

Topologie et conductivité effective des mousses : Application aux mousses métalliques dans un réacteur gaz/solide.

Marie-Line ZANOTA^{1*}, Jonathan GERARDIN¹, Camille BROSSARD¹, Pierre GUETH², David COEURJOLLY², Joël LACHAMBRE³, Isabelle PITAULT⁴, Nik LYGEROS⁵, Régis PHILIPPE¹, David EDOUARD⁴ Frédéric BORNETTE¹, Jean-Marie BECKER⁶, Christine SOLNON²

¹ LGPC, UMR 5285, CNRC, CPE Lyon, UCBL, Université de Lyon, CPE Lyon, 43 bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne

² LIRIS, UMR 5205, Université Lyon 1, Bâtiment Nautibus, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne

³ MATEIS, INSA de Lyon, Bât. St Exupéry, 25 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne

⁴ LAGEP, Université de Lyon 1, UCBL- CNRS, CPE Lyon, 43 bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne

⁵ Department of Petroleum & Natural Gas Technology, School of Engineering Technology, Eastern Macedonia and Thrace Institute of Technology, 65404 St. Lucas, Kavala, Greece

⁶ Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, université Jean Monnet, 42000 Saint-Etienne

* (auteur correspondant : mlz@lgpc.cpe.fr)

Résumé - Une des premières étapes avant l'utilisation des mousses métalliques comme support catalytique est leur caractérisation afin de dimensionner les procédés dans lesquelles elles seront mises en oeuvre. Les paramètres physiques et topologiques peuvent être obtenus soit par mesure soit estimé à l'aide de modèles. Dans ce travail, nous présentons les premiers résultats obtenus au cours du projet DigitalFoam, dont l'objectif à long terme est de développer des outils pour l'estimation de la conductivité effective des mousses. Dans cette étude, des propriétés physiques telles que la conductivité thermique effective et la masse volumique ont été mesurées sur de nombreux échantillons commerciaux de différents matériaux, de différentes tailles de pores et provenant de différents fabricants mais aussi provenant d'une même plaque de mousse. En parallèle, des données topologiques ont été acquises sur ces mêmes échantillons à l'aide de mesures tomographiques et par traitement d'images.

Nomenclature

| | | | |
|-----------|--|------------|-------------------------------|
| φ | flux de chaleur, W/m^2 | ΔT | différence de température, K |
| λ | conductivité thermique, $W.m^{-1}K^{-1}$ | Δx | épaisseur de l'échantillon, m |

1. Introduction

D'un point de vue procédés catalytiques, les mousses métalliques sont des supports catalytiques intéressants notamment pour les réactions à forte thermicité. Pourtant, leur utilisation reste anecdotique. Malgré un grand nombre d'études [1], [2], [3], [4], la complexité de ces objets (anisotropes et hétérogènes) et les différents procédés de fabrication rendent assez aléatoire le dimensionnement des procédés.

Par la caractérisation géométrique et topologique de ces structures, menée en parallèle de l'acquisition de paramètres physiques, le but de ce projet est de faire le lien entre la structure solide et les propriétés du milieu. Nous présentons ici nos premiers résultats et montrerons l'intérêt de proposer une étude en parallèle des propriétés physiques et géométriques afin de s'affranchir des

risques liés à l'utilisation de données de la littérature parfois partielles pour la construction d'un modèle.

2. Mesure de conductivité thermique effective

2.1. Mousses métalliques

Les différents échantillons de mousses métalliques étudiées ont été achetés par plaques, chez différents fournisseurs (voir tableau 1) et ensuite découpés par électro-érosion. Sur l'ensemble des échantillons découpés, nous avons dans un premier temps mesuré les masses volumiques. Des variations de masses de plus ou moins 20% ont été mesurées pour des échantillons de même dimension montrant l'inhomogénéité des plaques. Les porosités totales des échantillons ont été déduites à partir du volume de chaque échantillon de mousse et de la masse volumique du matériau massif (8360 kg/m³ pour le NiCr et 2700 kg/m³ pour l'aluminium).

| Matériaux | Fournisseur | ppi (données fournisseur) | Nombre de plaques | Taille des cellules(μm) |
|---------------|-------------|------------------------------|----------------------|----------------------------|
| Aluminium | Fraunhofer | 40 | 4 | 1300 |
| Aluminium | Fraunhofer | 30 | 1 | 2000 |
| Aluminium | Fraunhofer | 20 | 1 | 3300 |
| Aluminium | Fraunhofer | 10 | 1 | 4600 |
| Nickel/Chrome | Recemat | 27-33 | 1 | 800 |
| Nickel/Chrome | Recemat | 17-23 | 3 | 1300 |
| Nickel/Chrome | Recemat | 11-16 | 1 | 1900 |

Tableau 1 : Caractéristique des mousses.

2.2. Dispositif expérimental

La conductivité thermique des mousses est obtenue à partir d'un bilan d'énergie qui se résume ici à la loi de Fourier.

$$\varphi = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (1)$$

où ΔT est ici la différence de température mesurée dans l'échantillon de mousse entre deux points séparés d'une épaisseur Δx . Les températures aux extrémités de la mousse sont mesurées à l'aide de thermocouples de type N de 0,5 mm de diamètre.

Pour déterminer le flux de chaleur traversant la mousse, cette dernière est placée entre deux blocs de matériaux de conductivités connues : acier inox 316L ($\lambda_{\text{inox}}=16.2\text{W/m/K}$) ou PEEK ($\lambda_{\text{PEEK}}=0.28\text{W/m/K}$). Ces blocs sont percés sur deux faces, à 3 hauteurs différentes (voir figure 2) et deux profondeurs différentes (ce qui permet de mesurer la différence de température radiale). En régime permanent, la mesure de température à l'intérieur de ces blocs permet de déterminer le flux de chaleur les traversant avec l'équation (1). Les températures aux extrémités des blocs sont imposées par deux échangeurs en cuivre (source chaude et source froide). Des thermocouples de type N de 0.5mm de diamètre ont été utilisés pour mesurer les différentes températures.

Le contact entre la mousse et les blocs est assuré par des pads thermiques (Berquist ®) de 2mm d'épaisseur et d'une conductivité thermique de 2.7W/m/K. Ces pads permettent de réduire les résistances de contact [5] et d'obtenir une meilleure répétabilité. En effet, cela permet d'assurer un bon contact entre tous les brins de la mousse et les blocs sandwichs et également d'éviter d'avoir une déformation de la mousse lors du serrage du système. Le système est isolé thermiquement sur les bords, ce qui assure la conduction de la chaleur uniquement dans le sens de la hauteur, de l'échangeur chaud vers l'échangeur froid. Cette hypothèse est vérifiée à chaque test par la

comparaison des flux traversant les blocs massifs et par la mesure des gradient de température radiaux. Le montage est placé sous une cloche où il est possible de faire le vide afin de quantifier l'effet convectif à l'intérieur des pores de la mousse (figure 1).

L'incertitude sur la mesure de la conductivité thermique est fonction de l'incertitude sur la mesure des températures aux extrémités de la mousse et sur la détermination des flux traversant les blocs. Les conductivités des blocs ont été mesurées par méthode Hot-disk (incertitude de 5%). Les incertitudes sur les températures et sur la position des thermocouples sont estimées à 0.1°C et à 0,5 mm, respectivement. Dans les conditions les moins favorables (épaisseur faible et peu de flux traversant), l'incertitude sur la conductivité des mousses est inférieure 8 % pour les mousses aluminium et à 17 % pour les mousses NiCr.

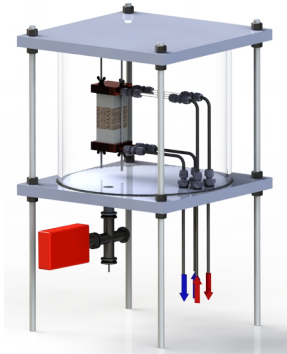


Figure 1: Dispositif expérimental de mesure de la conductivité effective.

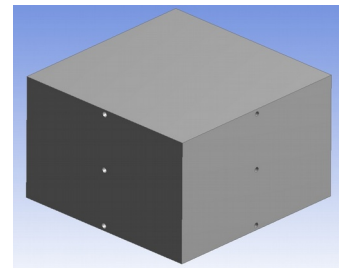


Figure 2: Emplacement des thermocouples dans les blocs de référence haut et bas.

2.3. Résultats expérimentaux

Pour chaque taille de pores, la conductivité thermique de plusieurs échantillons a été mesurée. Sur la figure 3 sont représentés les résultats obtenus avec des échantillons de mousses en aluminium de 4 cm d'épaisseur pour les 10ppi et de 1 cm pour les autres tailles de cellule. La figure 4 présente les résultats pour des échantillons de mousses NiCr de 1 cm d'épaisseur. Ces conductivités thermiques ont été obtenues sous air à pression atmosphérique.

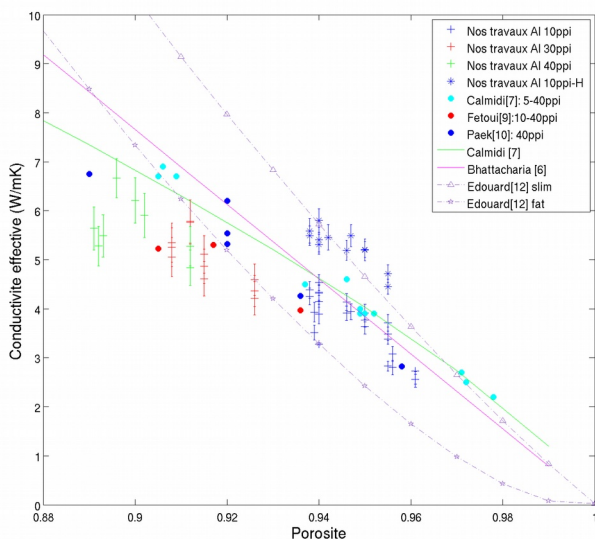


Figure 3: Conductivité des mousses en aluminium sous pression atmosphérique d'air.

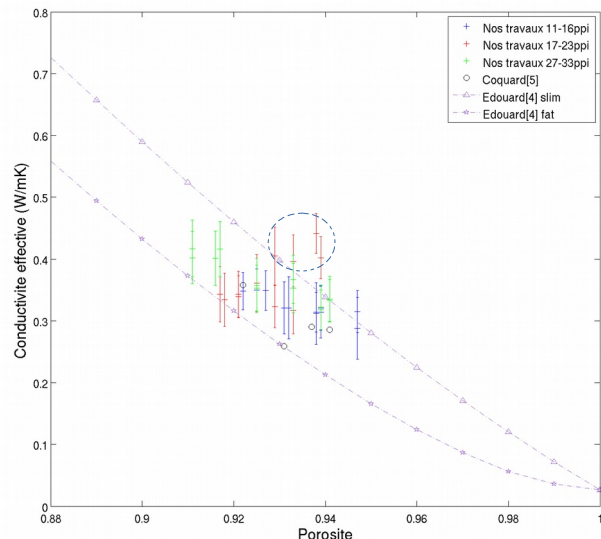


Figure 4: Conductivité des mousses en NiCr sous pression atmosphérique d'air.

Pour chacun des échantillons, la mesure a été reproduite au minimum 3 fois. L'écart-type des mesures est compris dans la gamme d'incertitude de la mesure (représenté par les barres d'erreur).

Comme cela a déjà été présenté dans la littérature, nous n'avons pas observé d'effet de la taille des pores.

2.3.1. Comparaison avec la littérature

Pour les mousses en aluminium, en dehors des données Al 10ppi-H qui seront abordées dans le paragraphe suivant, sur l'ensemble de nos mesures, les valeurs des conductivités thermiques sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature.

Sur la figure 3, les modèles proposés ont été utilisés avec une conductivité thermique intrinsèque de l'aluminium de 218W/m/K. La corrélation proposée par Calmidi [7] surestime nos valeurs expérimentales, mais la tendance de la courbe semble mieux correspondre à nos données expérimentales que la corrélation proposée par Bhattacharia [6]. Ranut [1] a proposé de nouveaux paramètres pour l'équation empirique de Calmidi, calés sur un ensemble de données expérimentales différentes. Mais dans ce cas, la représentation de nos valeurs expérimentales est moins bonne.

Edouard [12] a proposé deux modèles permettant de prédire les conductivités hautes (slim) et basses (fat) sans aucun paramètre d'ajustement. Le modèle slim semble bien correspondre à la limite supérieure de conductivité. Mais pour des porosités inférieures à 0,91, les conductivités expérimentales sont inférieures à la limite donnée par le modèle fat. Le paramètre δ (équation 7 de [12]) représentant l'accumulation de matière autour des nœuds semble sous-estimé.

Il existe peu de données dans la littérature sur les mousses en alliage de NiCr, pour lesquelles la conductivité va être fonction de la composition de l'alliage. Coquard [13] reporte des valeurs de conductivités mesurées par méthode Flash. Il considère une masse volumique de solide de 8 540 kg/m³. Cela correspond à un rapport Ni/Cr = 80/20. Ici, le fournisseur donne une gamme de composition variant de 60 à 80 % de Ni. Nous avons choisi de prendre pour l'ensemble de nos échantillons, une masse volumique du solide égale à 8 360 kg/m³ ce qui correspond à un rapport Ni/Cr=70/30. La conductivité intrinsèque du matériau a été prise à 11,8 W/mK dans le modèle proposé par Edouard [12]. Comme pour les mousses aluminium, la tendance des données expérimentales semble montrer que pour des porosités inférieures à 0,9, le modèle fat surestimera la conductivité.

Sur la figure 4, pour les mousses 17-23 ppi, quatre échantillons ont des conductivités supérieures à l'ensemble des autres résultats (points entourés sur la figure 4). Les mousses 17-23ppi étant issues de plusieurs plaques, il est possible que la composition de l'alliage soit différente ce qui modifierait à la fois la masse volumique et la conductivité intrinsèque du solide [14]. Des mesures de composition du solide constituant la mousse sont nécessaires pour conclure.

2.3.2. Effet de l'orientation

Les conductivités thermiques des échantillons de mousse aluminium de 10ppi 40x40x40 mm ont été mesurées dans les trois directions. Nous avons observé qu'il existait une direction pour laquelle les conductivités mesurées étaient plus grandes. Ces valeurs sont représentées sur la figure 3a par des étoiles (Nos travaux 10 ppi-H).

Les modèles de la littérature se basent, en général, sur des cellules idéales et ne peuvent donc pas prendre en compte l'anisotropie qui peut être relativement importante. Certains auteurs ont observé l'anisotropie géométrique des mousses métalliques [7], [15] mais peu de mesures expérimentales sont disponibles. Fiedel [15] trouve par simulation numérique des écarts de conductivité de l'ordre de 10%. Nous avons mesuré la conductivité thermique dans les 3 directions sur 11 échantillons et il s'avère qu'une direction présente une conductivité thermique plus élevée de 25 à 40% par rapport à la conductivité dans les autres directions.

2.3.3. Effet de la pression.

Pour s'affranchir de l'effet convectif, certains auteurs ont mesuré la conductivité sous vide pour des mousses en aluminium [16] ou en cuivre [5]. Dans ces cas, la conductivité du matériau étant largement supérieure à celle de l'air, très peu de différences sont à noter. Mais dans le cas des mousses en NiCr (figure 5), nous avons observé que la conductivité thermique effective du milieu diminue fortement avec la pression, notamment pour une pression inférieure à 10mbar. L'effet convectif n'est donc pas négligeable pour ces mousses. La valeur de la pression de mesure ainsi que la composition du mélange gazeux sont alors des données à prendre en compte.

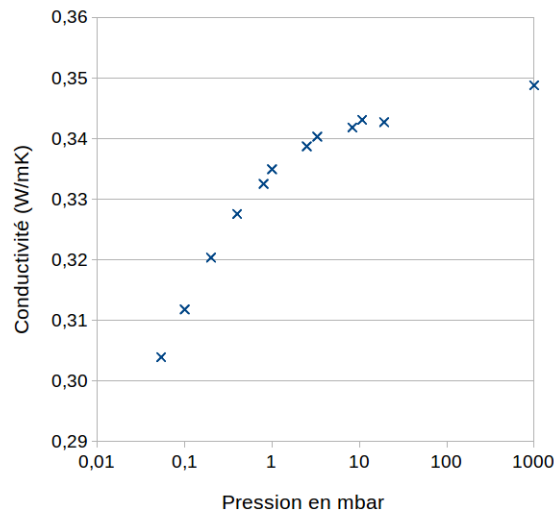


Figure 5: Conductivité effective des mousses en NiCr en fonction de la pression d'air

3. Analyse d'image

Les mesures de tomographie par rayons X ont été réalisées au laboratoire MATEIS sur un appareil vtome de marque Phoenix. Les résolutions varient de 10 à 40 μm suivant les tailles caractéristiques des échantillons. Suivant la nature du matériau, il est parfois nécessaire de filtrer les images avant de procéder au seuillage. L'utilisation, sur les images binarisées, d'opérateurs de morphologie mathématique telles que l'ouverture ou la fermeture permet de nettoyer la surface des brins et de remplir les brins creux si le cas se présente.

3.1. Propriétés morphologiques des mousses

Les données morphologiques telles que la taille des cellules et des brins, la surface développée, ou la porosité ont été obtenues à l'aide du logiciel Imorph [17]. Pour les mousses en NiCr, présentant des brins creux, le calcul des tailles de cellule est fait sur les images après fermeture morphologique (c'est-à-dire brins artificiellement remplis).

Des échantillons provenant d'une même plaque, mais présentant des masses différentes ont été analysés par tomographie. Les porosités alors obtenues par analyse d'image correspondent et suivent la même tendance que celles calculées à partir des masses des échantillons. Concernant les distributions de tailles de brins et de cellules, nous n'avons pas observé de différences significatives. Dans le tableau 1, la taille de cellule est définie comme étant le diamètre moyen des boules maximales incluses dans les cellules [17]. Une rapide analyse des résultats montre qu'il peut être

dangereux de se fier aux données fournisseurs telles que le nombre de ppi pour en déduire par exemple les tailles de cellules.

Pour les mousses aluminium, une étude plus approfondie de la morphologie des cellules et de leurs orientations nous a permis de confirmer que ces mousses présentent des cellules ovoïdes avec des orientations particulières en lien avec les observations précédentes sur l'effet de l'orientation sur la conductivité. Les conductivités les plus fortes sont mesurées dans la direction pour laquelle l'angle formé avec l'axe principal moyen des cellules est le plus petit.

3.2. Propriétés topologiques.

Le but de cette étude a été de déterminer s'il était possible de mettre en évidence des différences entre les échantillons en considérant uniquement la topologie des mousses, c'est à dire en ne regardant que l'existence ou non d'un branche entre deux nœuds. A partir des image de tomographie, il a donc été nécessaire de déterminer quels voxels appartenaient aux nœuds et aux branches. Pour ceci, un outil d'amincissement a été développé [18]. Il permet de réduire le nombre de voxels de la structure tout en conservant sa topologie. Le squelette ainsi obtenu (figure 6-a) est homéomorphe avec l'ensemble des voxels de la structure initiale. Ensuite l'utilisation de distance géodésique permet d'estimer le degré de connectivité de chacun de voxel [19] et de définir le graphe de la mousse (figure 6-b).

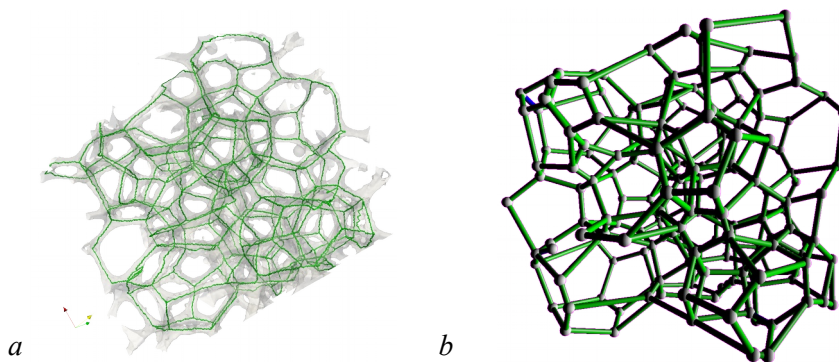


Figure 6 : a – Structure initiale en gris et squelette obtenu après amincissement. b- Graphe métrique

La méthode utilisée ici a deux inconvénients. Elle élimine, lors de l'amincissement, les brins de bord qui sont reliés à la structure par un seul nœud. Elle peut générer parfois, dans des zones de nœuds épais ou de faces occluses, des brins supplémentaires. Ceux-ci sont par la suite nettoyés et sur le graphe final, les brins doubles (deux brins reliant deux mêmes nœuds) ne sont pas conservés. Pour chaque mousses, à partir de leur graphe simple topologique (non métrique), les matrices suivantes ont pu être extraites.

D = la matrice des degrés : matrice diagonale de taille n (n étant nombre de nœuds) dont les valeurs représentent le nombre d'arêtes connectées à chaque sommet.

A = la matrice d'adjacence : de dimension n par n dont les valeurs $a_{i,j}$ sont égales à 1 si les nœuds i et j sont reliés par une arête, à 0 sinon.

1. Concernant les degrés des nœuds, pour les mousses aluminium environ 70 % (entre 65 et 74%) des nœuds ont une connectivité de 4 contre 60 % (entre 55 et 65%) pour les mousses en NiCr, les pourcentages restants étant pour une grande majorité des nœuds de connectivité 3. de plus, Des analyses en composante principale (ACP) sur les histogrammes des degrés des nœuds, sur les valeurs propres des matrices d'adjacence (A), Laplacienne ($L=D-A$) et

Laplacienne sans signe ($Q=D+A$) ont été réalisées sur 500 sous-graphes comportant un nombre équivalent de nœuds et issus des images tomographiques de 11 échantillons de mousses en NiCr de 11-16ppi, 17-23ppi et 27-33ppi. L'analyse en composante principale (ACP) appliqué ici sur l'histogramme des degrés des nœuds et les valeurs propres des matrices A, L, et Q, permet d'identifier, si elles existent, des variables décorréliées. Ces analyses (figure 7) montrent que les histogrammes des degrés permettent de définir 3 grandes classes qui ont des zones de recouvrement alors que l'analyse en composante principale sur les matrices Q permet de mieux séparer ces 3 zones. Les informations contenues dans cette matrice pourraient permettre de développer des méthodes de classement de la morphologie des mousses unique ment à partir de données topologiques.

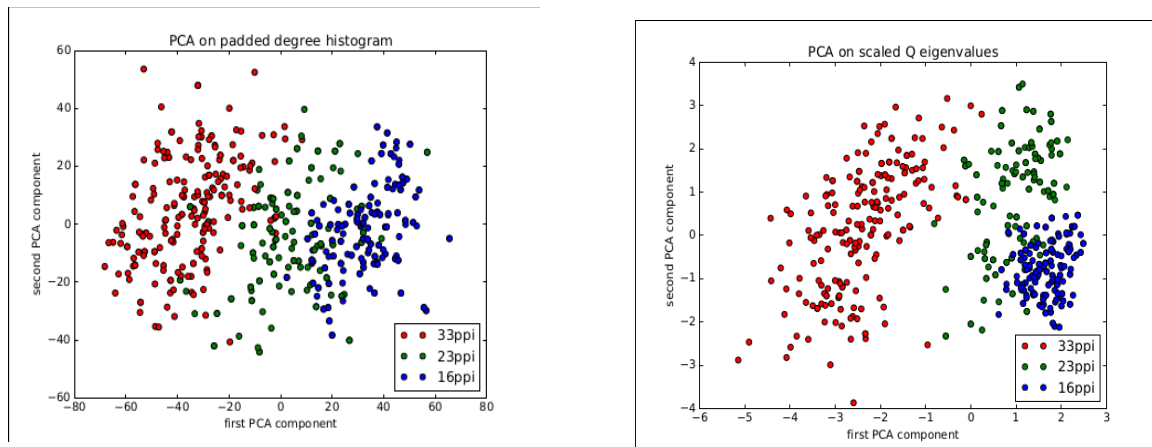


Figure 7 : a – ACP sur les histogrammes des degrés. b- ACP sur la matrice Q

4. Conclusions

Les expériences ont montré que les conductivités thermiques effectives mesurées ne sont pas uniquement fonction de la porosité de la mousse, mais aussi de l'orientation des cellules, par contre la taille des cellules ne semblant pas avoir d'effets. Pour des matériaux peu conducteurs, la pression et la nature des gaz ont un effet important.

Les premières observations de la structure des mousses ont permis notamment de confirmer l'effet de l'orientation. D'autres études sur les effets des épaisseurs de brins et des points de contact sont en cours. La méthode de squelettisation développée a pu être validée et va permettre une étude plus approfondie de la topologie de ces solides.

Enfin, ces premières études vont être poursuivies sur d'autres matériaux et une étude plus complète en convection forcée sera réalisée sur tous les matériaux disponibles.

Références

- [1] P. Ranut, On the effective thermal conductivity of aluminum metal foams: Review and improvement of the available empirical and analytical models, *Applied Thermal Engineering*, (2015)
- [2] E. Bianchia, T. Heidiga, C. G. Visconti, G. Groppi, H. Freund, E. Tronconi, Heat transfer properties of metal foam supports for structured catalysts: Wall heat transfer coefficient, *Catalysis Today*, 216 (2013), 121-134.

- [3] I. Gräf, Anne-Kathrin. Rühl, B. Kraushaar-Czarnetzki, Experimental study of heat transport in catalytic sponge packings by monitoring spatial temperature profiles in a cooled-wall reactor, *Chemical Engineering Journal*, 244 (2014), 234-242.
- [4] D. Edouard, T. T. Huu, C. P. Huu, F. Luck, D. Schweich, The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental and estimated temperature profiles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53 (2010), 3807–3816.
- [5] T. Fiedler, I.V. Belova, G.E. Murch, Critical analysis of the experimental determination of the thermal resistance of metal foams, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55 (2012), 4415-4420.
- [6] A. Bhattacharya, V. Calmidi, R. Mahajan, Thermophysical properties of high porosity metal foams, *International Journal of heat and mass transfer*, 45 (2002), 1017-1031.
- [7] V. V. Calmidi, R. L. Mahajan, The Effective Thermal Conductivity of High Porosity Fibrous Metal Foams, *Journal of Heat Transfer*, 121 (1999), 466-471.
- [8] X. Yang, J. Bai, H. Yan, J. Kuang, T. Lu, T. Kim, An analytical unit cell model for the effective thermal conductivity of high porosity open-cell metal foams, *Transp. Porous Med.*, 102 (2014), 403-426.
- [9] M. Fetoui, F. Albouchi, F. Rigollet, S. Nasrallah, Highly porous metal foams: effective thermal conductivity measurement using a photothermal technique, *J. Porous Media*, 12 (2009), 939-954.
- [10] J. W. Paek, B. H. Kang, S. Y. Kim, J. M. Hyun, Effective Thermal Conductivity and Permeability of Aluminum Foam Materials, *International Journal of Thermophysics*, 21 (2000), 453-464.
- [11] E. Takegoshi, Y. Hirasawa, J. Matsuo, K. Okui, A study on the effective thermal conductivity of porous metals, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, (1992), 879-884.
- [12] D. Edouard, The Effective Thermal Conductivity for Slim and Fat Foams, *AIChE Journal*, Vol. 57, (2011), 1646-1651.
- [13] R. Coquard, M. Loretz, D. Baillis, Conductive Heat Transfer in Metallic/Ceramic Open-Cell Foams, *Advanced engineering materials*, 10 (2008), 323.
- [14] R. Endo, M. Shima, M. Susa, Thermal-Conductivity Measurements and Predictions for NiCr Solid Solution Alloys, *Int J Thermophys*, 31 (2010), 1991-2003.
- [15] T. Fiedler, E. Solorzano, F. Garcia-Moreno, A. Öchsner, I. Belova, G. Murch, Computed tomography based finite element analysis of the thermal properties of cellular aluminum, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 40 (2009), 139-143.
- [16] E. Sadeghi, S. Hsieh, M. Bahrami, Thermal conductivity and contact resistance of metal foams, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (2011).
- [17] J. Vicente, F. Topin, L. Tadrist, Structural Properties Measurement: A Morphological Analysis Tool for Transport Properties Determination, *Metfoam 2007*, (2007).
- [18] P. Gueth, D. Coeurjolly, Metric graph model of fibrous material, *Metfoam 2015*, (2015).
- [19] M. Aanjaneya, F. Chazal, D. Chen, M. Glisse, L. Guibas, D. Morozov, Metric graph reconstruction from noisy data, *International Journal of Computational Geometry and Applications*, 22 (2012), 305-325.

Remerciements

Ce projet a été financé par le programme ANR/PALSE (ANR-11-IDEX-0007-02 PALSE/2013/21).