



énergie atomique • énergies alternatives

Caractérisation et modélisation des propriétés thermiques de milieux hétérogènes

D. ROCHAIS, S. CHUPIN, M. NIEZGODA

denis.rochais@cea.fr



CONTEXTE



Déterminer les propriétés thermiques (conductivité, diffusivité) et/ou le comportement thermique de matériaux de plus en plus complexes de part:

- leur nature hétérogène (***multiconstituants***)
- leurs échelles spatiales caractéristiques (***du nm au mm***)
- les transferts thermiques couplés en leur sein

Dans quels buts ?

- Comprendre l'impact d'un procédé d'élaboration sur les propriétés
- Aider au choix des constituants de base d'un matériau hétérogène
- Modéliser le comportement thermique d'un matériau dans ses conditions d'emploi

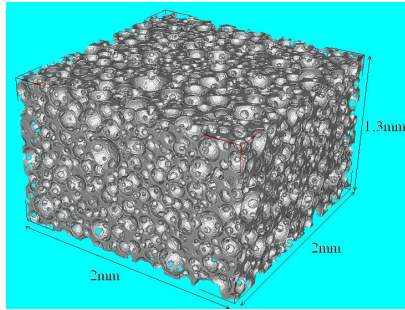
...

⇒ Orienter la conception et l'élaboration afin d'optimiser les performances thermiques des matériaux

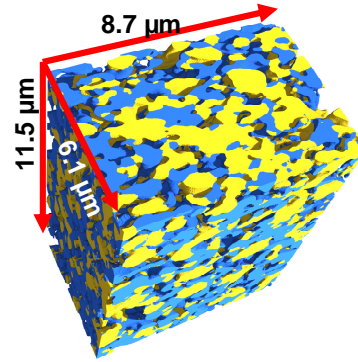
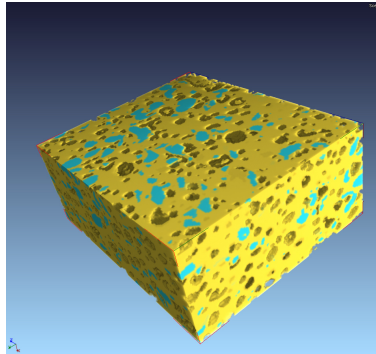


Quelques familles de matériaux...

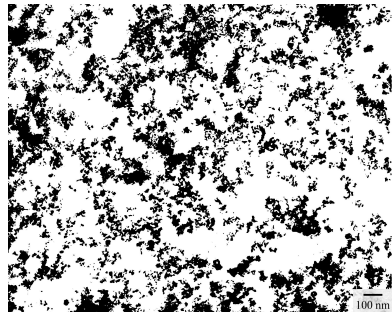
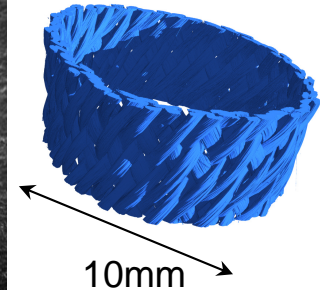
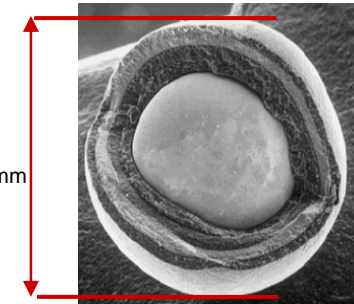
Matériaux pour réacteur nucléaire de 4^{ème} génération



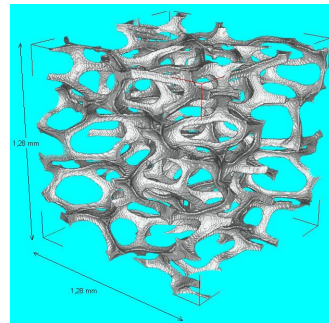
Polymères



Anode SOFC

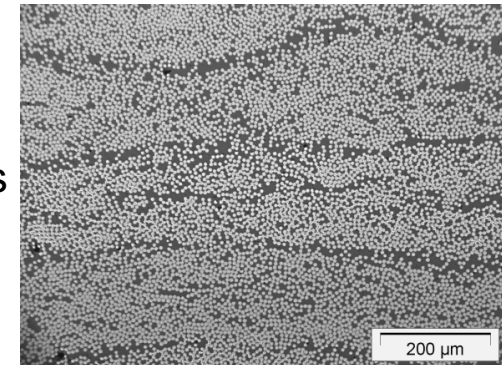


Superisolant nanoporeux

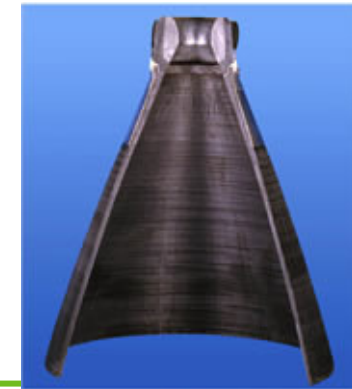


Mousse de Carbone

Composites C/Rés.



Composites thermo-structuraux C/C





Constat à partir d'une liste de matériaux non-exhaustive:

Très grande variété de matériaux de différente nature

⇒ Nécessité de disposer de techniques de caractérisation performantes et adaptables aux contraintes matériaux (échelles caractéristiques, anisotropie de comportement, propriétés à très haute température...)

Démarche mise en place au DMAT pour estimer les propriétés thermiques qui s'appuie sur:

⇒ le développement de techniques non intrusives basées sur l'interaction laser/matière, appelées « photothermiques », permettant de mesurer la **diffusivité thermique** à différentes échelles spatiales et à très haute température

⇒ le développement d'expériences numériques à partir de microstructures numérisées (en complément des études expérimentales parfois difficiles à réaliser) permettant de calculer les **conductivité et diffusivité thermiques** et de réaliser des études paramétriques (sensibilité à la nature des constituants, à des paramètres géométriques...)

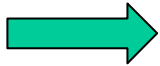


Caractérisation et modélisation des propriétés thermiques de milieux hétérogènes



énergie atomique • énergies alternatives

SOMMAIRE



Mesure des propriétés thermiques

- caractérisation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique (méthodes photothermiques)

Modélisation des propriétés thermiques

- présentation de la démarche
- exemples d'applications



Mesure des propriétés thermiques



energie atomique • energies alternatives

Mesure des effets secondaires produits par l'absorption d'un flux électro-magnétique instationnaire (impulsionnel ou périodique)

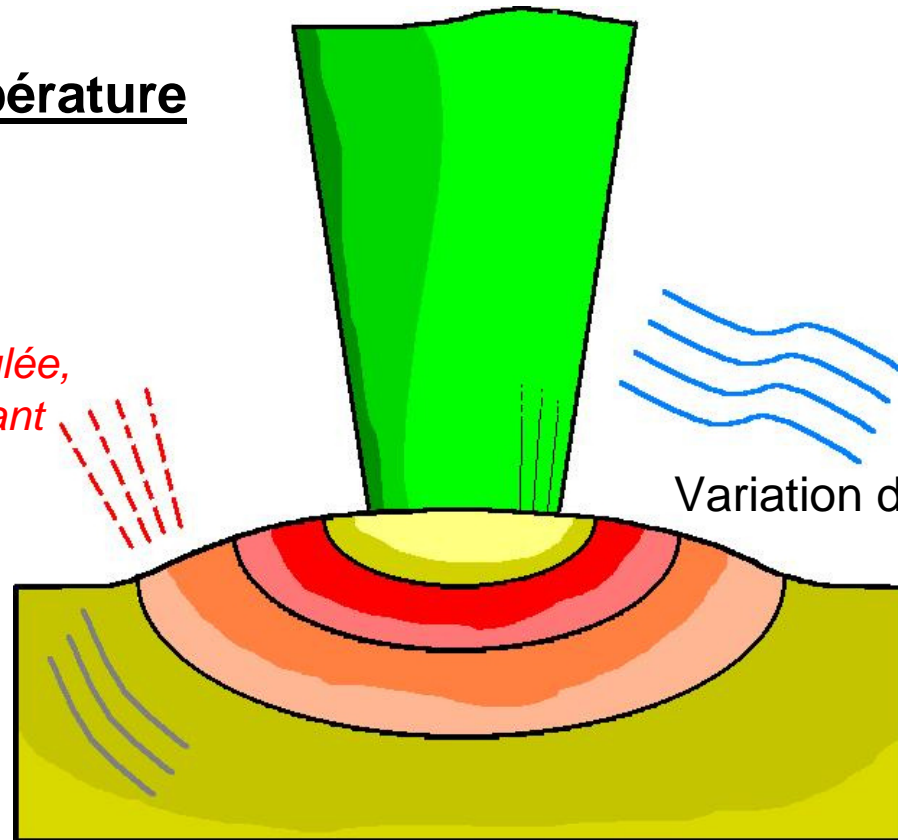


- Faisceau laser
- Faisceau d'électrons
- Faisceau d'ions ...

Élévation de température

Emission IR

(*Radiographie IR stimulée, Méthode flash face avant ou arrière*)



Variation d'indice

- Milieu environnant
 - Échantillon
- (*effet mirage, Photoréflexion*)

Caractérisation de l'échelle du μm au mm



Caractérisation à l'échelle microscopique



energie atomique • energies alternatives

À l'échelle spatiale du μm , la caractérisation de **la diffusivité thermique** des constituants de base des matériaux est possible (fibres de carbone par exemple) mais **de manière indirecte**

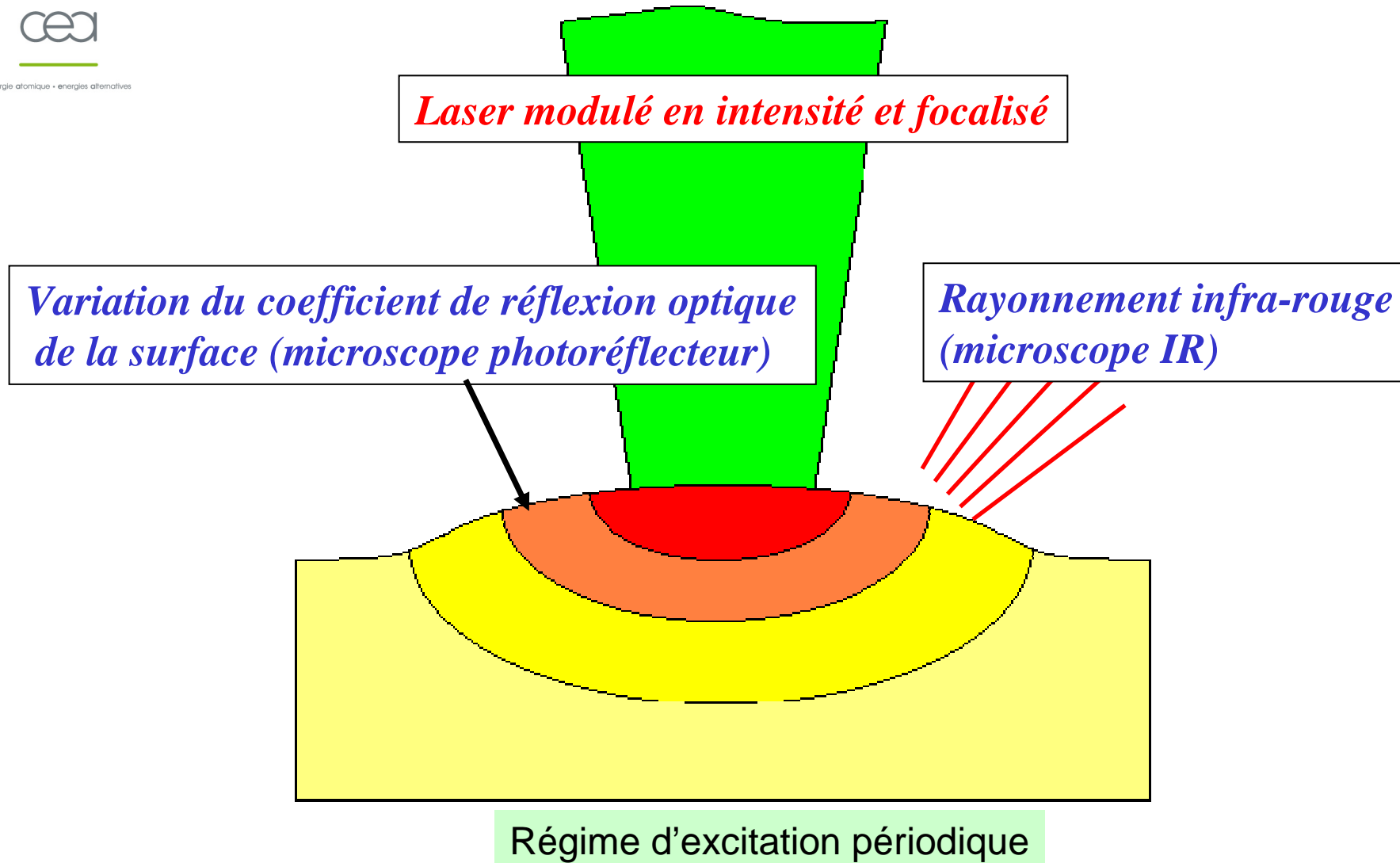
⇒ Développement de modèles adaptés à l'analyse et l'identification de la diffusivité thermique car à cette échelle, la propagation de la chaleur va être influencée par la microstructure des constituants (gradients de propriétés, anisotropie, interface...) et par leur environnement au sein du matériau.



Caractérisation à l'échelle microscopique



energie atomique • energies alternatives



Principe de la microscopie photothermique – Ondes thermiques

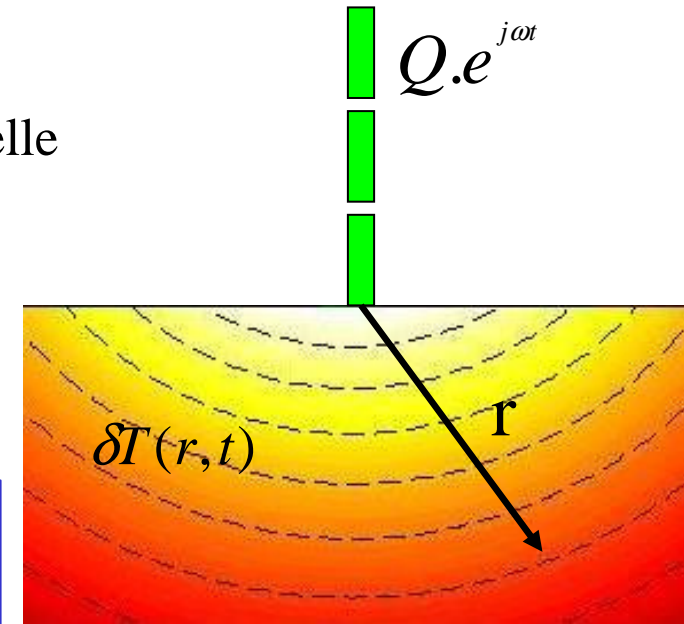


energie atomique • energies alternatives

- milieu semi-infini homogène isotrope
- source de chaleur harmonique et ponctuelle
- k : conductivité thermique
- α : diffusivité thermique

Échauffement périodique $\delta T(r,t)$:

$$\delta T(r,t) = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot k \cdot r} \cdot \cos\left(2\pi f \cdot t - \frac{r}{\mu}\right) \cdot \exp\left(-\frac{r}{\mu}\right)$$



Longueur de diffusion thermique

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$$

Onde

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = -\frac{1}{\mu}$$

α déduit de la mesure de la pente de la phase en fonction de la distance au point de chauffage

Déphasage avec la distance

évanescence

$\alpha = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
 $f = 330 \text{ kHz} \Rightarrow \mu \sim 1 \mu\text{m}$
 $f = 33 \text{ Hz} \Rightarrow \mu \sim 100 \mu\text{m}$



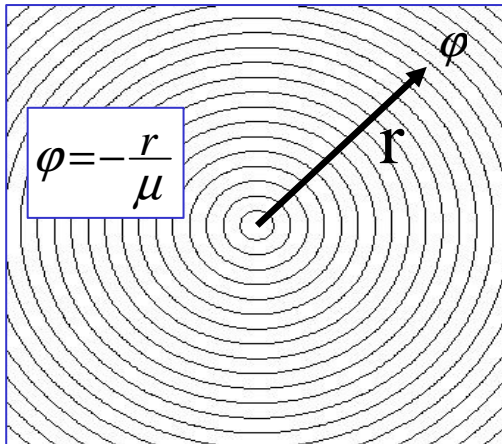
Principe de la microscopie photothermique – Solutions théoriques

Développement de modèles d'analyse pour l'identification de la diffusivité thermique

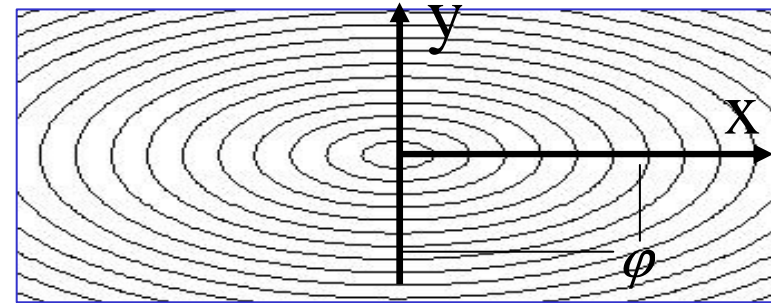


energie atomique • énergies alternatives

Cas isotrope

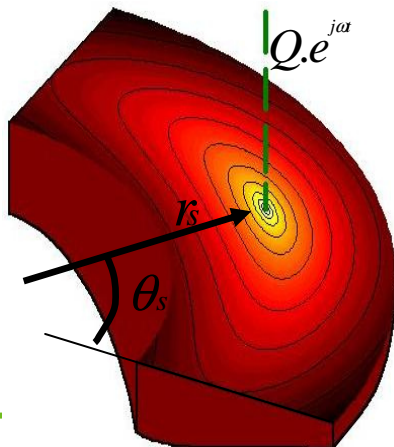


Cas anisotrope



$$\varphi = -\sqrt{\left(\frac{x}{\mu_x}\right)^2 + \left(\frac{y}{\mu_y}\right)^2}$$

Cas orthotrope à symétrie cylindrique



$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{1}{\mu_r} = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_r}}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta} = -\frac{1}{\mu_\theta}$$





energie atomique • énergies alternatives

Mise en œuvre au Ripault de 2 techniques de mesure de l'échauffement induit:

- **microscopie par photoréflexion** (échelle du micromètre)
- **microscopie infrarouge** (échelle de quelques dizaines de micromètres)



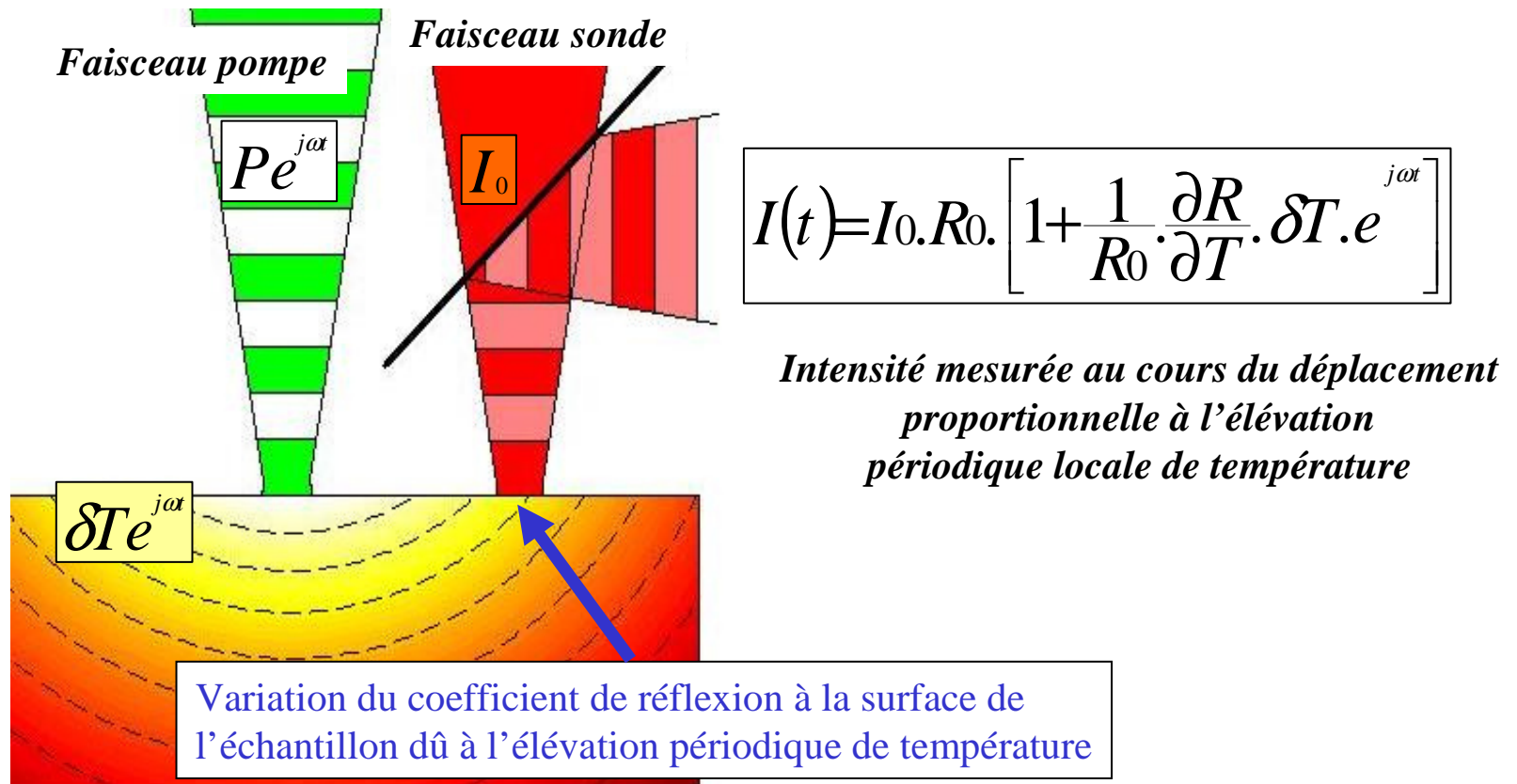
La photoréflexion



energie atomique • énergies alternatives

Principe: utiliser la **variation du coefficient de réflexion** du matériau avec la température.

Méthode: mesurer la composante périodique du flux lumineux d'un laser (sonde) se réfléchissant sur la surface de l'échantillon.

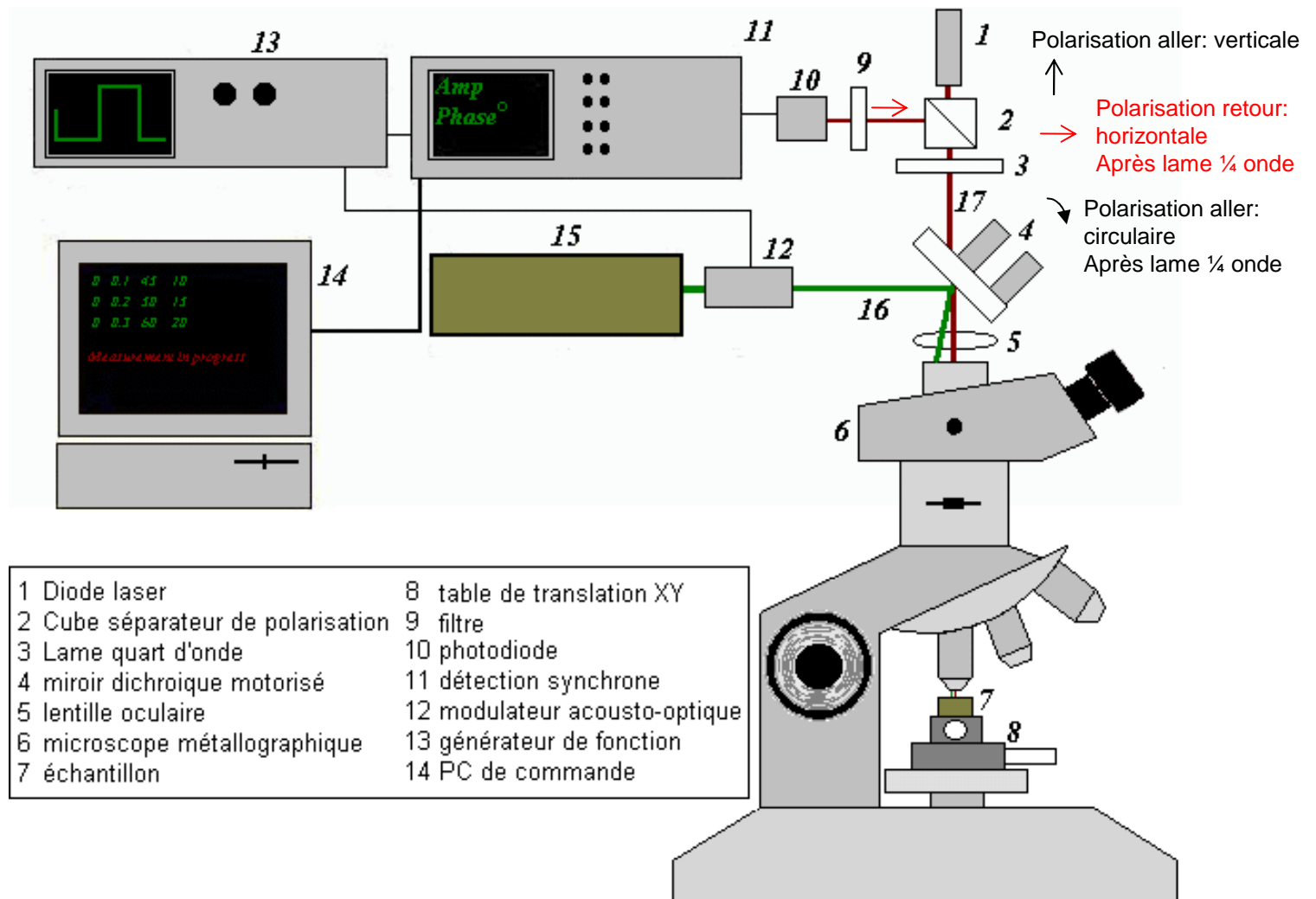


N.B.: focalisation des faisceaux laser jusqu'à la limite de diffraction => résolution spatiale $\sim 0,7\mu\text{m}$



Description du dispositif expérimental

Le microscope de Pottier



[POT94] « *Micrometer scale visualization of thermal waves by photorefectance microscopy* », L. Pottier, Applied Physics Letters, volume 64, n°13, 1994, pages 1618-1619

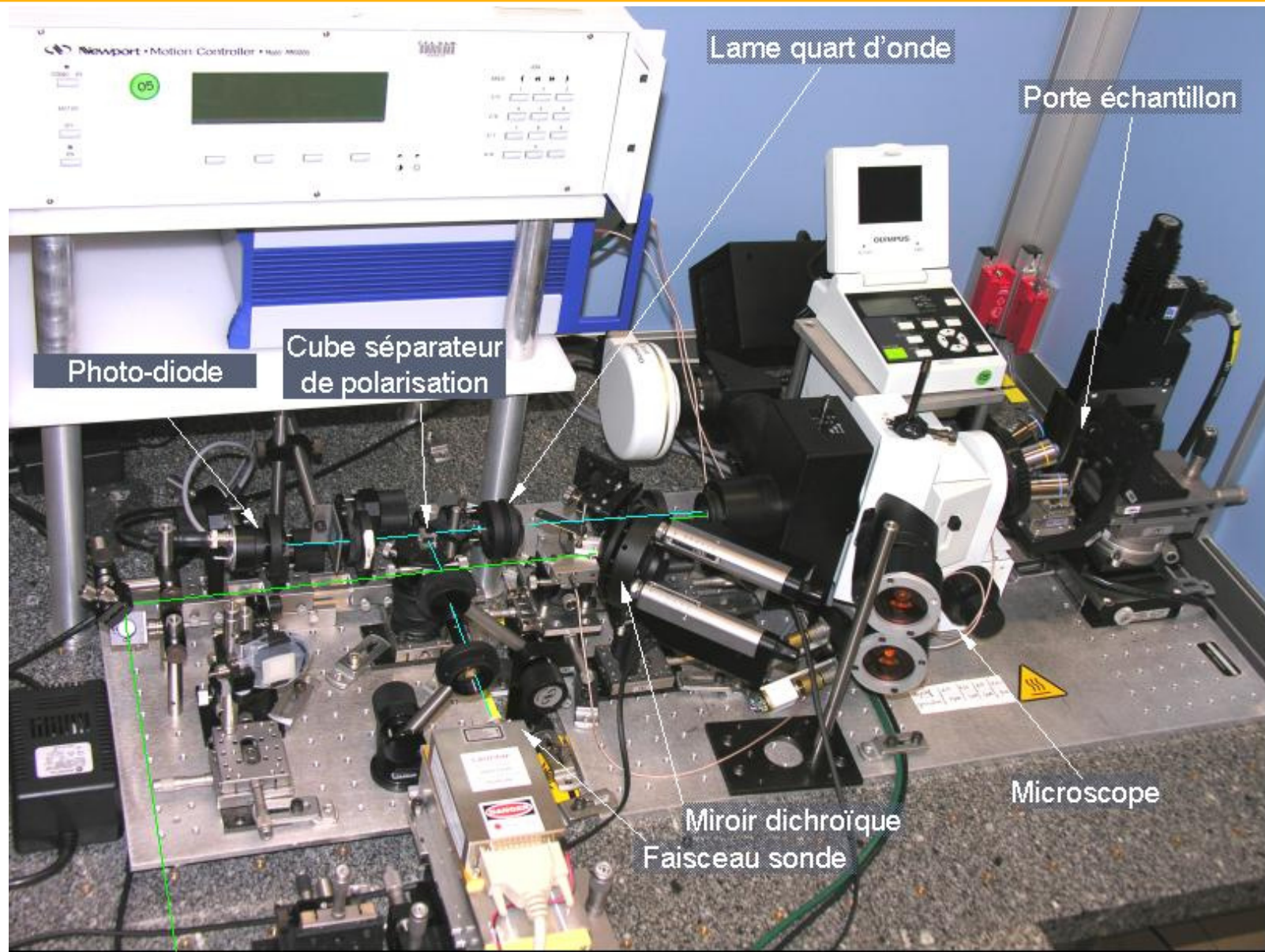
Journée SFT « Caractérisations thermo-physiques et applications microélectroniques » - D. Rochais & al., 18 novembre 2011



Principe de la microscopie par photoréflexion – Dispositif de mesure



energie atomique • energies alternatives



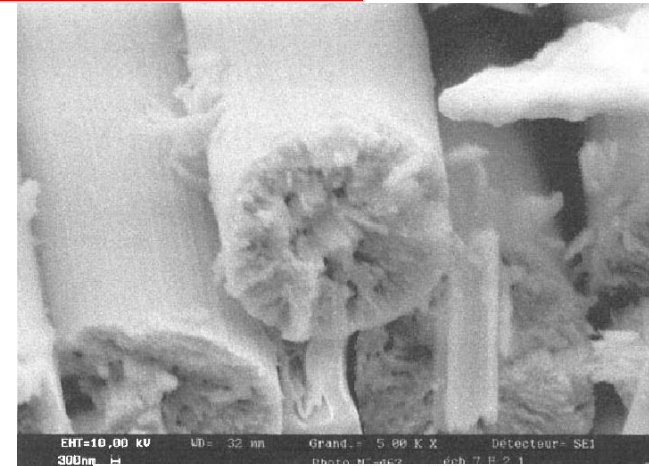
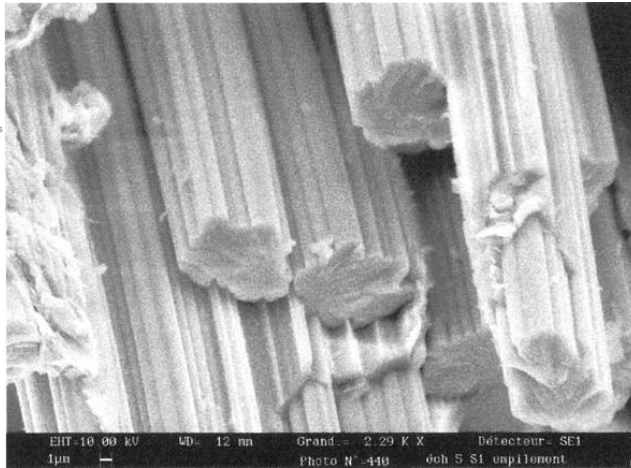
Caractérisation à l'échelle microscopique : fibre de carbone

Influence de la microstructure

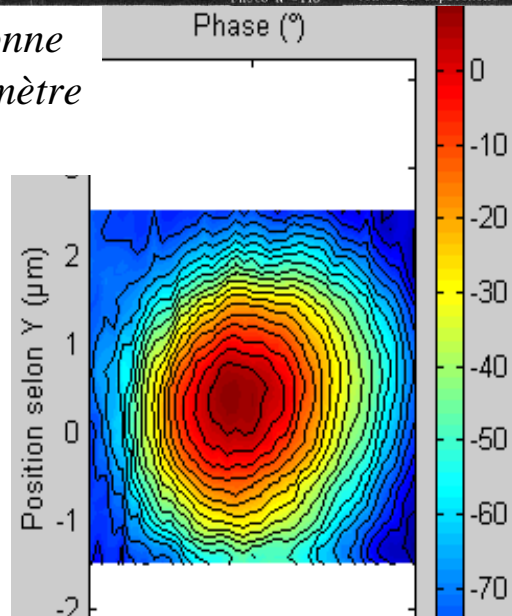
Coupes transversales



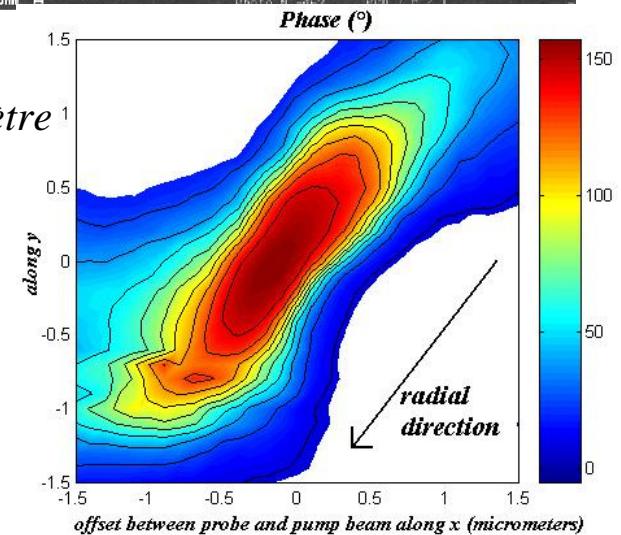
energie atomique • énergies alternatives



fibre ex-rayonne
~8 μ m de diamètre
 $f = 1$ MHz



fibre ex-Brai
~10 μ m de diamètre
 $f = 1$ MHz



Texture de la fibre de carbone

=> *diffusion radiale de la chaleur*

• *Isothermes circulaires*
J => *comportement isotrope*

applications microélectroniques » - D. Rochais & al., 18 novembre 2011



Caractérisation microscopique : fibre de carbone en température

Influence de la microstructure



Coupe longitudinale

*fibre ex-PAN à 1000°C
~10µm de diamètre*

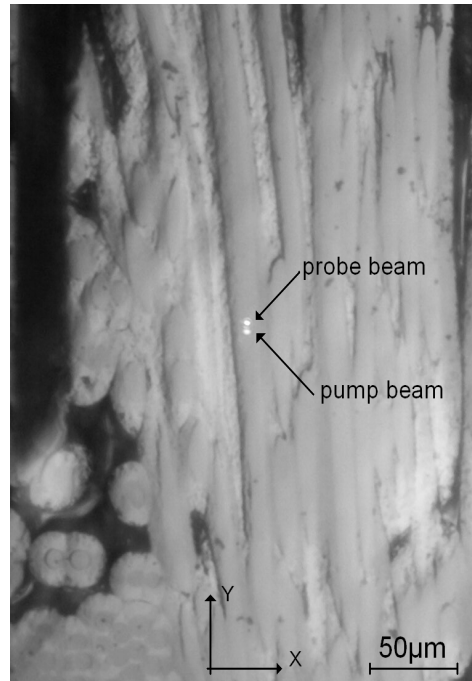
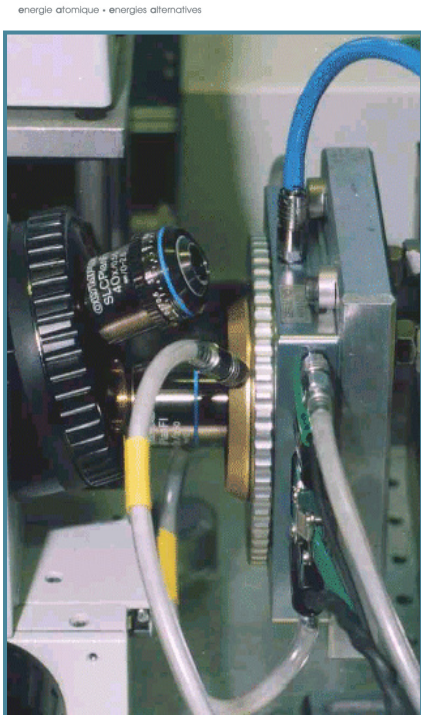
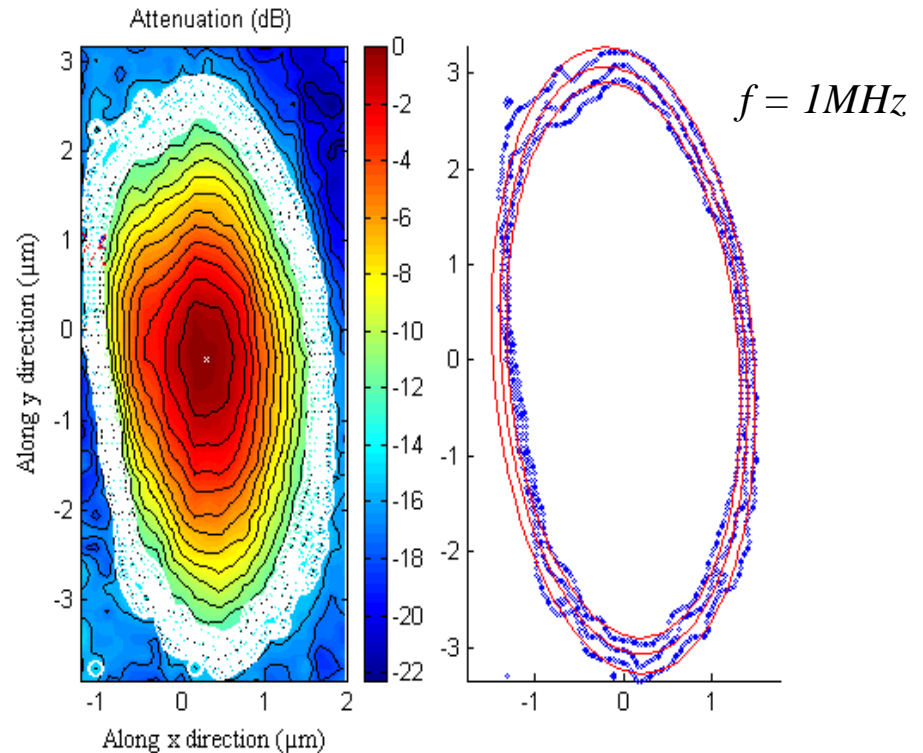


Photo de l'échantillon
à 1000°C



Identification du degré d'anisotropie (~5) et de la direction principale longitudinale

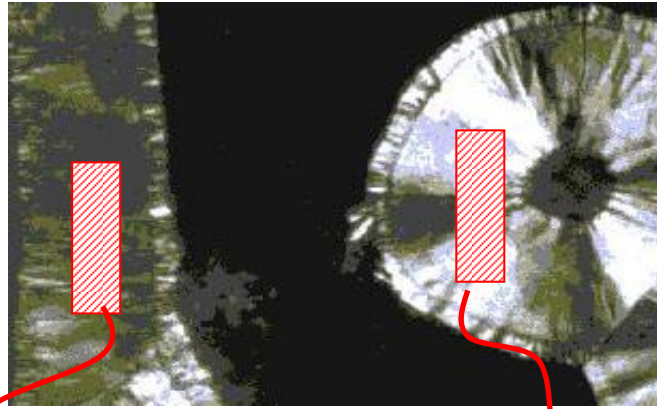
$$\Rightarrow \alpha_L = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\alpha_T = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

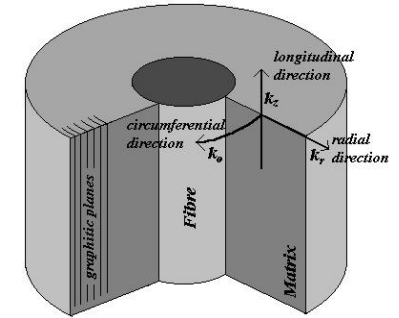
D. Rochais et al. , *Journal of Physics D : Applied Physics* **38**, 1498-1503 (2005)



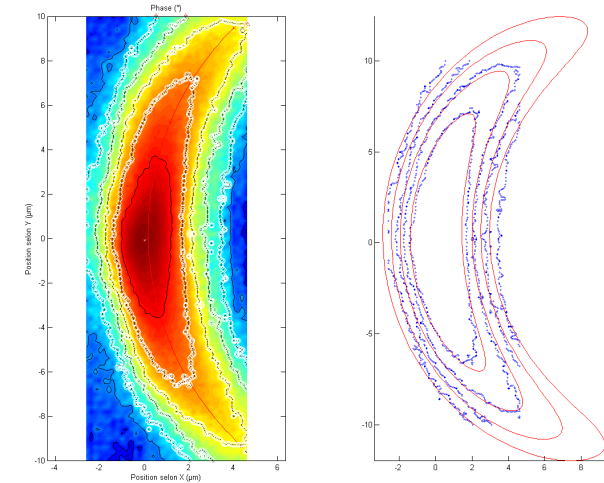
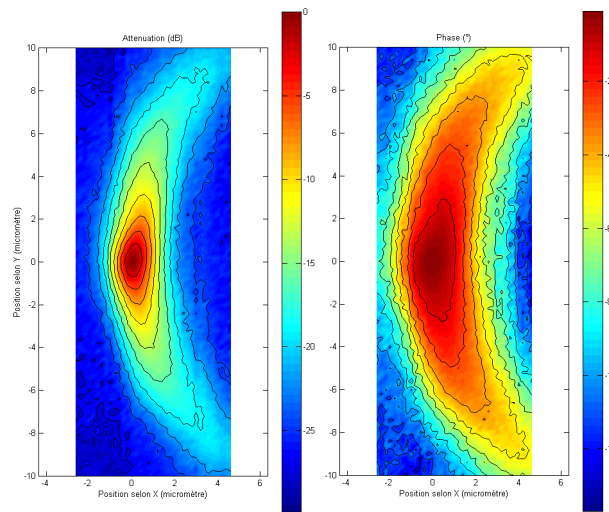
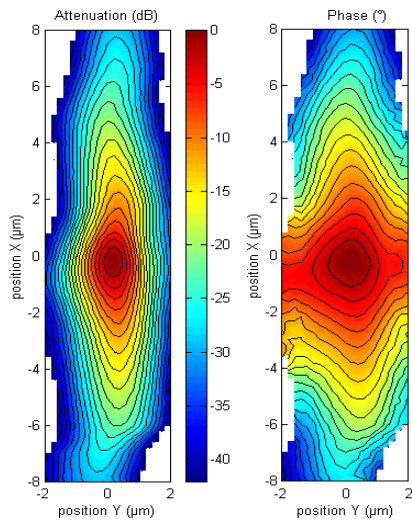
Caractérisation microscopique : milieu orthotrope à symétrie cylindrique



Matrice de pyrocarbone
 Coupes longitudinale et transversale
 $f \approx 1\text{MHz}$



Identification de la diffusivité circconférentielle



Influence de l'anisotropie thermique et de la microstructure

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\text{longitudinale}} \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \\ \alpha_{\text{radiale}} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ \alpha_{\text{circumférentielle}} \approx 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \end{array} \right.$$



N.B.: mesure en température possible jusqu'à 1000°C
 D. Rochais et al. , *Journal of Physics D : Applied Physics* **38**, 1498-1503 (2005)

& al., 18 novembre 2011

Principe de la microscopie photothermique infra-rouge

Hypothèse : faibles élévations de température

➔ Mesure du flux périodique rayonné

$$\Phi_{IR}(r,t) = 4\sigma_{sb} \epsilon T_c^3 \cdot \delta T(r,t)$$

Utilisation du profil d'amplitude

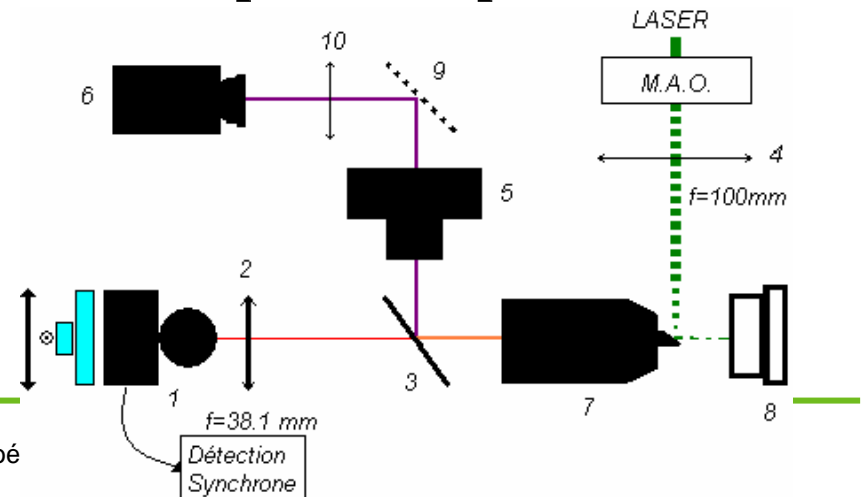
➔ **Mesure d'anisotropie**

(méconnaissance de l'émissivité au niveau local => pas de mesure de T)

Utilisation du profil de phase

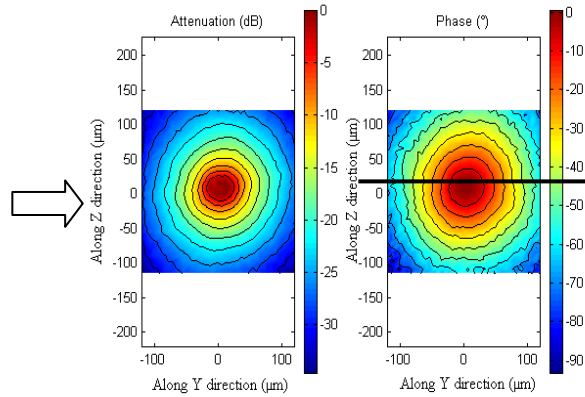
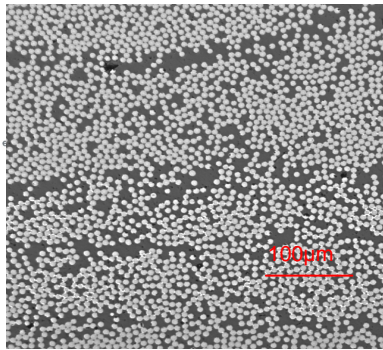
➔ **Obtention aisée de μ et donc de α car phase indépendante de l'émissivité**

N.B.: résolution spatiale de 2 à 20 μ m



Caractérisation à l'échelle mésoscopique : mèche de carbone

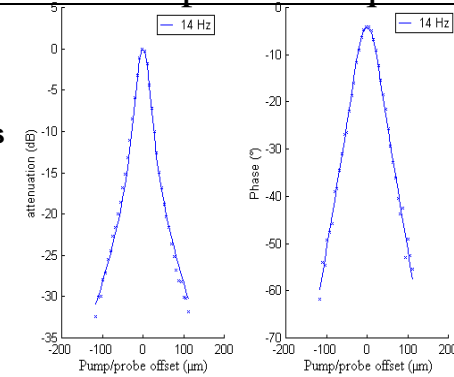
Coupe transversale



Caractère isotrope de la diffusion thermique

Degré d'anisotropie thermique estimé ~ 1

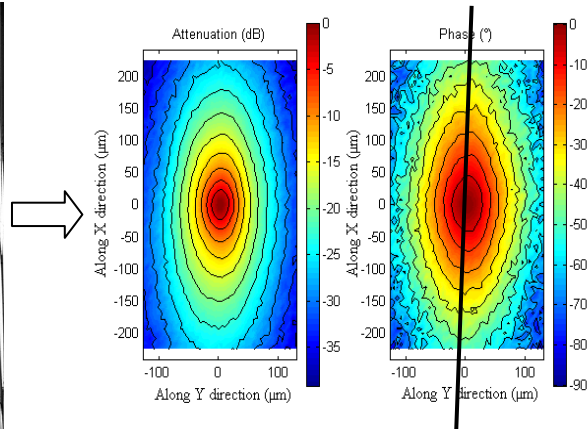
Profils extraits



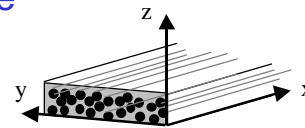
Diffusivité thermique estimée

$$\alpha_y = \alpha_z = 4,55 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

Coupe longitudinale

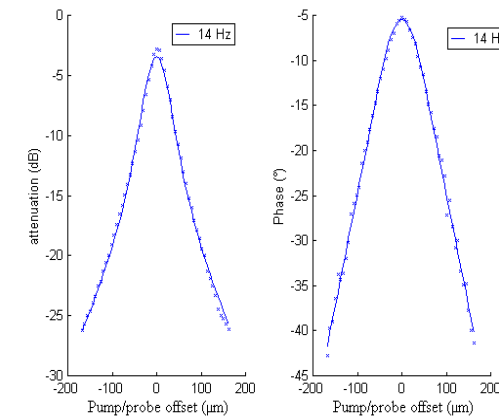


Caractère anisotrope de la diffusion thermique



Degré d'anisotropie thermique estimé ~ 6

Direction principale identifiée



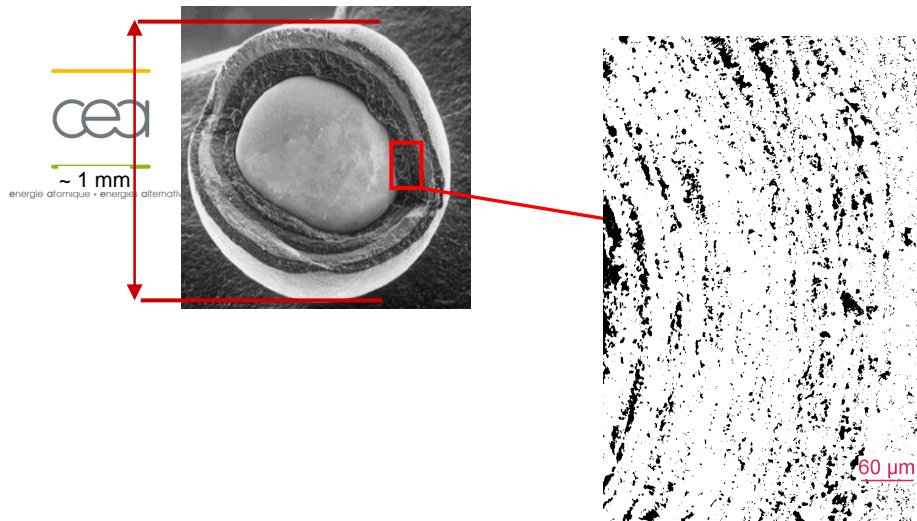
Diffusivités thermiques estimées

$$\alpha_x = 2,84 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\alpha_y = 4,69 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$



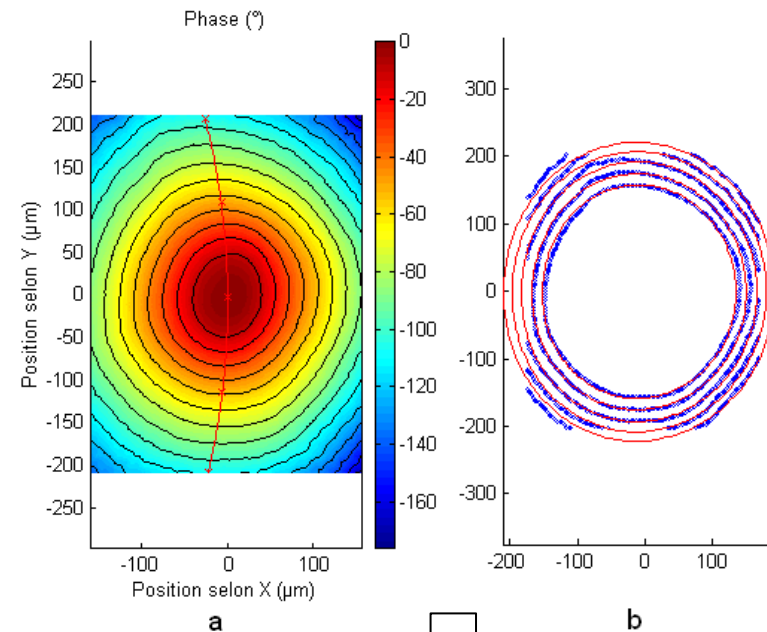
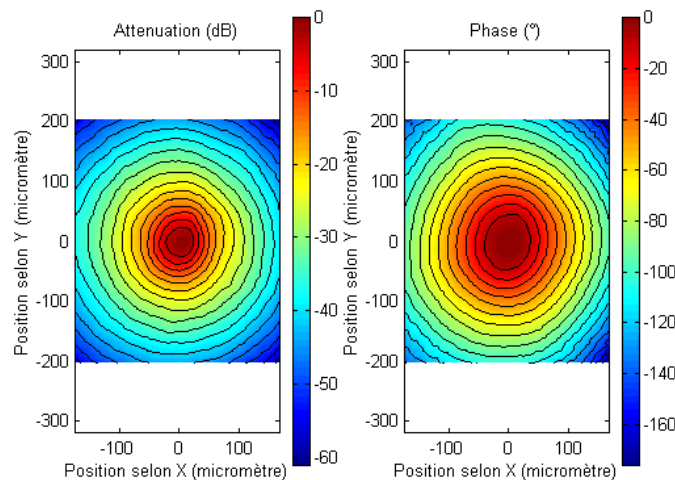
Exemple de caractérisation: diffusivité effective du buffer d'une bille HTR



Mesure par MIR sur une tranche polie du buffer

Analyse du déphasage

Cartographies d'atténuation et de phase



Diffusivité circonférentielle : $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
 Diffusivité radiale : $4,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$



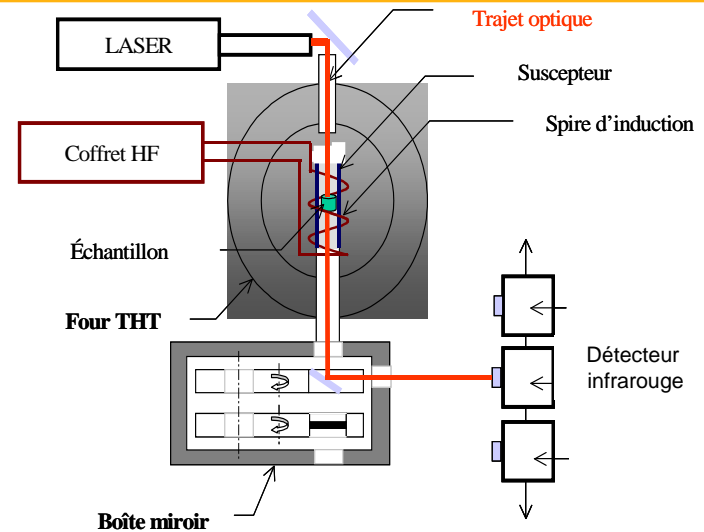
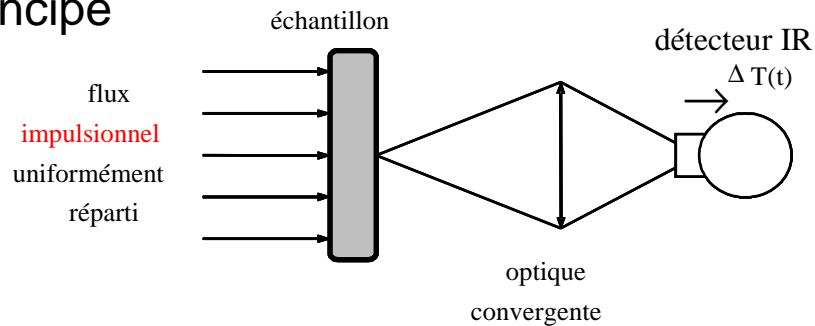
Mesure de la diffusivité thermique – échelle macroscopique



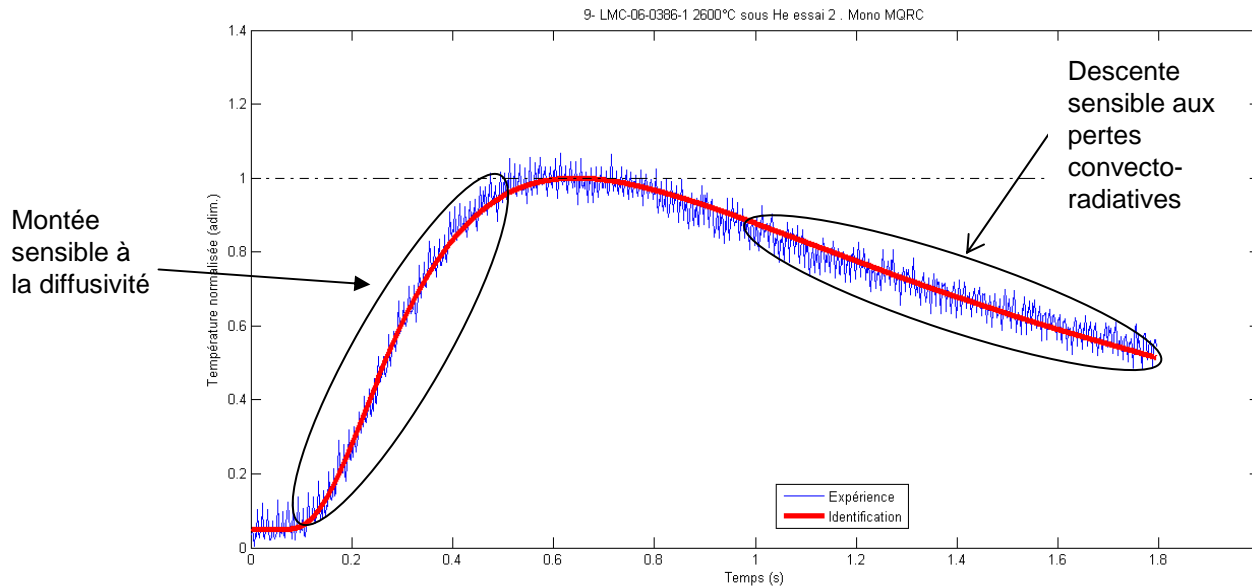
energie atomique • énergies alternatives

Dispositif de caractérisation par méthode flash face arrière jusqu'à 3000°C

Principe



B. Hay et al, *International Journal of Thermophysics* 27, 1803-1815 (2006)



Évolution temporelle de l'échauffement appelée thermogramme

Matériau composite à **2600°C**

$\alpha = 2,6 \text{ mm}^2/\text{s}$

La modélisation de l'expérience permet l'identification du thermogramme expérimental et l'estimation de la diffusivité thermique par une technique de moindre carré



Mesure de la diffusivité thermique – échelle macroscopique



energie atomique • énergies alternatives

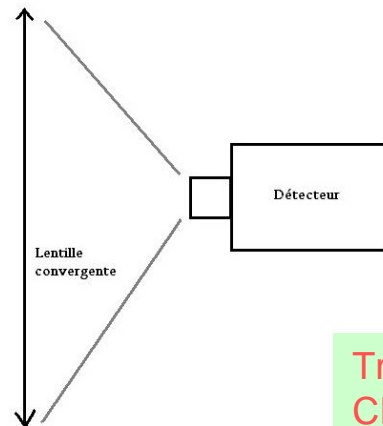
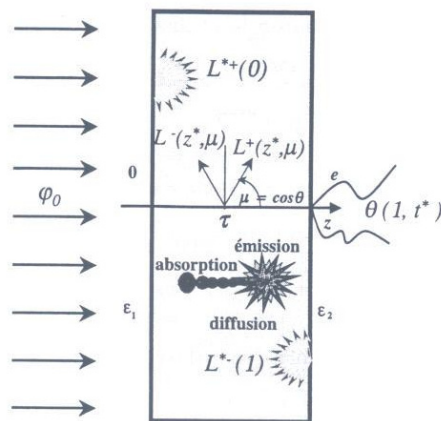
Identification de la diffusivité thermique en fonction de la nature de nos matériaux

Prise en compte dans la modélisation du transfert couplé conducto-radiatif

Modèle multicouches: Milieu opaque ou poreux et/ou semi-transparent au rayonnement prenant en compte les contraintes de préparation de l'échantillon

$$\text{Equation de la chaleur: } k \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} - \frac{\partial q_r(T, t)}{\partial z} = \rho C_p \frac{\partial T(z, t)}{\partial t}$$

$$\text{Eq. du transfert radiatif: } \mu \frac{\partial L(z, \mu)}{\partial z} + (\beta + \sigma)L(z, \mu) = \beta L_0(z, \mu) + \frac{\sigma}{2} \int_{-1}^1 L(z, \mu') p(\mu, \mu') d\mu'$$



$$\text{Flux radiatif } q_r^*(z) = \pi(L^+(z) - L^-(z))$$

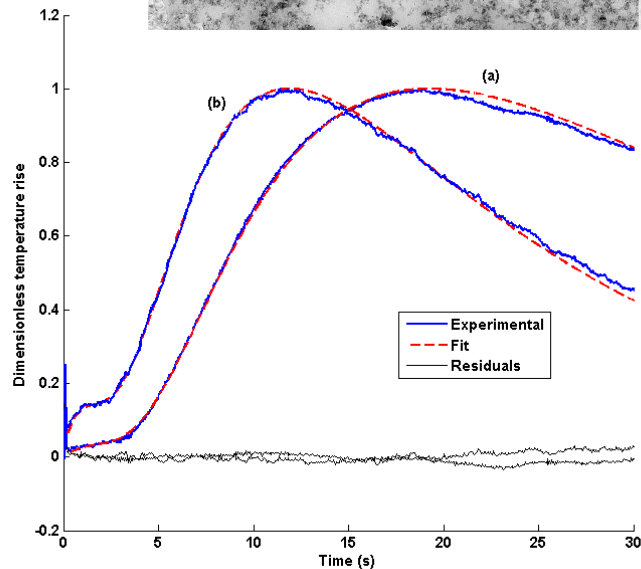
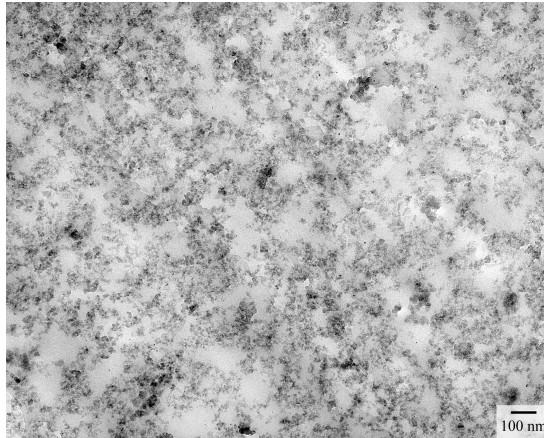
Travaux de thèse de Mathieu Niezgoda (collaboration CEHMTI d'Orléans)

M. Niezgoda, D. Rochais, F. Enguehard, B. Rousseau, P. Echegut
Applied Physics Letters, accepté



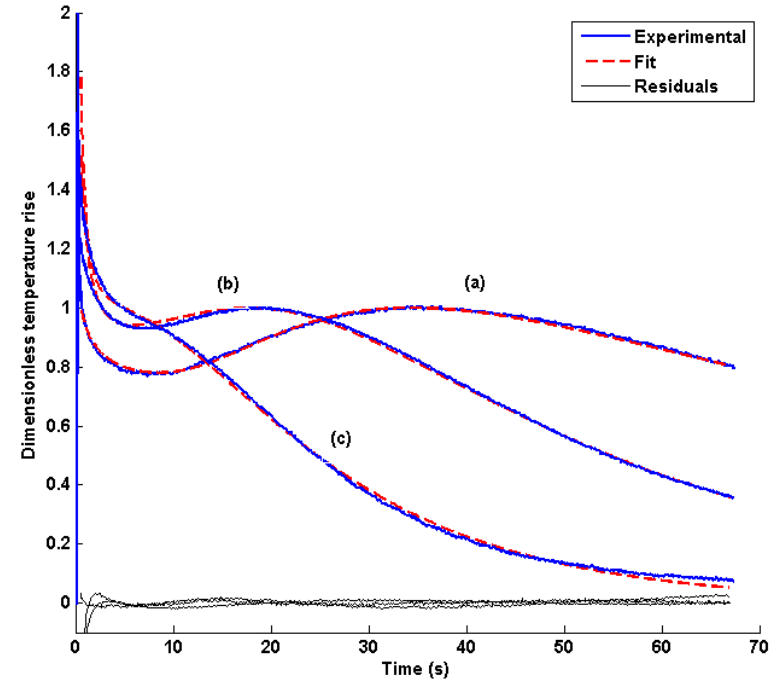
Mesure de la diffusivité thermique – échelle macroscopique

Superisolant nanoporeux



(a) 20°C; (b) 390°C

Aérogel de silice



Identifications de thermogrammes expérimentaux obtenus à 20°C (a), 145°C (b) et 306°C (c) à l'aide du modèle conducto-radiatif



Caractérisation et modélisation des propriétés thermiques de milieux hétérogènes



énergie atomique • énergies alternatives

SOMMAIRE

Mesure des propriétés thermiques

- caractérisation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique (méthodes photothermiques)

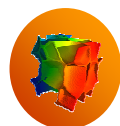
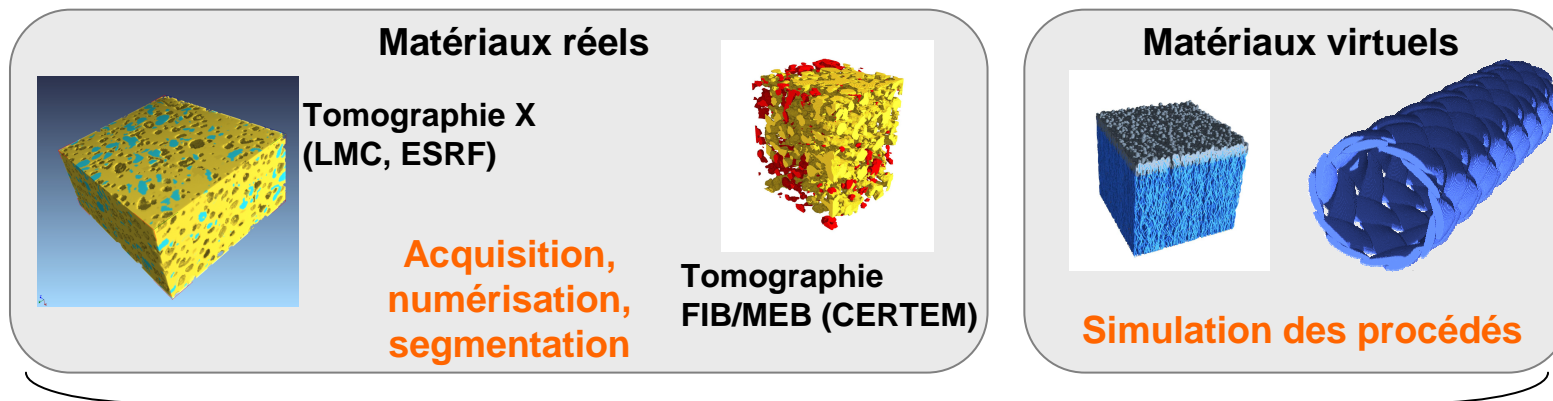


Modélisation des propriétés thermiques

- présentation de la démarche
- exemples d'applications

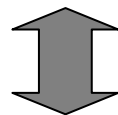


Démarche mise en place : chaînes d'analyse et d'expériences numériques



Outils et codes « maison » (GENEMAT3D, ECOTHERM3D, CAST3M)

- Analyser la microstructure **de volumes représentatifs** (porosité, connectivités, distribution des phases ...)
- Déterminer des propriétés physiques par des expériences numériques (thermique, mécanique, fluide, électrique...) **alimentées par les mesures des propriétés des constituants de base**
- Réaliser des études de sensibilité: perturbations de la microstructure (topologie et/ou nature des constituants)



Procédés

Performance des matériaux
Incertitudes procédés
Conception de nouveaux matériaux



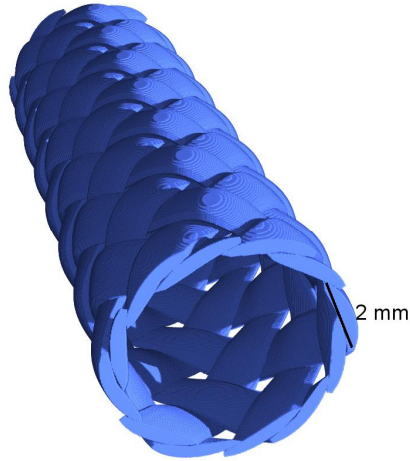
Acquisition de la microstructure:

- Photographies
- Architecture numérique
- Tomographies X
- Reconstruction FIB-MEB

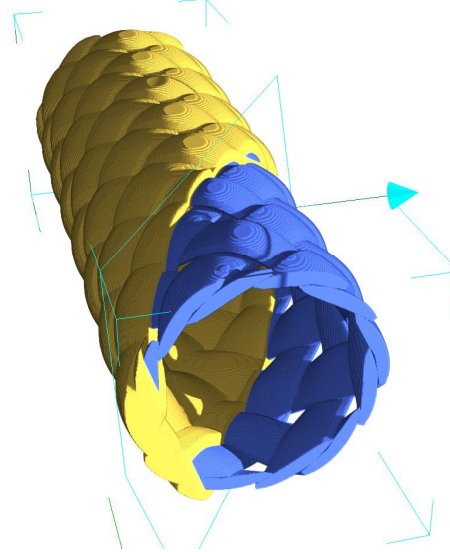


Algorithmes de construction de structure hétérogènes (GENEMAT3D)

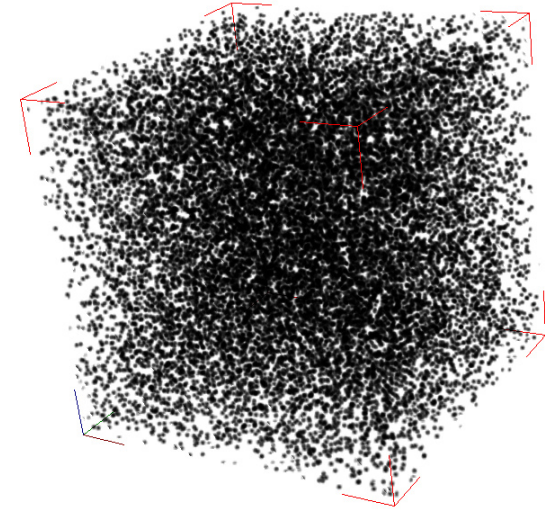
Gaine tressée de fils de carbone
(Réalisée numériquement)



Gaine tressée densifiée numériquement



Particules dispersées dans une matrice



Création et observation du tapis de nanotubes : **GREMI**

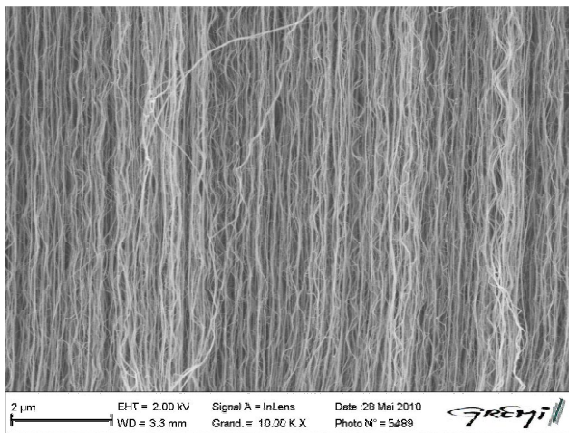
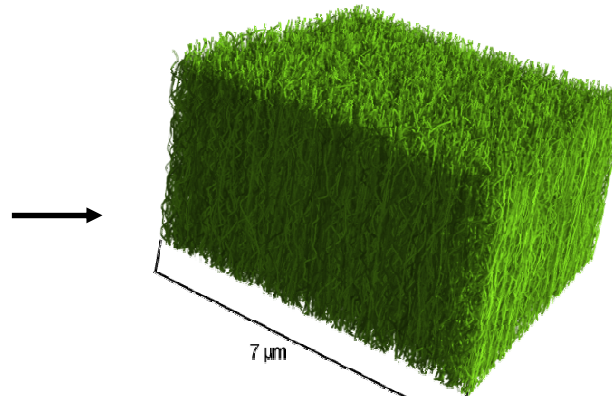


Image MEB

Création d'un volume numérique représentatif du tapis de nanotube : **CEA**



Les paramètres de création du volume dépendent des observations MEB faites sur les tapis de nanotubes.

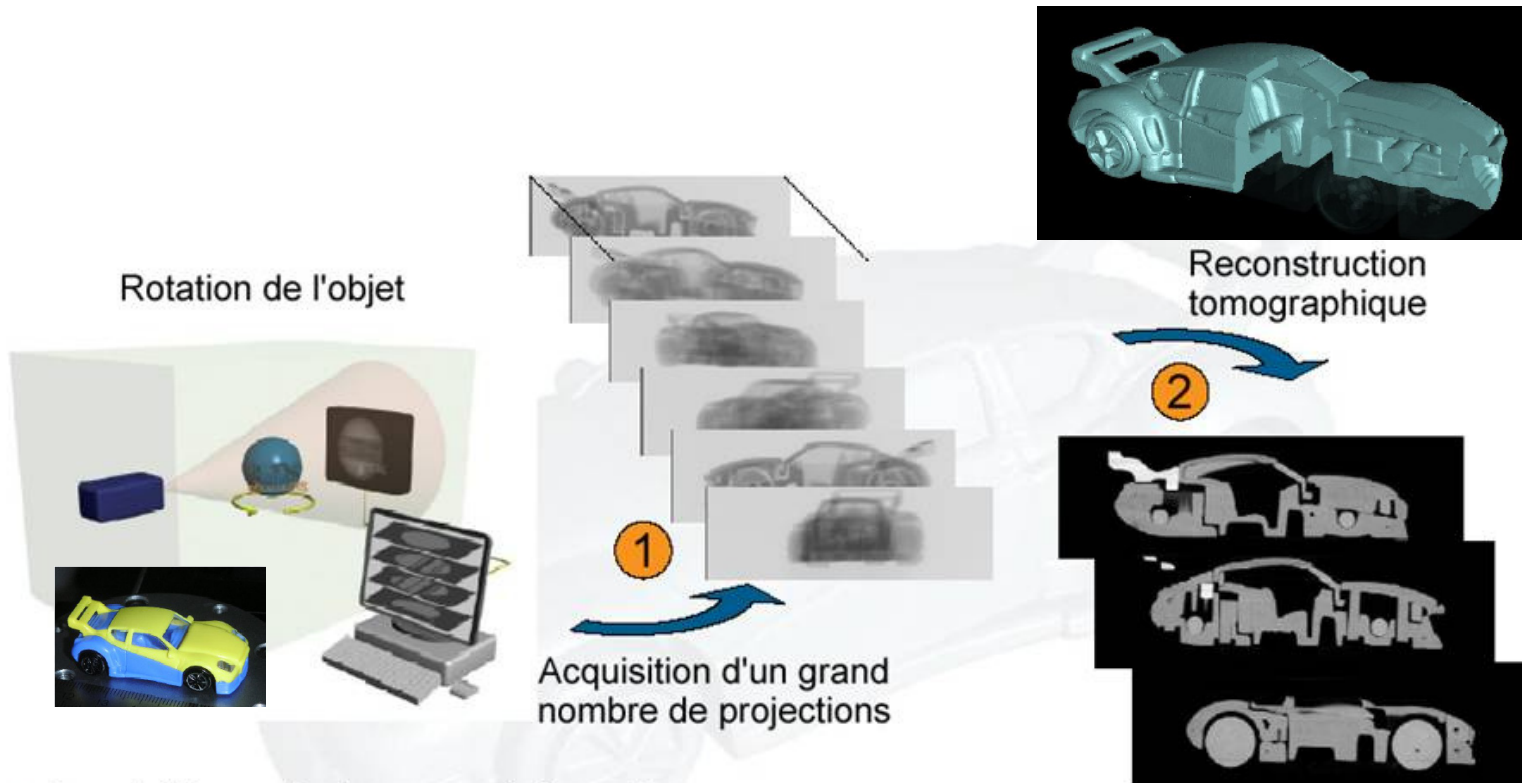
(densité, épaisseur, torsion...)



Principe de la Tomographie X



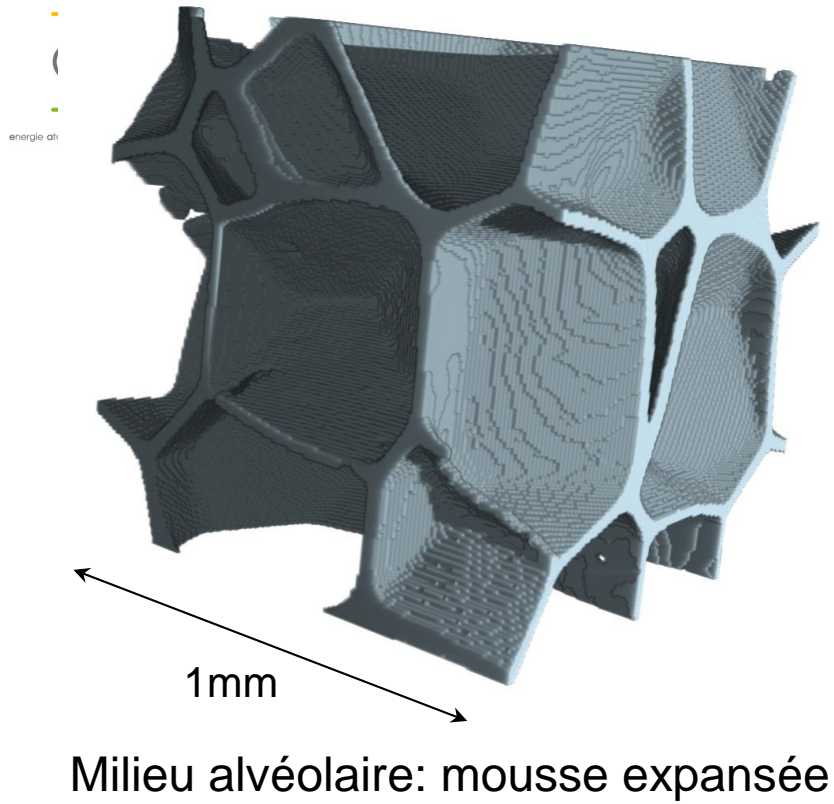
energie atomique • energies alternatives



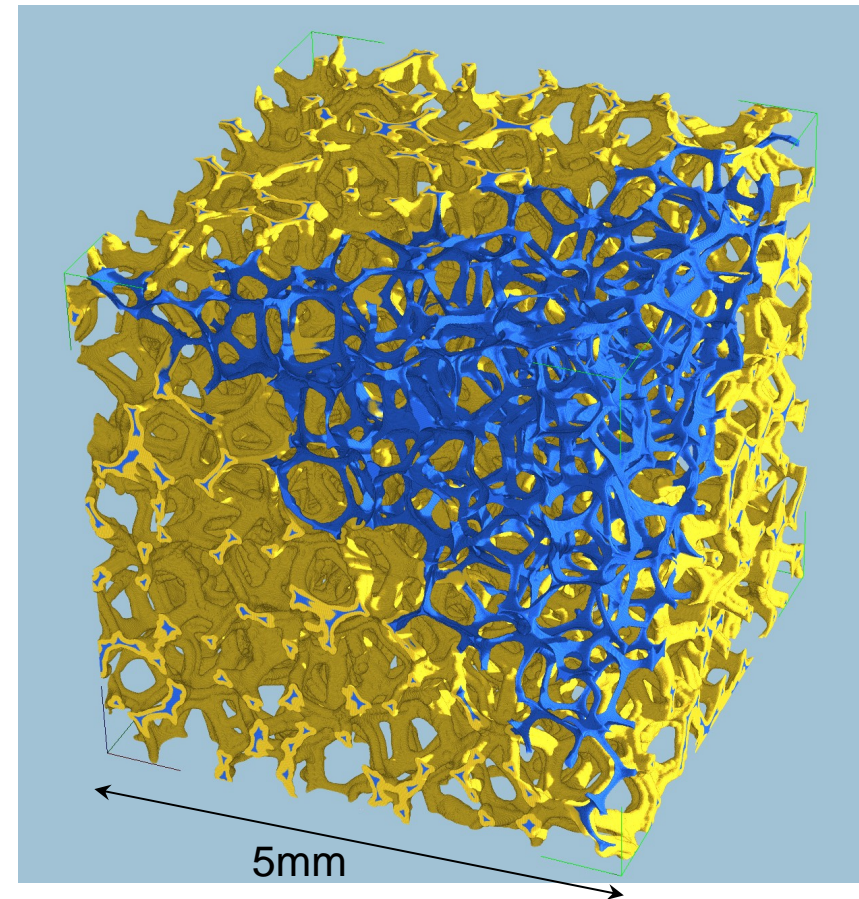
- Acquisition : plusieurs centaines de radios autour de la pièce (en réalité : le plus souvent, c'est la pièce qui tourne, contrairement au scanner médical)
- Puis : reconstruction tomographique de la pièce en 3D (calcul informatique), sous la forme d'un grand nombre de coupes au travers de l'image



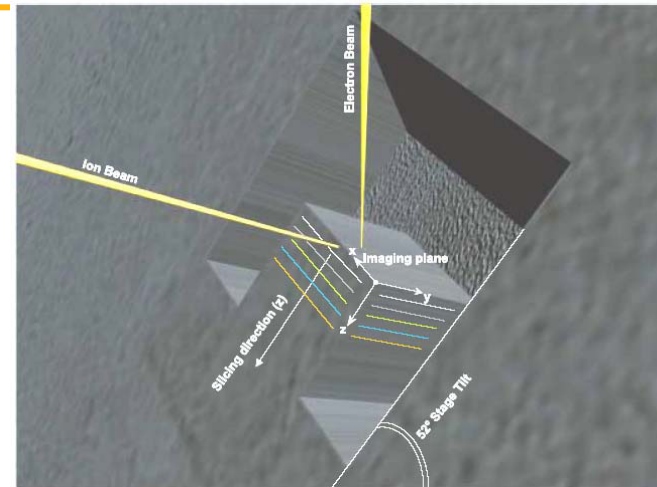
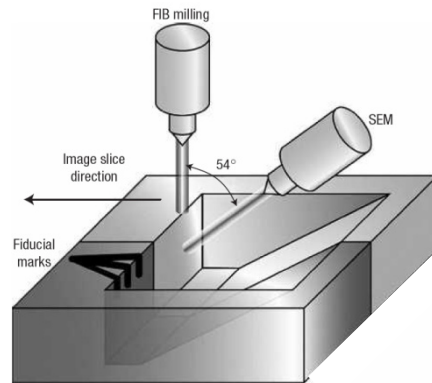
Exemples de structures tomographiées



Mousse de carbone (bleu)
densifiée par du SiC (jaune)

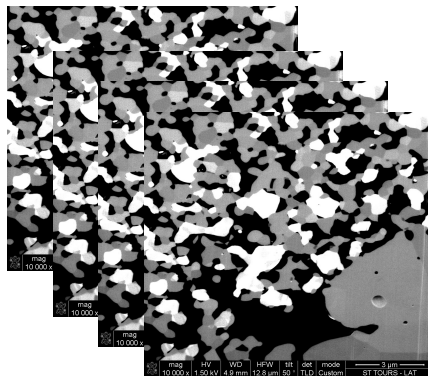


Principe de la reconstruction FIB-MEB (ou tomographie FIB)

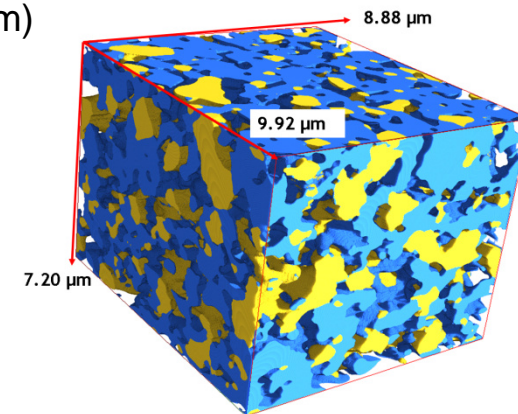


Principe du FIB/SEM (la surface d'étude de l'échantillon est perpendiculaire au faisceau d'ions alors que le faisceau ionique est à 52 °)

Image MEB prise après chaque ablation par le FIB (Focused Ion Beam)



Reconstruction
numérique du volume



Anode d'une SOFC
Cermet Nickel (jaune) – Zirconie (bleu)



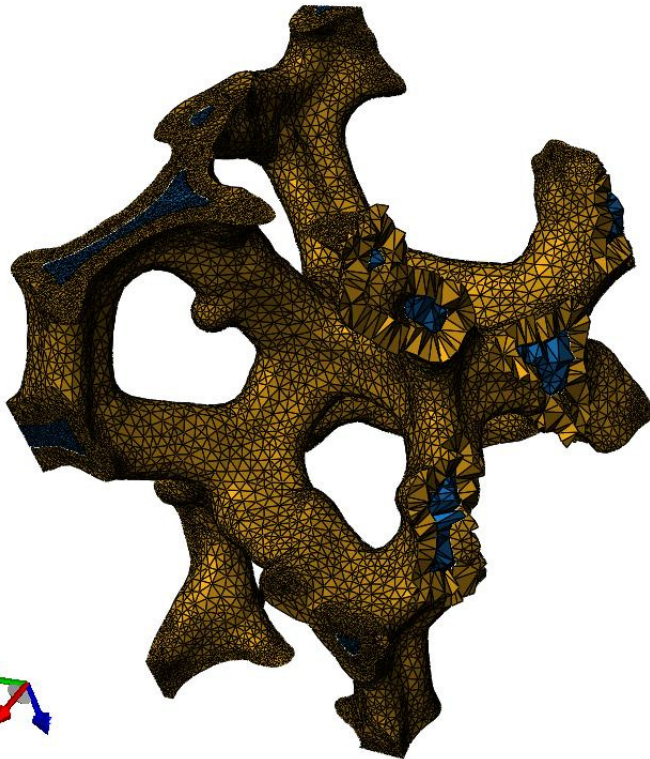
Impact du Volume Élémentaire Représentatif (VER)



energie atomique • énergies alternatives

**Microstructure de résolution 5 μ m pour un VER de 5x5x5mm³ = 10⁹ éléments
Une donnée en float par voxel (4 octets) → 4Go !**

Mesh



■ Total : 328,831 elements, all tets
■ Mask 8 : 91,550 elements, all tets
■ Mask 7 : 237,281 elements, all tets

**Si on peut : calculs directs sur VER voxelisé
(codes maisons pour l'instant limités à la thermique
et PALABOS pour la mécanique des fluides)**

- ➡ Expression d'une physique appropriée
- ➡ Développement code parallèle environnement distribué
- ➡ Exécution sur super-calculateurs (cas instationnaires)

Quand on doit mailler (calculs mécaniques)

- ➡ Exécution vite nécessaire sur super-calculateurs (CCRT, TERA) pour un VER avec codes « maison » ou commerciaux

Exemple :

Mousse de carbone densifiée SiC de 200x200x200 Vx environ 320 000 tétraèdres

Pour un VER de (5x5x5mm³) ~**40 millions d'éléments**





energie atomique • énergies alternatives

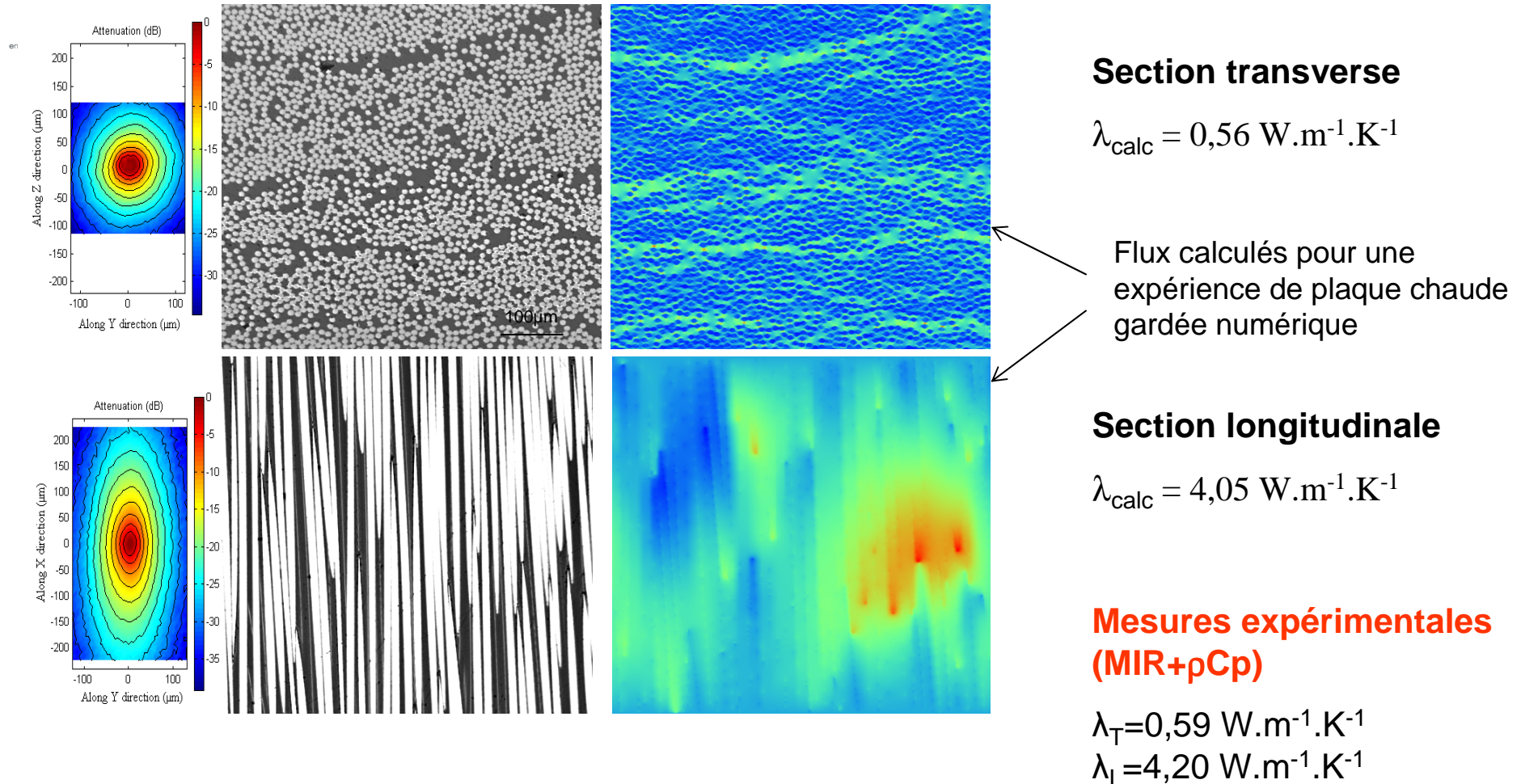
Exemples d'application



Matériau composite AIRBUS Carbone/Résine

Simulation à partir de photographies de la structure du composite

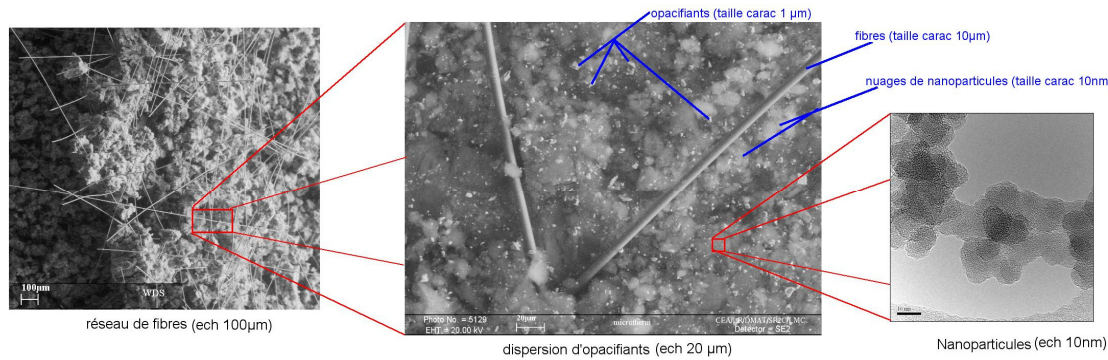
À chaque pixel, sont attribuées les propriétés thermiques du constituant correspondant (mesures MP et ρC_p)



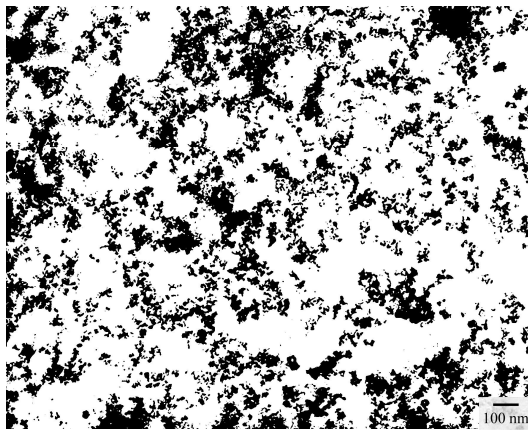
NB: Prise en compte dans le calcul de l'orientation et de l'anisotropie des fibres (mesures MP)



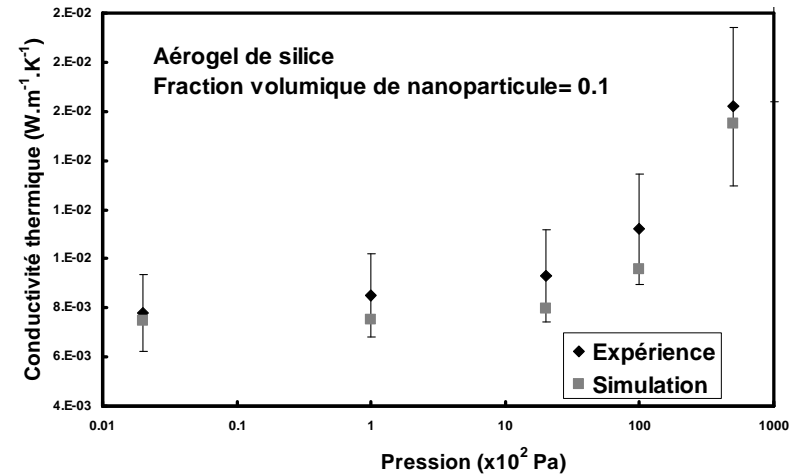
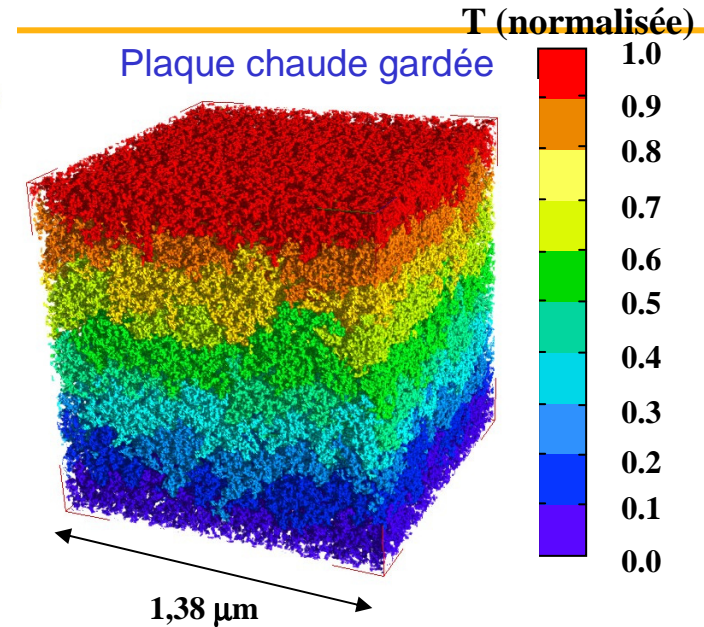
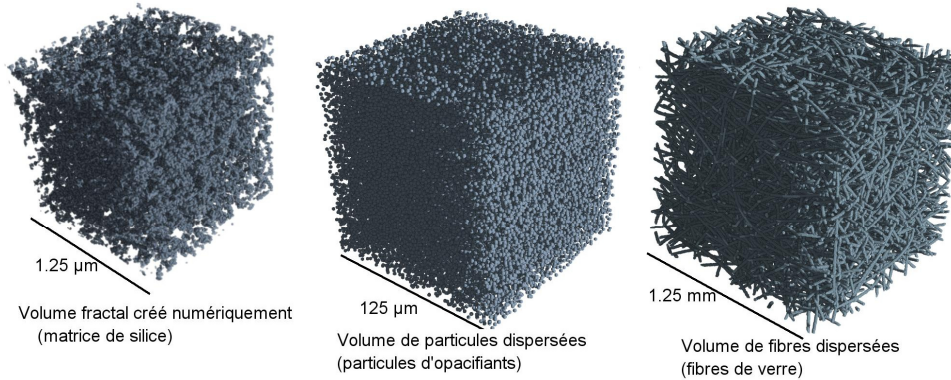
Matériaux isolant nanoporeux: structure créée par GENEMAT3D



Observation MET



Structure 3D fractale



NB: Mesures expérimentales : méthode Flash + pCp

3 changements d'échelle

Matériau alvéolaire : mousse de carbone

Tomographies X d'une mousse de carbone

Détermination du tenseur de conductivité thermique par une technique de plaque chaude gardée numérique

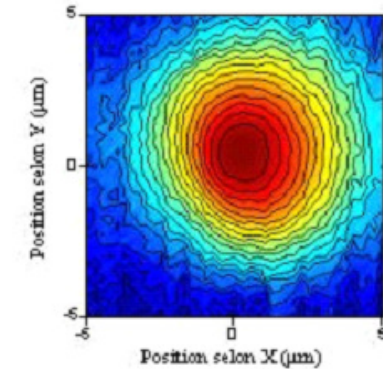
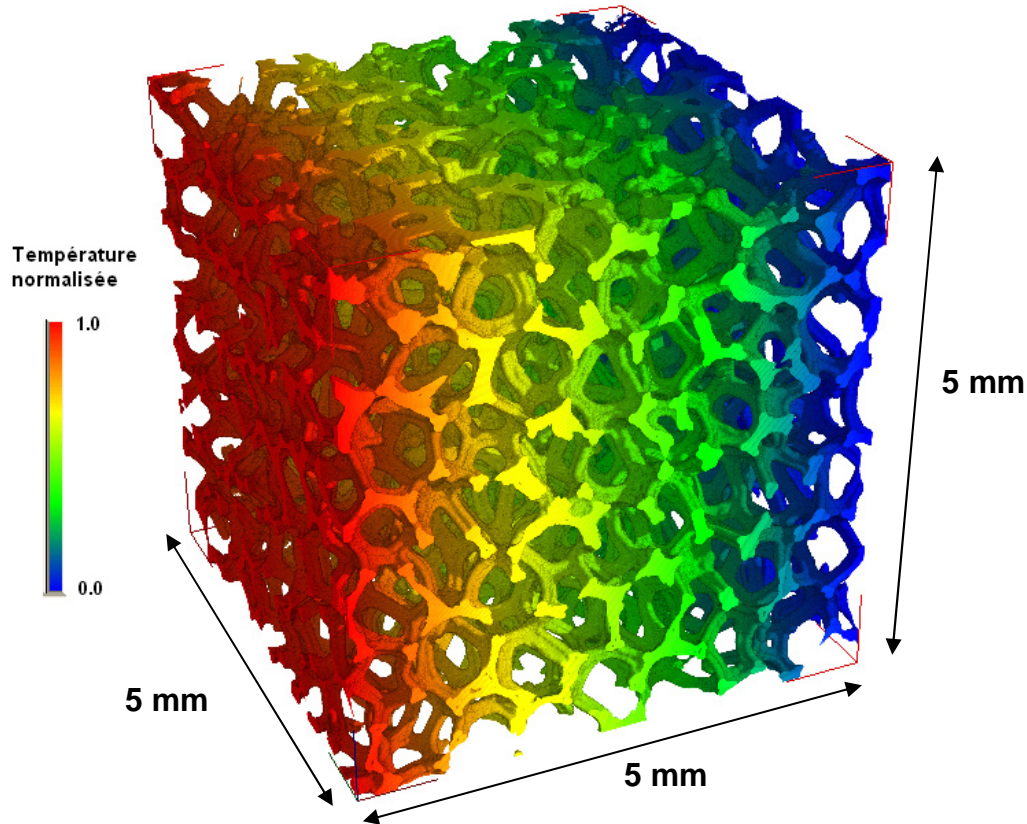
Mesure des propriétés thermiques

1- locales (squelette) par photothermie

2- effectives (matériau constitué) par flash



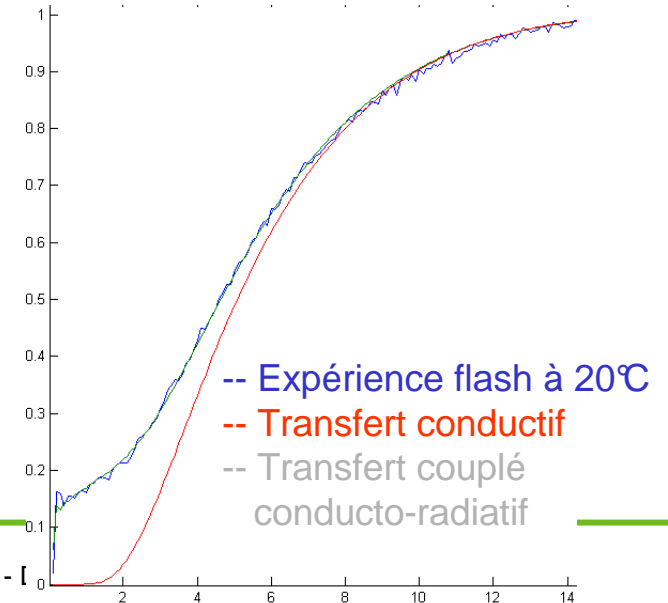
energie atomique • energies alternatives



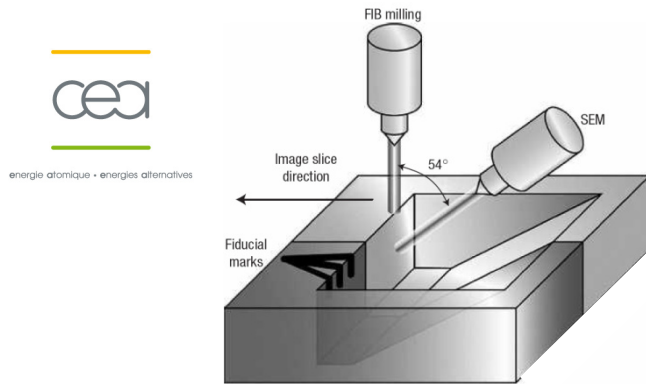
Conductivité thermique

$$\lambda_{\text{calc}} = 0,063 \pm 0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

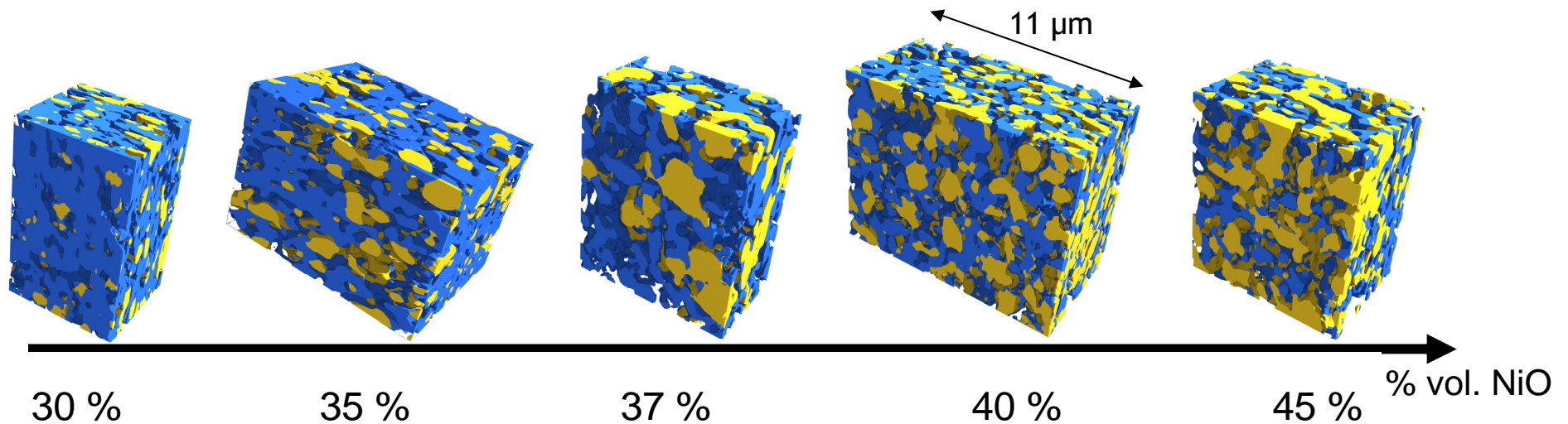
$$\lambda_{\text{exp}} = 0,053 \pm 0,012 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



Étude de cermet NiO-YSZ avec différents % vol. de NiO (anode de SOFC)



Structures numérisées obtenues par FIB/MEB avec une résolution de 10nm (propriétés thermiques difficilement mesurables)



(Pore: transparent; YSZ : bleu; NiO : jaune)



Etablir des corrélations quantitatives microstructures-performances

N. Vivet et al., *Journal of Power Sources*, Journal of Power Sources, Volume 196, Issue 18, 15 September 2011, Pages 7541-7549

N. Vivet et al., *Journal of Power Sources*, Journal of Power Sources, Volume 196, Issue 23, 1 December 2011, Pages 9989-9997

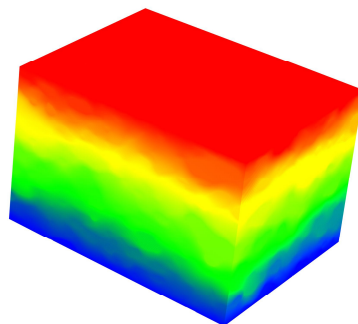
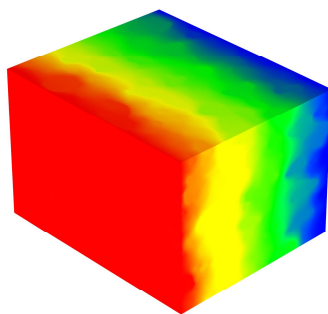
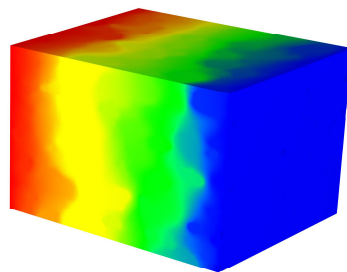
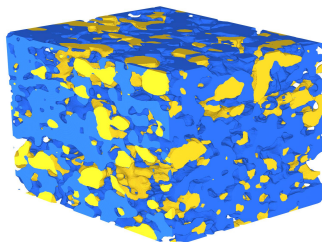
Journée SFT « Caractérisations thermo-physiques et applications microélectroniques » - D. Rochais & al., 18 novembre 2011



Tenseur de conductivité d'une anode SOFC

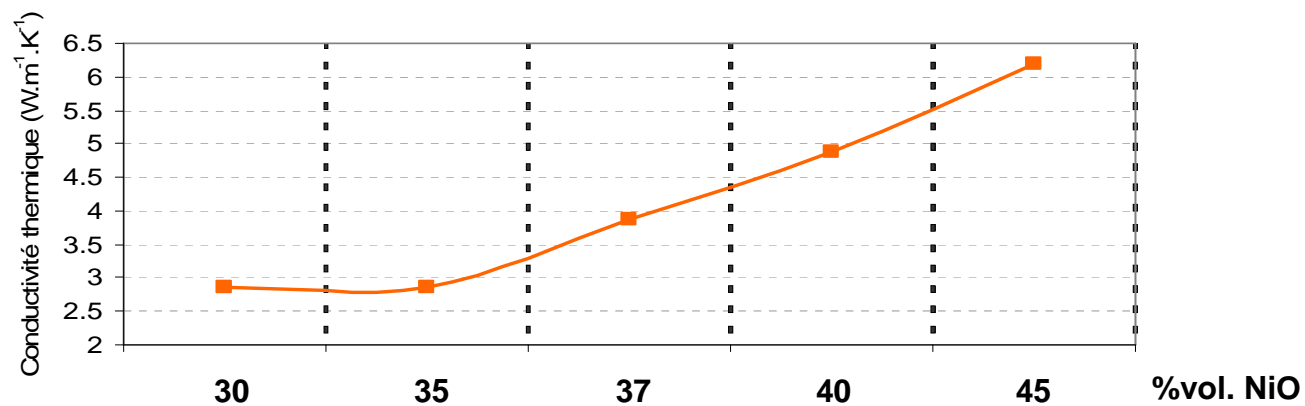


energie atomique • energies alternatives



Champs de température obtenus dans une électrode (35% NiO) par la méthode de plaque chaude gardée numérique appliquée suivant les 3 axes et permettant de déterminer le tenseur de conductivité thermique

Impact de la percolation de la phase NiO sur la conductivité thermique effective des électrodes



Amélioration des performances thermiques d'un polymère chargé: aller-retour vers l'élaboration



Besoin : conductivité thermique élevée pour une couche de 50 μ m d'épaisseur de polysulfone chargé de particules d'aluminium

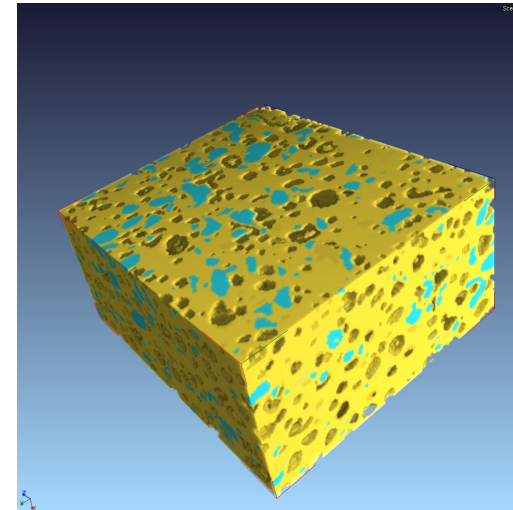
energie atomique • énergies alternatives

Analyse 3D de la microstructure du matériau

Depuis les données issues de μ tomographie-X LMC :
(échantillon de 350 μ m d'épaisseur pour besoin tomo)

→ Présence importante de pores (20%)
Charge très inférieure à celle attendue (10%)

↓
Conductivité du milieu ~ celle du polymère



Obtention des propriétés thermiques :
sortir du mode constat (1 échantillon / 1 mesure)

↓
Application de notre démarche de simulation à l'amélioration des performances pour éviter une recherche empirique pouvant être longue et coûteuse



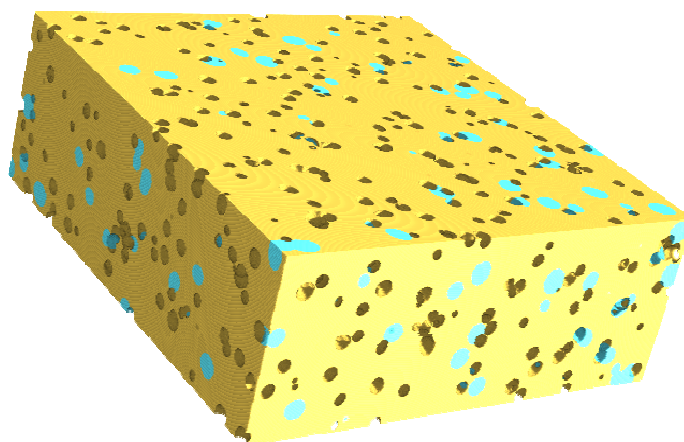
Amélioration des performances thermiques d'un polymère chargé: aller-retour vers l'élaboration



Création d'un milieu 3D numérique équivalent

energie atomique • énergies alternatives

A- Réalisation d'un milieu équivalent à celui observé par μ tomographie-X (20% de pores, 10% de charges, 350 μ m) pour recalage avec les caractérisations comportementales



Tailles des particules et des pores :
Distributions normales bornées

B- Réalisation de milieux idéalisés : avec ou sans pores, plus de charges, 50 μ m d'épaisseur...

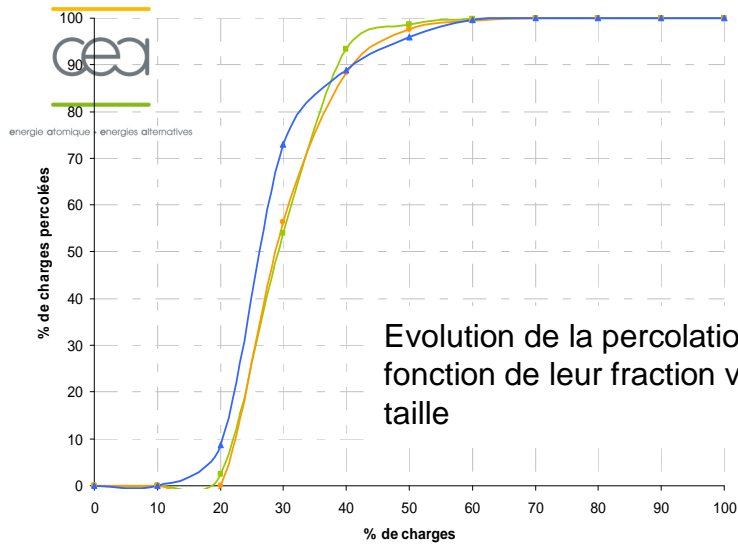
Objectifs:



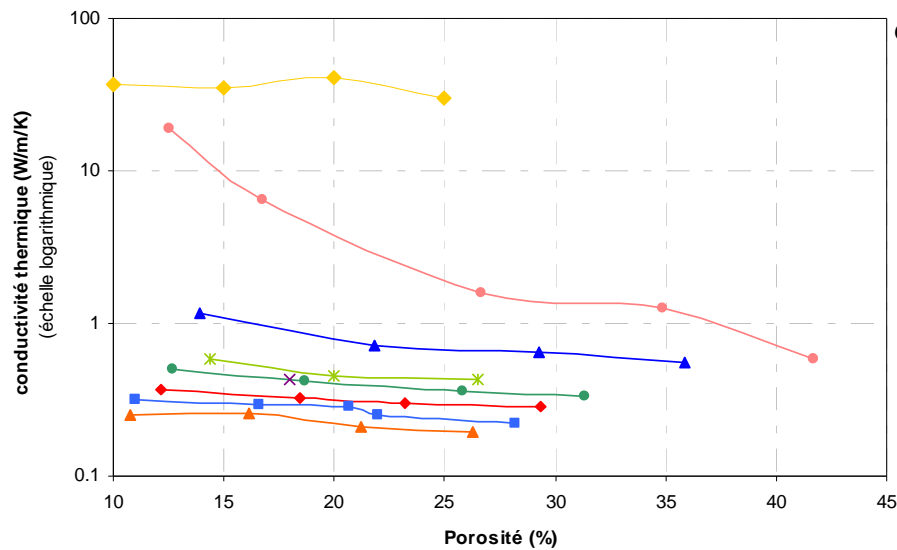
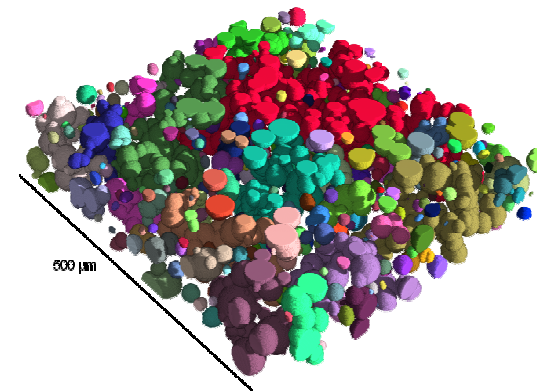
- Optimisation du matériau élaboré
- Maîtrise de la dispersion liée au procédé



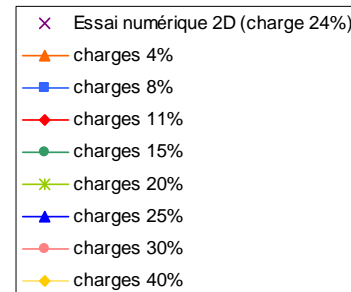
Amélioration des performances thermiques d'un polymère chargé: aller-retour vers l'élaboration



Présence d'un seuil de percolation autour de **40%** de charges



Conductivité thermique dans le plan du milieu homogène équivalent en fonction de la charge et de la porosité



! Si percolation non atteinte → forte diminution de la conductivité

Au delà de 40% de charges : faible influence de la porosité

