Pour ce faire, la température du traitement ne doit pas être excessive, 1 050 °C pour les aérogels de type RF, 600 °C pour le PVC, puisqu'il est montré qu'au-delà, la microporosité ouverte tend à se refermer. Lors de traitements à plus haute température, la structure carbonée se réorganise mais

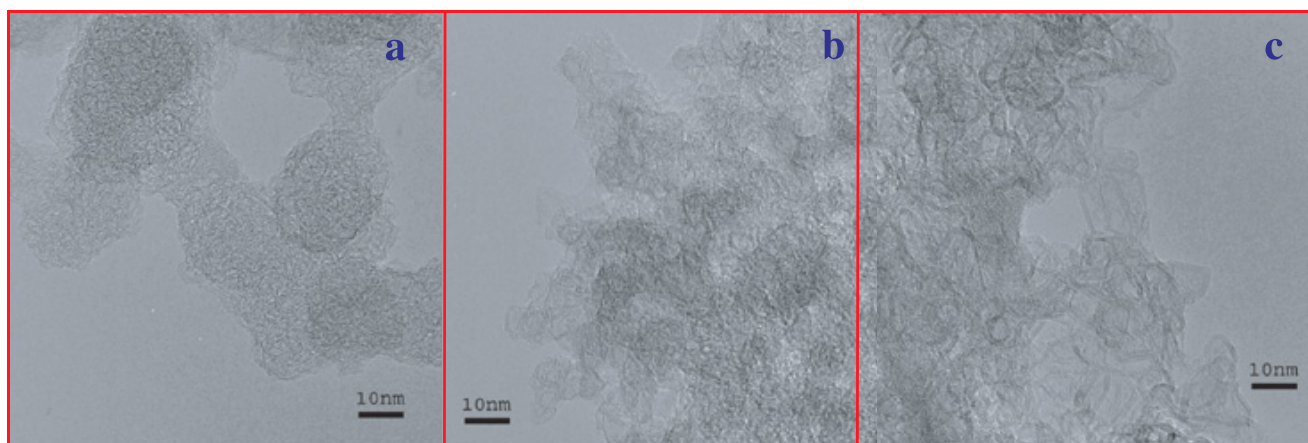


Figure 1 - Images MET haute résolution d'aérogels de carbone après traitement à différentes températures : 1 300 °C (a), 1 700 °C (b) et 2 600 °C (c).

Ces aérogels sont issus de la pyrolyse d'aérogels organiques de type résorcinol/formaldéhyde synthétisés en catalyse basique (NaOH) avec un rapport résorcinol/catalyseur = 300.

reste similaire à celle d'un carbone vitreux. En particulier, les aérogels de type RF sont non graphitisables, même après des traitements jusqu'à 2 800 °C [13]. La figure 1 et le tableau II [14] montrent un exemple possible d'évolution de la texture du squelette carboné constituant les aérogels suite à différents traitements thermiques. Si la microtexture reste pratiquement inchangée avec des tailles de nodules similaires, la structure de ces nodules, par contre, se réorganise avec en particulier un allongement des feuillets aromatiques qui se rigidifient, s'ordonnent et s'empilent de mieux en mieux. Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la microporosité et de la surface spécifique.

Tableau II - Surface spécifique (S_p) BET et volumes poreux (V_{DR} : volume microporeux calculé à partir du modèle d'équilibre Dubinin Radushkevich) d'aérogels de carbone ayant subi des traitements thermiques à différentes températures.

Les volumes poreux sont déduits des isothermes d'adsorption d'azote et de CO_2 . Ces aérogels sont issus de la pyrolyse d'aérogels organiques de type résorcinol/formaldéhyde synthétisés en catalyse basique (NaOH) avec un rapport résorcinol/catalyseur = 300.

Traitement thermique (°C)	S_p BET (m^2/g)	V_{DR-CO_2} (cm^3/g)	V_{DR-N_2} (cm^3/g)	$V_{més}$ (cm^3/g)
1 050	633	0,27	0,29	0,08
1 300	456	0,31	0,21	0,10
1 700	304	0,08	0,13	0,09
2 000	261	0,05	0,11	0,1
2 600	237	0,05	0,11	0,09

Les structures alvéolaires de carbone

Les structures alvéolaires de carbone sont décrites par un nombre de pores par pouce : 10 à 100 ppi (cf. tableau I). Le nombre de pores par pouce correspond au nombre de pores traversés par un segment d'un pouce de longueur sur une section plane. Les pores, appelés également alvéoles, ont une taille supérieure à celle des pores des aérogels de carbone, variant de la dizaine de micromètres au millimètre. Les alvéoles sont délimitées par des ligaments (figure 2) composés en général de carbone vitreux. Le matériau présenté ici est élaboré au CEA par un procédé propre à partir de précurseurs organiques [15]. Sa surface spécifique est

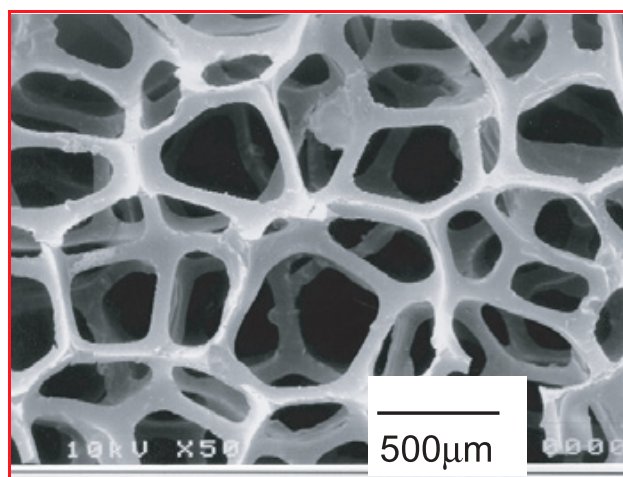


Figure 2 - Visualisation de la structure alvéolaire d'une mousse de carbone par cliché MEB (microscopie électronique à balayage).

beaucoup plus faible que celle des aérogels : $1,6 m^2/g$. Les caractéristiques de ces mousses peuvent être modulées selon le précurseur, les conditions d'élaborations ou le traitement thermique [16]. Cependant, l'inconvénient majeur de ce type de matériau demeure sa fragilité. Un renfort peut être envisagé en déposant de manière uniforme sur les ligaments un revêtement présentant de bonnes caractéristiques mécaniques.

Pour réaliser un revêtement de pyrocarbone dans des mousses de carbone, différents procédés sont mis en œuvre. On peut citer la technique de dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD-CVI : « chemical vapor deposition » ou « chemical vapor infiltration ») [17] et la technique de caléfaction [18] qui sont utilisées au CEA. Ces deux méthodes sont décrites dans ce numéro [19-20]. La figure 3 permet de visualiser la morphologie d'un revêtement de pyrocarbone, élaboré par CVD à partir d'hydrocarbures gazeux, sur les ligaments d'une mousse de carbone. La densité de la mousse est égale dans ce cas à 0,5. Des essais de densification par caléfaction à partir d'un hydrocarbure liquide ont pu être réalisés avec succès au CEA : les densités des mousses de carbone, telles que celle présentée sur la figure 4, atteignent 1,6.

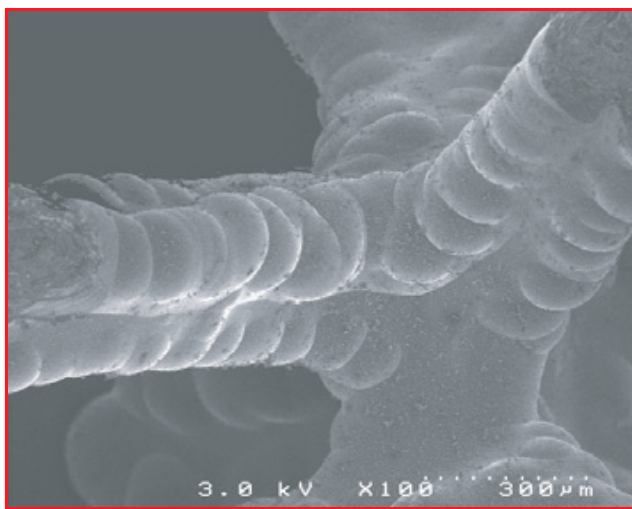


Figure 3 - Morphologie du dépôt de pyrocarbone autour des ligaments (cliché MEB).
Densité de la mousse initiale : 0,04 g/cm³ ; densité de la mousse renforcée : 0,35 g/cm³.

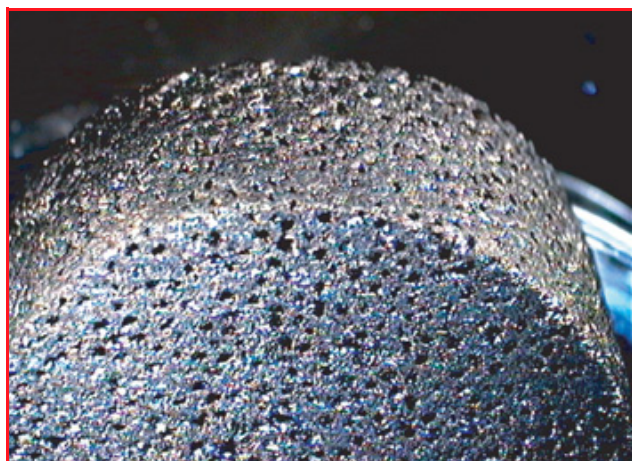


Figure 4 - Cliché de microscopie optique d'une mousse de carbone de densité 1,6 : visualisation de la porosité ouverte.

Concernant l'étude des propriétés mécaniques en compression des mousses de carbone, il est intéressant de montrer dans un premier temps le comportement original en compression d'une mousse non revêtue. Son comportement est de type élastique fragile à température ambiante. La réponse contrainte (σ)-déformation (ϵ) donnée sur la figure 5 met en évidence une déformation élastique linéaire, dont la pente donne le module d'Young, suivie d'une rupture sans déformation plastique, c'est-à-dire d'une rupture catastro-

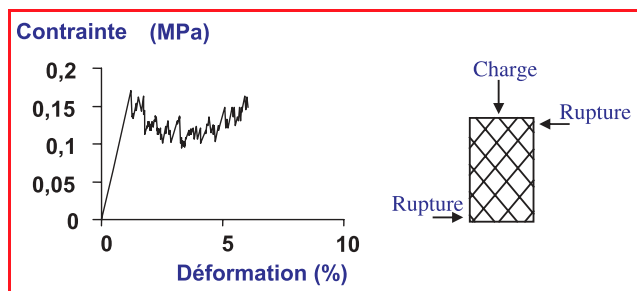


Figure 5 - Courbe de compression présentant la contrainte en fonction de la déformation.

phique. Elle correspond à la rupture locale des ligaments situés dans les premières couches de la mousse en contact avec les plateaux de compression. L'aspect saccadé de la courbe σ/ϵ provient du relâchement de la charge consécutive à la rupture de ces couches, puis du rechargement des couches suivantes. La contrainte à la rupture σ_r n'est plus fonction de la déformation, ce qui différencie le comportement d'un matériau cellulaire du comportement général des matériaux massifs.

L'effet de la densité de la mousse sur les valeurs de contraintes à la rupture en compression σ_r et du module d'Young E a été étudié à différentes températures [17]. Il en ressort que pour les essais réalisés à température ambiante, les valeurs σ_r et E augmentent nettement avec la densité. Les meilleures valeurs sont mesurées sur des mousses dont les densités sont supérieures à 0,25. La contrainte à la rupture et le module d'Young atteignent des valeurs de l'ordre de 10 et 1 000 MPa pour des mousses de densité 0,35. Ce comportement, qui est conservé pour des densités plus élevées de mousses (figure 6), est intéressant pour l'absorption de chocs.

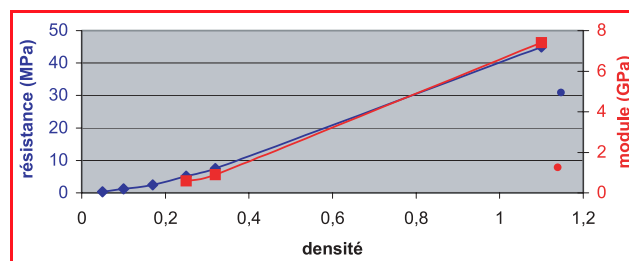


Figure 6 - Effet de la densité de mousses de carbone vitreux sur la résistance et le module en compression.

Les propriétés de mousses de graphite (source Oak Ridge National Laboratory) sont données à titre de comparaison.
● : résistance et module en compression de mousses de graphite (source ORNL).

Conclusion

Les mousses de carbone peuvent être obtenues par des méthodes variées et présentent des aspects très divers.

Les aérogels de carbone sont issus de la pyrolyse d'aérogels organiques. Les structures de carbone alvéolaires se distinguent par un comportement mécanique original en compression, de type fragile. Le renfort pyrocarbone permet d'améliorer nettement le comportement en compression des mousses à température ambiante et son effet est d'autant plus net que l'épaisseur déposée est élevée et que la densité de la mousse obtenue est grande.

Par ailleurs, il apparaît clairement que les diverses méthodes de fabrication permettent d'orienter les caractéristiques spécifiques des mousses de carbone (porosité ouverte ou fermée, taille des pores, densité et nombre de pores, caractéristiques microtexturales et mécaniques) afin de répondre au mieux aux usages visés.

Références

- [1] *Les matériaux en mousse et leurs applications industrielles*, Innovations 128, Techtendances, Études Technologiques, Paris, 1997.
- [2] *Composites International*, JEC (ed), février 2003, n° 55.
- [3] a) POCO Oak Ridge National (www.poco.com) ; b) ERG Material and Aerospace Corp. (<http://ergaerospace.com/rvc.htm>) ; c) Ultramet (www.ultramet.com).
- [4] Biesmans G., Mertens A., Duffours L., Woignier T., Phalippou J., Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 225, p. 64.

- [5] Yamashita J., Ojima T., Shioya M., Hatori H., Yamada Y., Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride), *Carbon*, **2003**, 41, p. 285.
- [6] Wencui L., Shucai G., Preparation of low-density carbon aerogels from cresol/formaldehyde mixture, *Carbon*, **2000**, 38, p. 1499.
- [7] Hair L.M., Pekala R.W., Stone R.E., Chen C., Buckley S.R., Low density resorcinol-formaldehyde aerogels for direct-drive laser inertial confinement fusion targets, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1988**, A6(4), p. 2559.
- [8] Pajonk G.M., Materials and natural products ISASF, *Proceedings of the 5th Meeting on supercritical fluids*, M. Perrut, P. Subra (eds), **1998**, p. 21.
- [9] Guotong Q., Shucai G., Preparation of RF organic aerogels and carbon aerogels by alcoholic sol-gel process, *Carbon*, **2001**, 39, p. 1929.
- [10] Alviso C.T., Pekala R.W., Melamine formaldehyde aerogels, *Polym. Prepr.*, **1991**, 32, p. 242.
- [11] Tamon H., Ishizaka H., Porous characterization of carbon, *Carbon*, **1998**, 36(9), p. 1397.
- [12] Bock V., Emmerling A., Fricke J., Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure, *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, 225, p. 9.
- [13] Hanzawa Y., Hatori H., Yoshizawa N., Yamada Y., Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment, *Carbon*, **2002**, 40, p. 575.
- [14] Théry A., *Relation entre l'organisation multi échelles des aérogels de carbone et leurs propriétés de stockage électrochimique de l'hydrogène*, thèse, Université d'Orléans, 03/12/2004.
- [15] Naze L., *Élaboration de matériaux isolants en carbone*, note interne CEA, **1993**.
- [16] Gibson L.J., Ashby M.F., Cellular solids structure & properties, *Int. Series on Mat. Sc. & Techn.*, **1988**.
- [17] Sourdiaucourt P., Derré A., David P., Delhaes P., Cosculluela A., Piquero T., Effects of processing conditions on properties of carbon foam, *Proceedings Carbon 2003, an international conference on carbon*, **2003**.
- [18] Houdayer M., Spitz J., Van D.T., Procédé de densification d'une structure poreuse, US Patent n° 4 472 454, 18/09/1984.
- [19] Bourrat X., Vallerot J.-M., Langlais F., Vignoles G.L., La croissance des pyrocarbones, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 57.
- [20] Delhaes P., David P., Robin-Brosse C., Densification rapide par caléfaction de matériaux composites, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 52.
- [21] Goyhèneche J.-M., *Modélisation et caractérisation thermique à très haute température de matériaux poreux en carbone destinés à l'isolation des corps de rentrée dans l'atmosphère*, thèse n° 97ISAL0043, Université Lyon 1, **1997**.

Laurent Kocon et Thierry Piquero

sont ingénieurs-chercheurs au CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, Département des Matériaux, Service Recherche Céramiques et Composites, BP 16, 37260 Monts.
Tél. : 02 47 34 40 00.
Courriels : laurent.kocon@cea.fr ; thierry.piquero@cea.fr

ETAGE13

notre dernière réalisation
le site de L'Actualité Chimique

// création graphique
// sites internet
// communication papier
// identité visuelle

http://www.etage-13.com // contact@etage-13.com // 16, rue Ernest Cresson 75014 Paris // 01 48 56 19 18