

Caractérisation et modélisation des propriétés thermiques de milieux hétérogènes à haute température

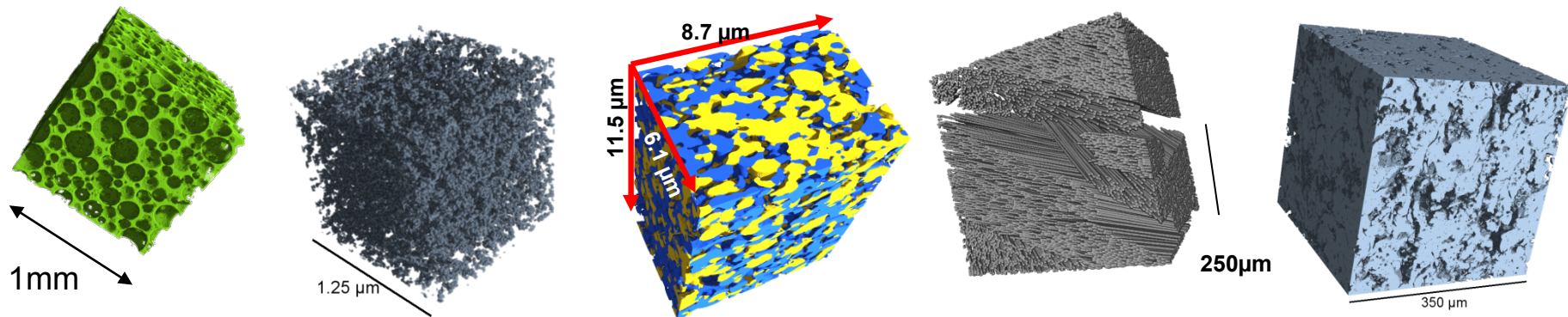
Denis ROCHAIS

CEA Le Ripault

denis.rochais@cea.fr

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
- ...

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

Très grande variété de matériau 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 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...)

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



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

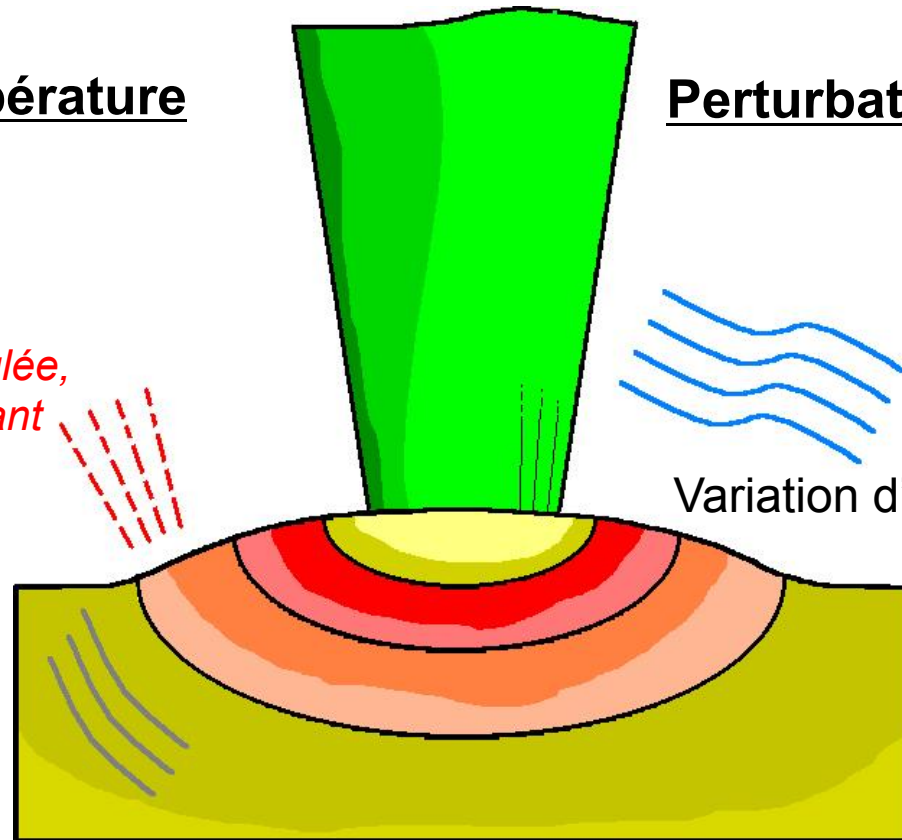
Élévation de température

Perturbation thermo-élastique

Emission IR

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

Émission acoustique
(Photoacoustique)



*Dilatation thermique
=>(Photodéflexion,
Photointerférométrie)*

Variation d'indice

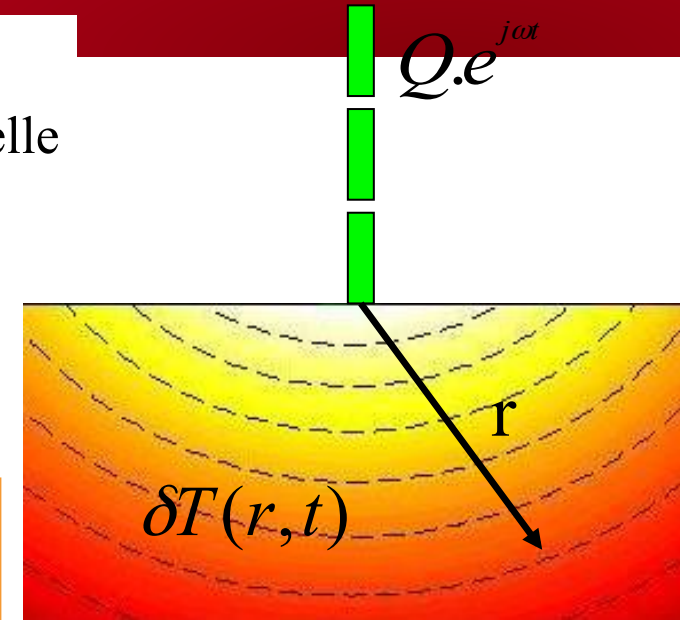
- Milieu environnant
- Échantillon
(effet mirage, Photoréflexion)

Caractérisation de l'échelle du μm au mm

- 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

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{1}{\mu}$$

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

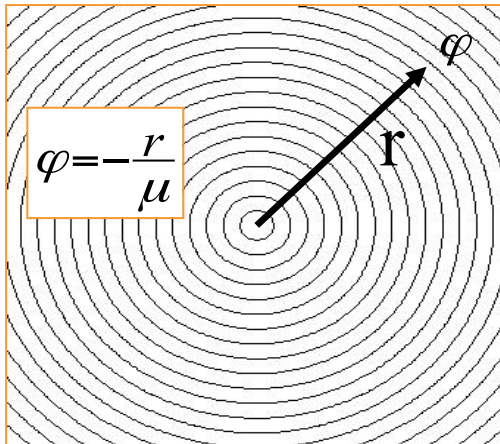
évanescence

$\alpha = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
 $f = 300 \text{ kHz} \Rightarrow \mu \sim 1 \mu\text{m}$
 $f = 20 \text{ Hz} \Rightarrow \mu \sim 120 \mu\text{m}$

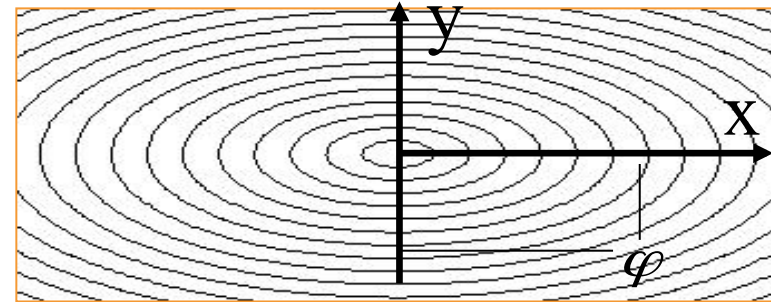
Principe de la microscopie photothermique – Solutions théoriques

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

Cas isotrope

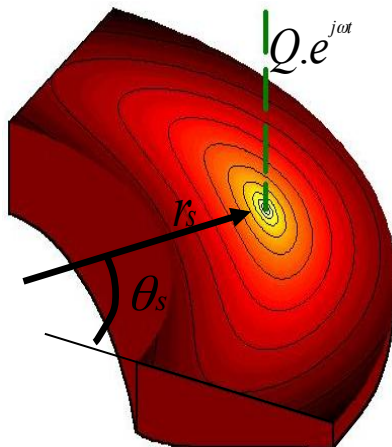


Cas anisotrope



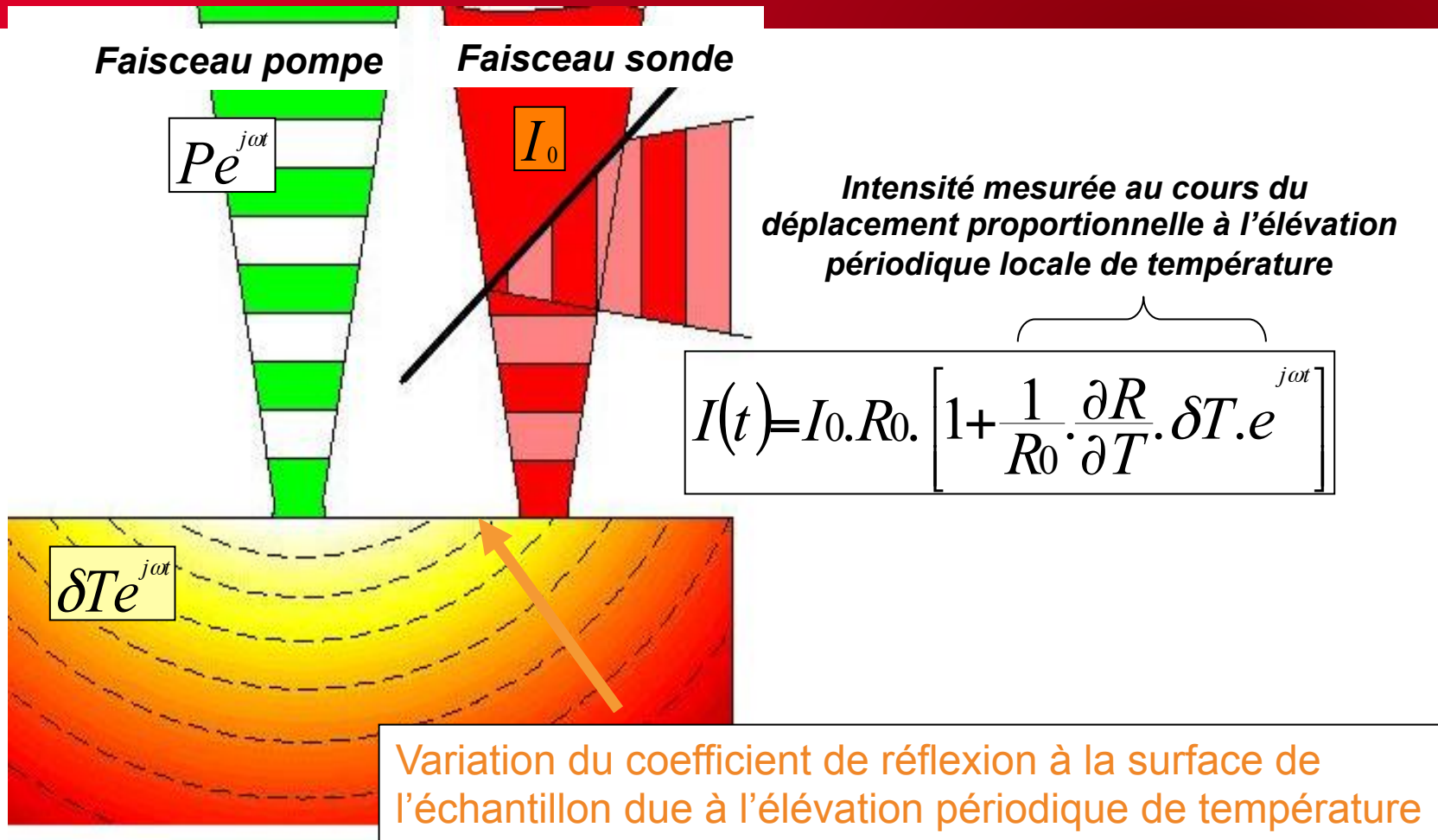
$$\varphi = -\sqrt{\left(\frac{x}{\mu_x}\right)^2 + \left(\frac{y}{\mu_y}\right)^2}$$

Cas orthotrope à symétrie cylindrique



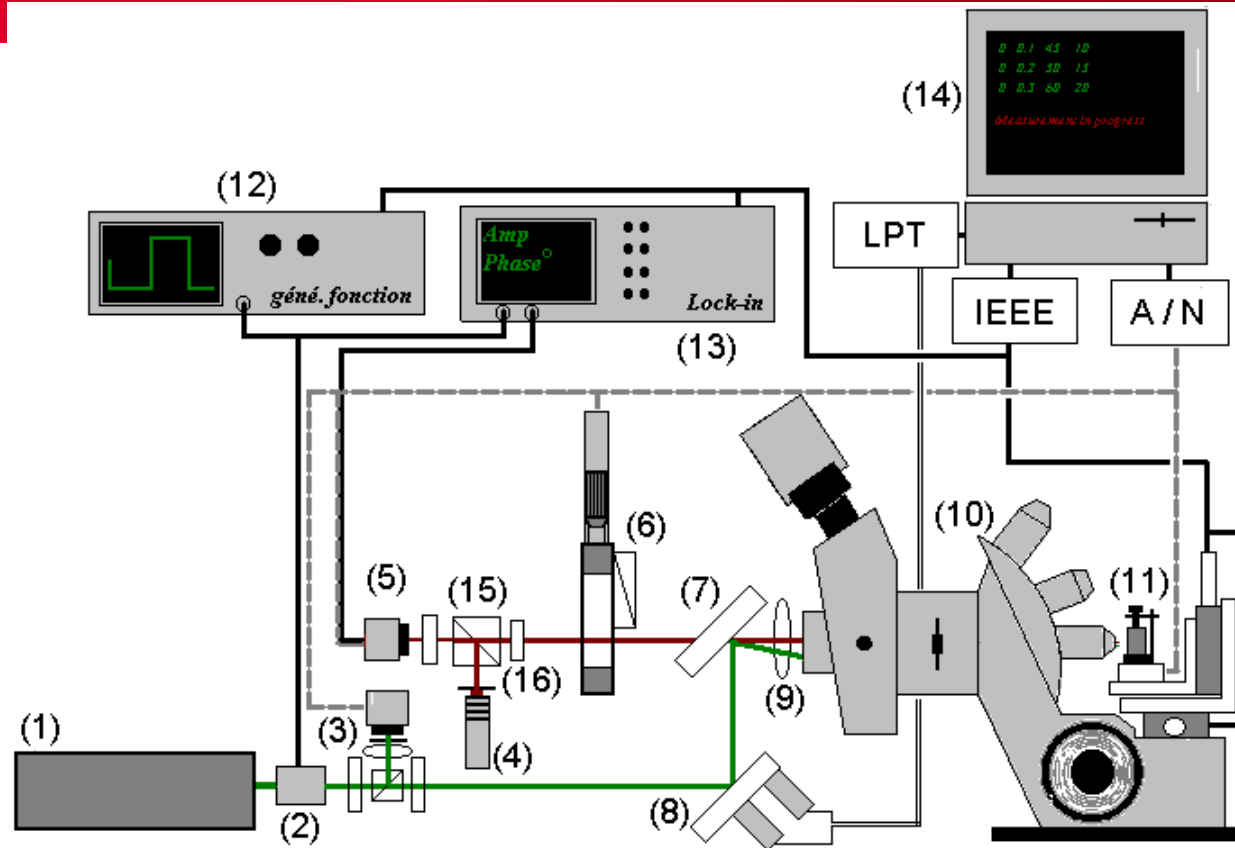
$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{1}{\mu_r} = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_r}}$$

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



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

Description du dispositif expérimental



Parcours du faisceau sonde

Polarisation aller: verticale



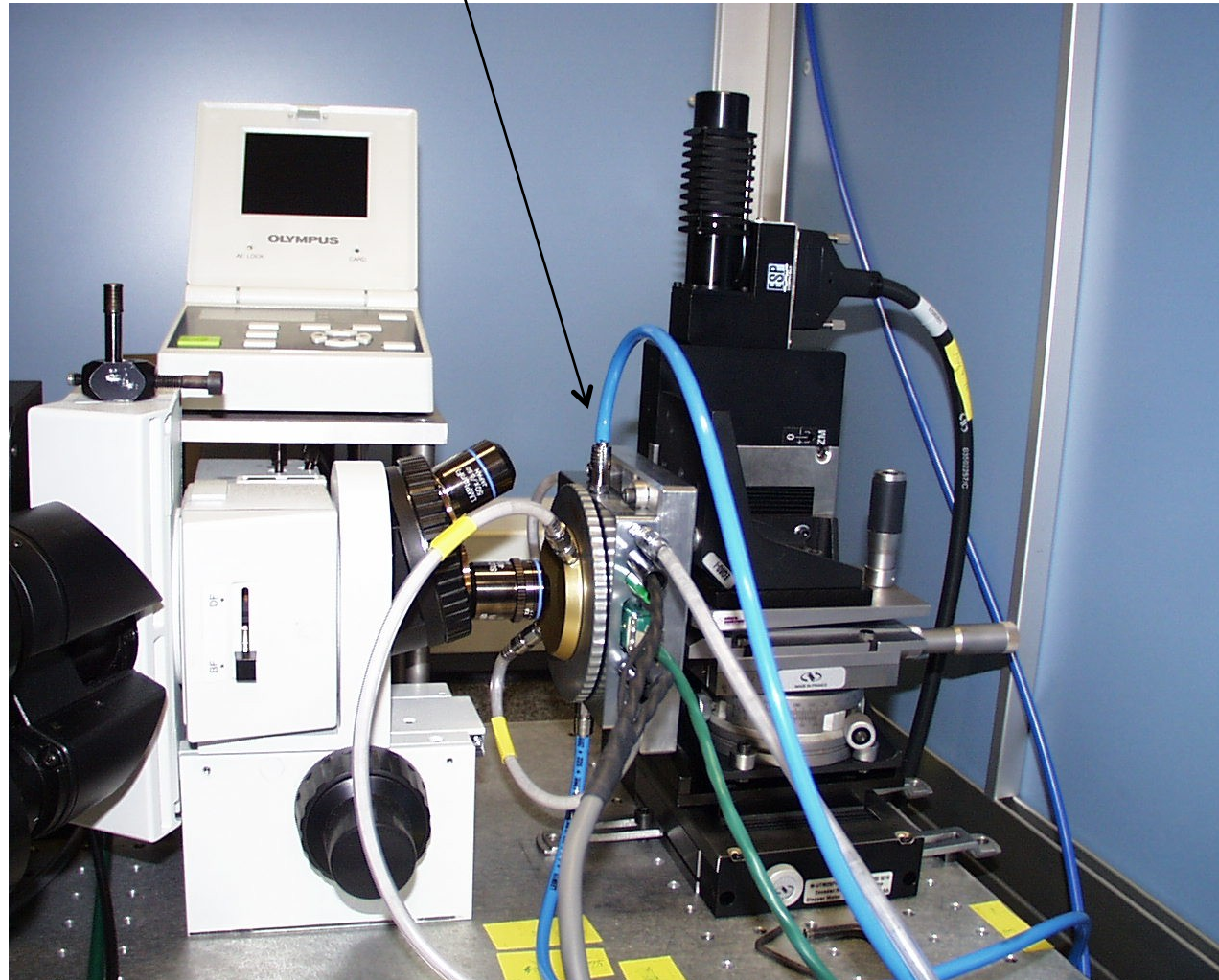
Polarisation retour:
→ horizontale
Après lame ¼ onde



Polarisation aller:
circulaire
Après lame ¼ onde

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| 1 Laser pompe | 9 lentille oculaire |
| 2 modulateur acousto-optique | 10 microscope métallographique |
| 3 autofocus | 11 porte échantillon motorisé |
| 4 Laser sonde | 12 générateur de fonction |
| 5 photodiode | 13 détection synchrone |
| 6 prisme de Wollaston | 14 PC de pilotage |
| 7 lame dichroïque | 15 cube séparateur de polarisation |
| 8 miroir motorisé | 16 lame quart d'onde |

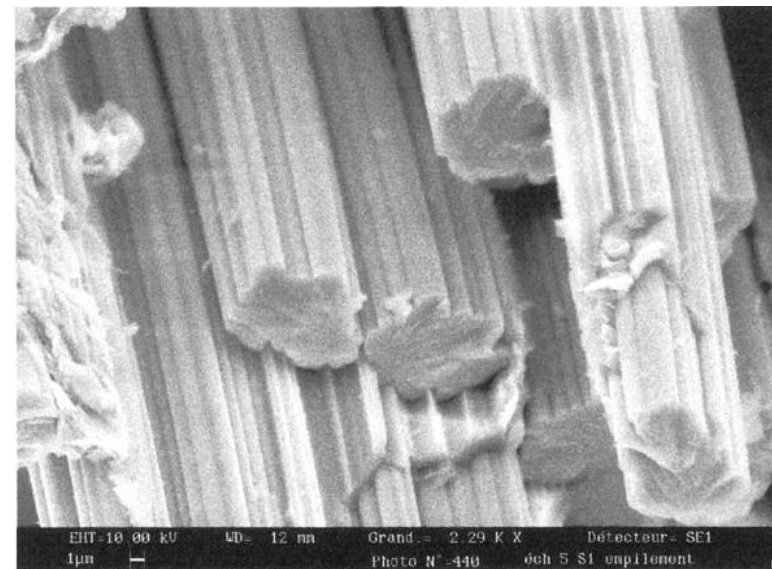
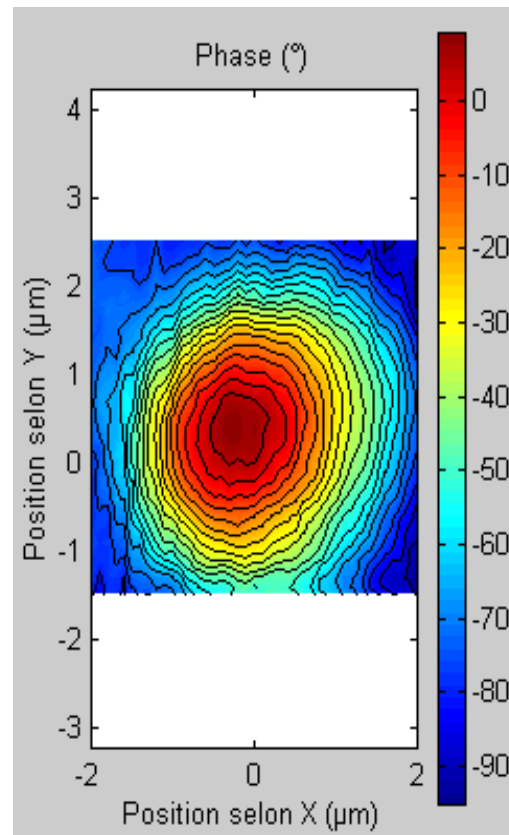
Platine chauffante jusqu'à 1500°C



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

Influence de la microstructure

Coupe transversale



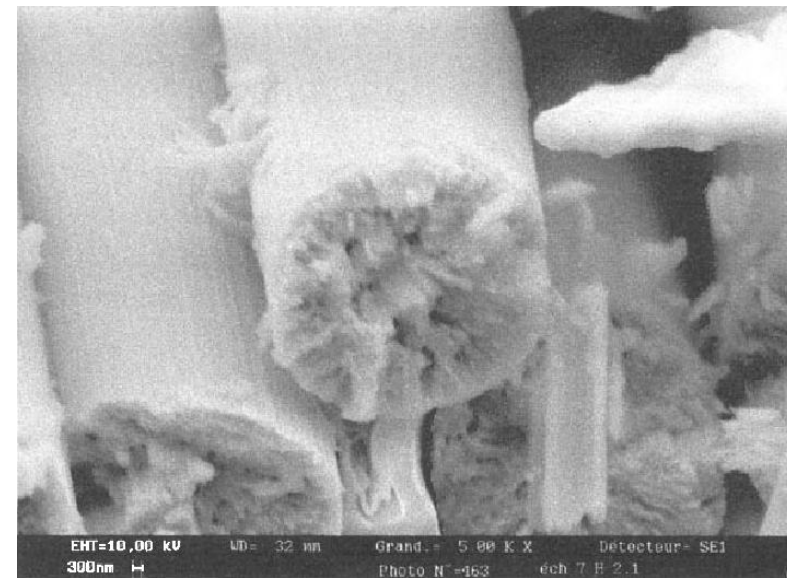
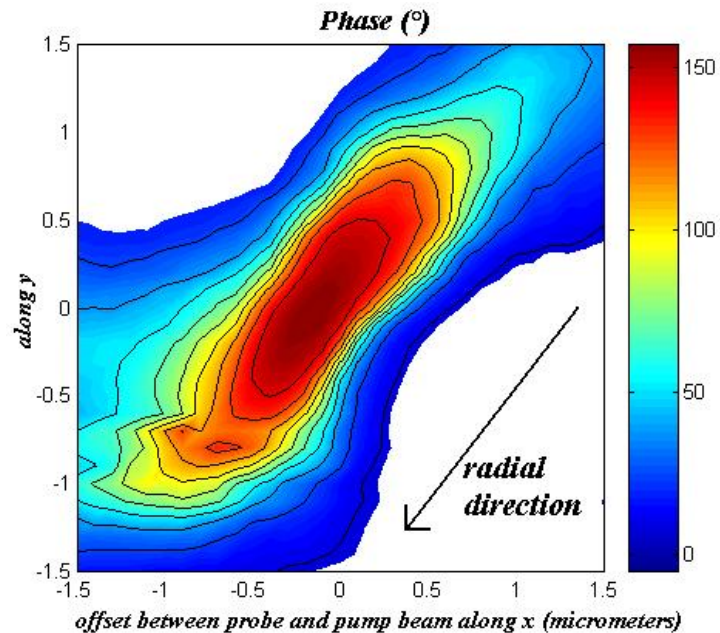
Isothermes circulaires

=> comportement isotrope transverse

Influence de la microstructure

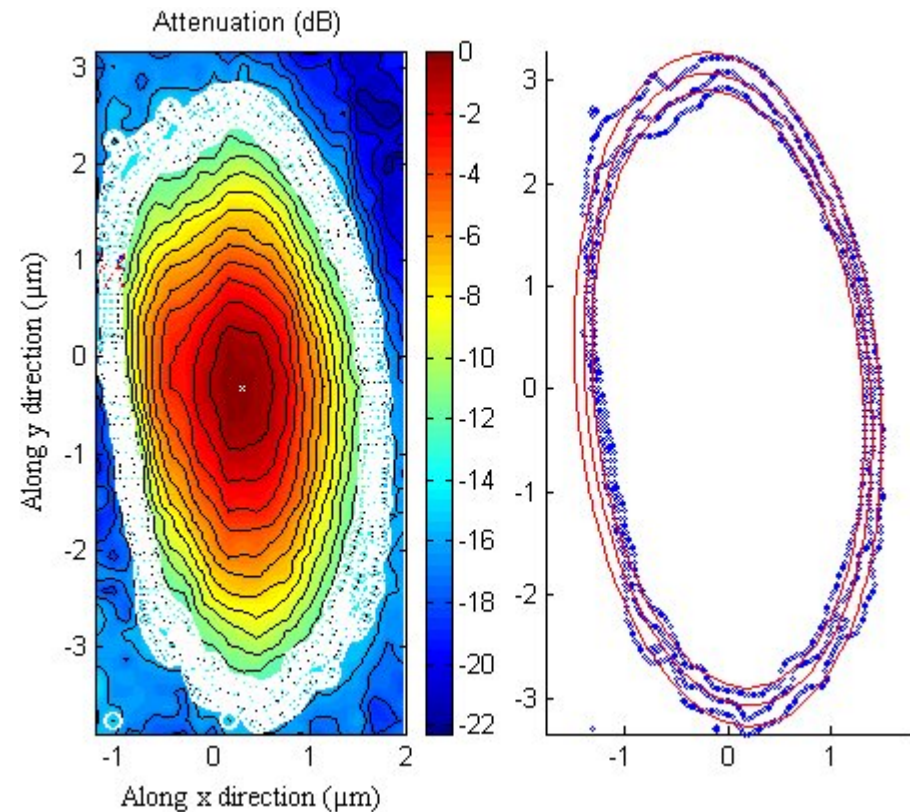
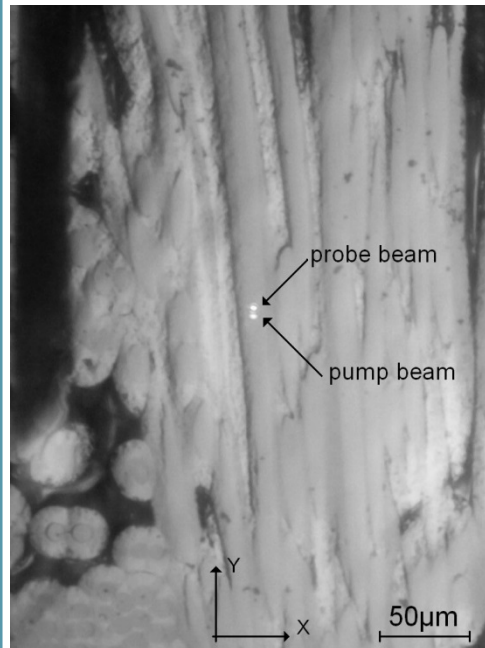
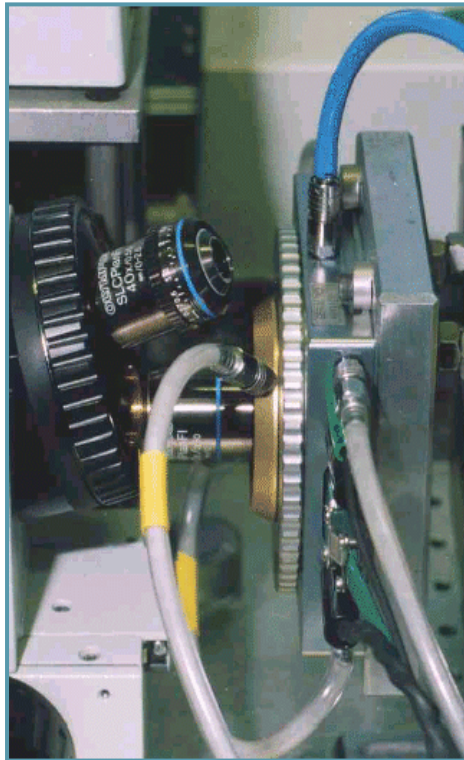
Coupe transversale

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



Texture de la fibre de carbone => diffusion radiale de la chaleur

1. Dispositif de mesure à haute température ($\rightarrow 1500^{\circ}\text{C}$)
2. Photo de la zone sondée à la surface de l'échantillon à 1000°C .
3. Lignes d'iso-amplitudes avec leur ajustement théorique obtenus à 1000°C .



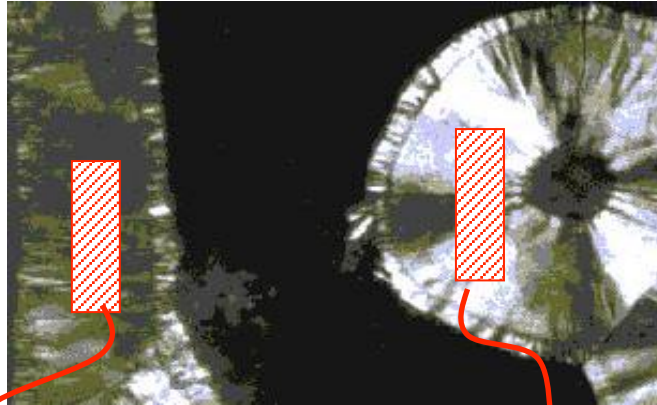
D. Rochais and al, J phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) 1498-1503

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

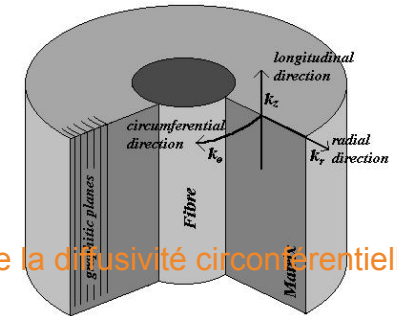
Coupe longitudinale

$$\Rightarrow \alpha_L = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad \alpha_T = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

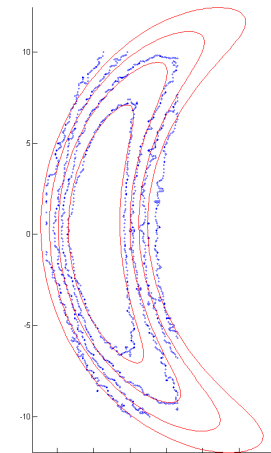
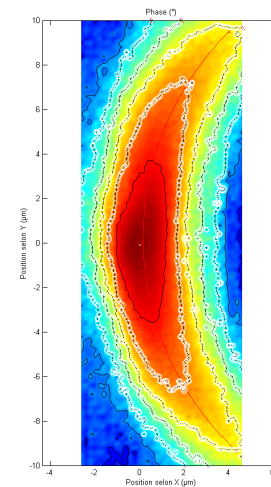
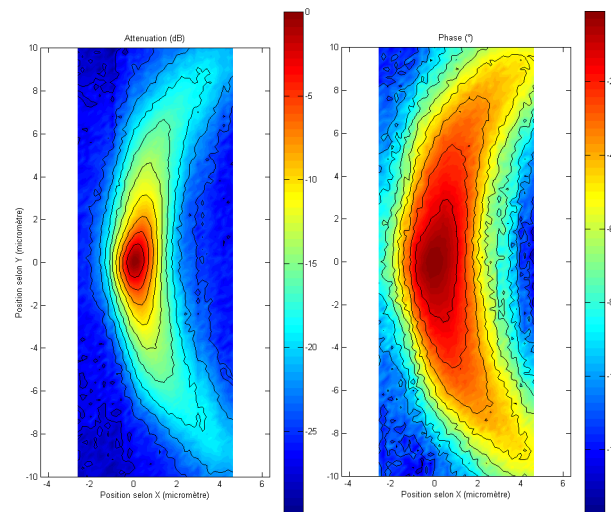
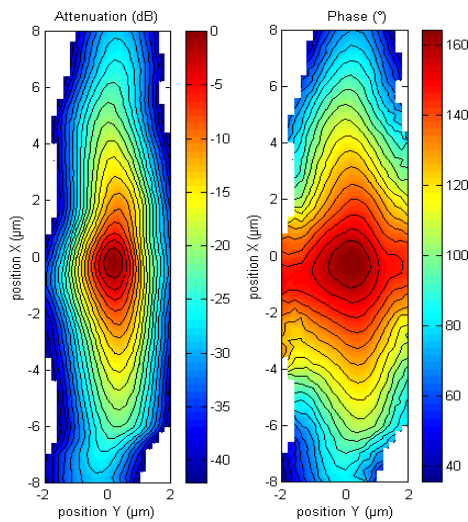
Caractérisation microscopique : milieu orthotrope à symétrie cylindrique



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



Identification de la diffusivité circumférentielle



Influence de l'anisotropie thermique et de la microstructure

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{\text{longitudinale}} \approx 8.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \\ \alpha_{\text{radiale}} \approx 3.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \\ \alpha_{\text{circumférentielle}} \approx 7,8.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \end{array} \right.$$

Changement d'échelle...

Hypothèse : faible élévation de température

➔ Mesure du flux périodique rayonné

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

Utilisation du profil d'amplitude

➔ **Mesure d'anisotropie**

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

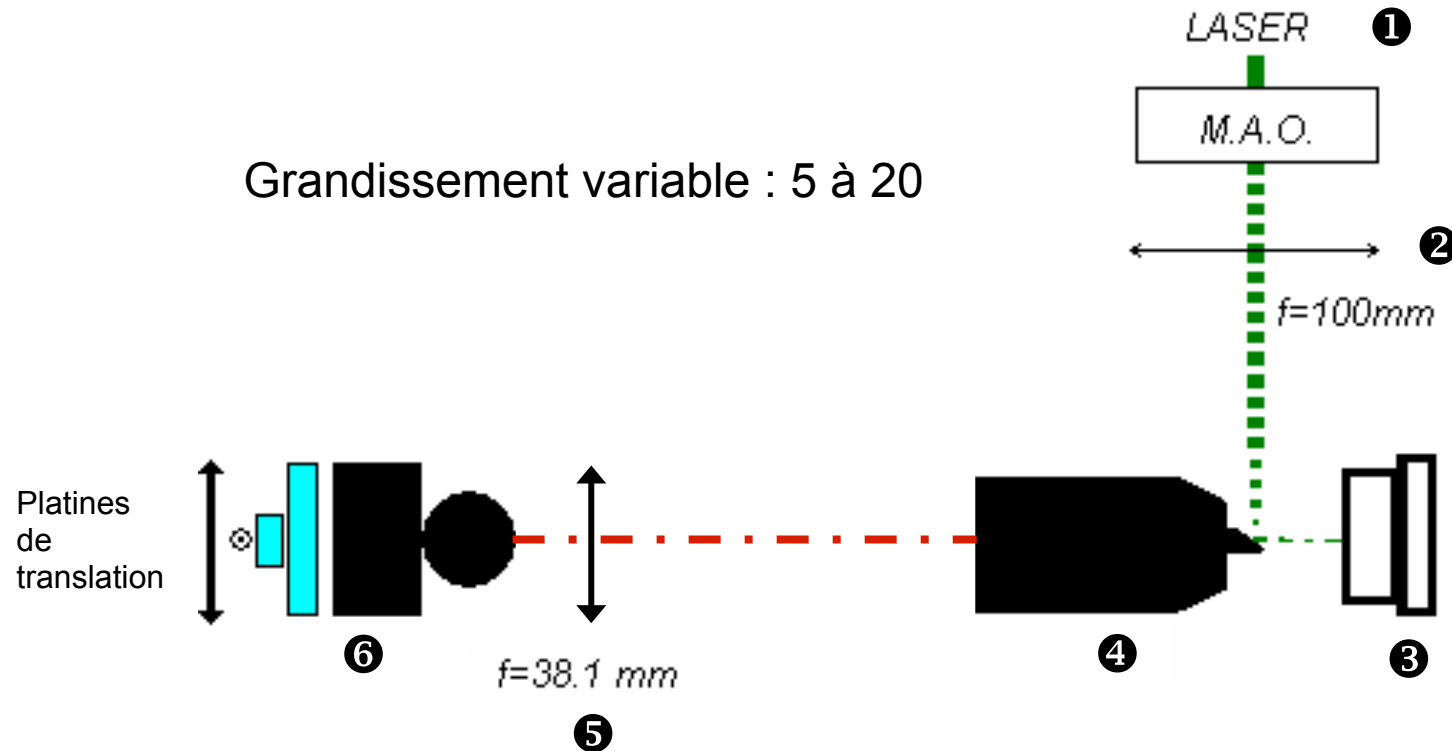
Utilisation du profil de phase

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

N.B.: résolution spatiale de 2 à 15 μ m

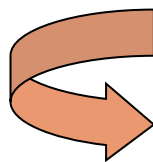
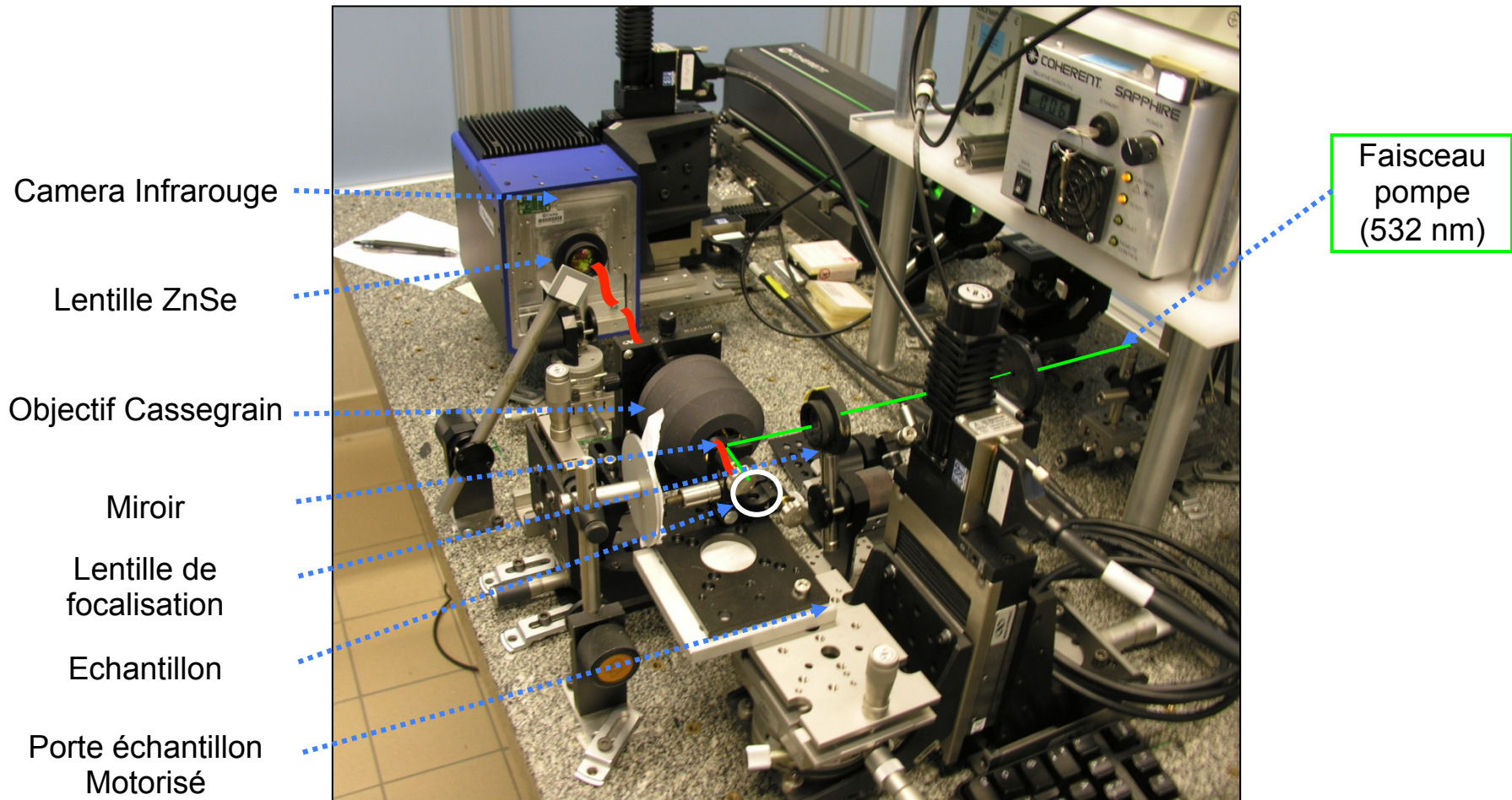
Principe de la microscopie photothermique infra-rouge

Grandissement variable : 5 à 20



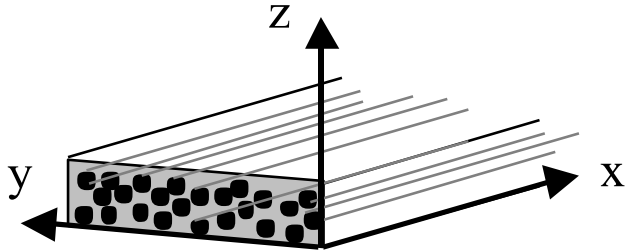
- ① Faisceau Pompe
- ② Lentille de focalisation
- ③ Echantillon dans platine chauffante

- ④ Objectif Cassegrain
- ⑤ Lentille ZnSe
- ⑥ Caméra Infra-rouge

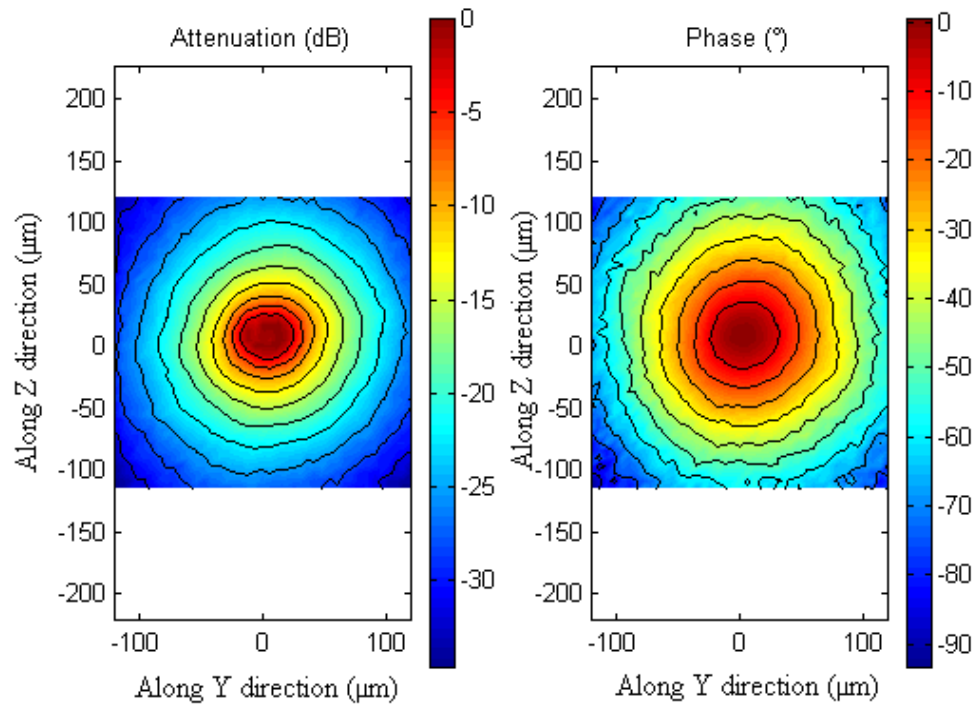
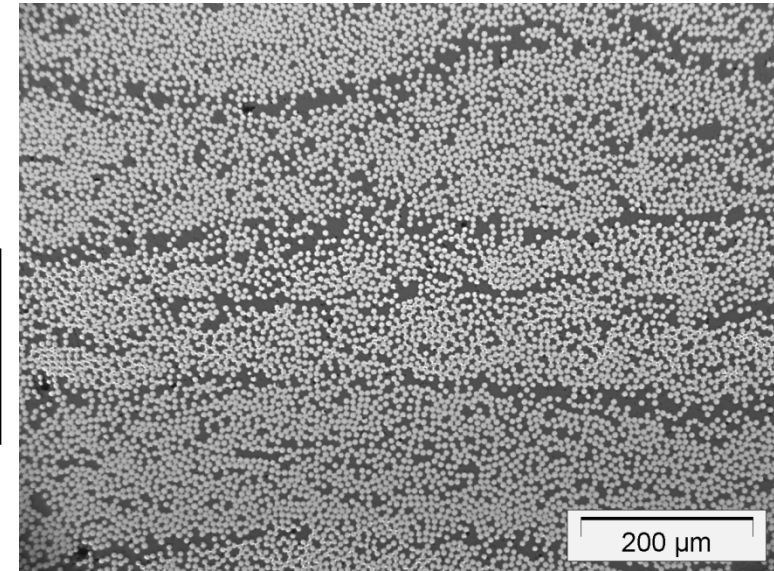


Remplacement du détecteur HgCdTe par une caméra IR

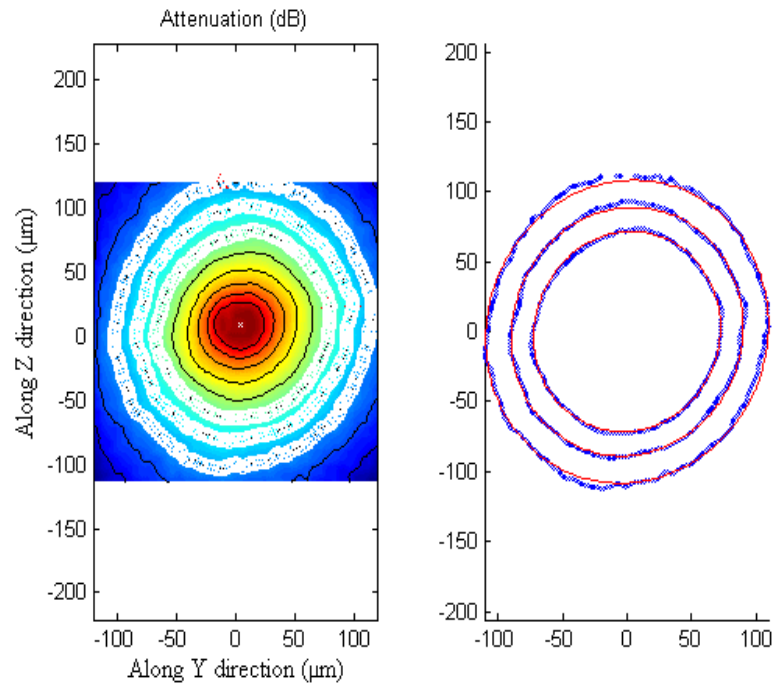
- Champ de mesure 1 mm²
- Temps d'acquisition réduit à 30 s
- Grande reproductibilité



Composite carbone-resine - Cartographie
200 μm \times 200 μm
Section transverse YZ f = 14 Hz



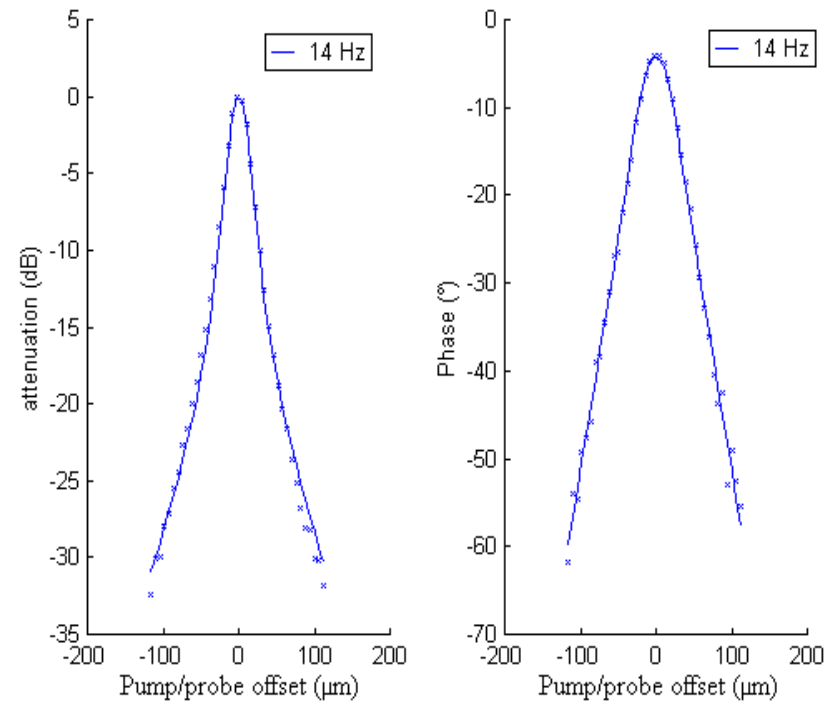
Isolignes circulaires =
comportement isotrope



Le degré d'ellipticité est calculé à partir des lignes d'iso-amplitudes => anisotropie thermique $(k_y/k_z) = 1$



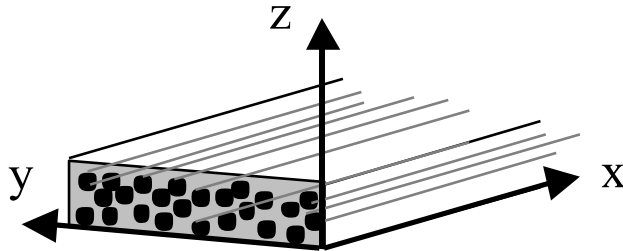
Profil 1D extrait de la cartographie et son ajustement théorique



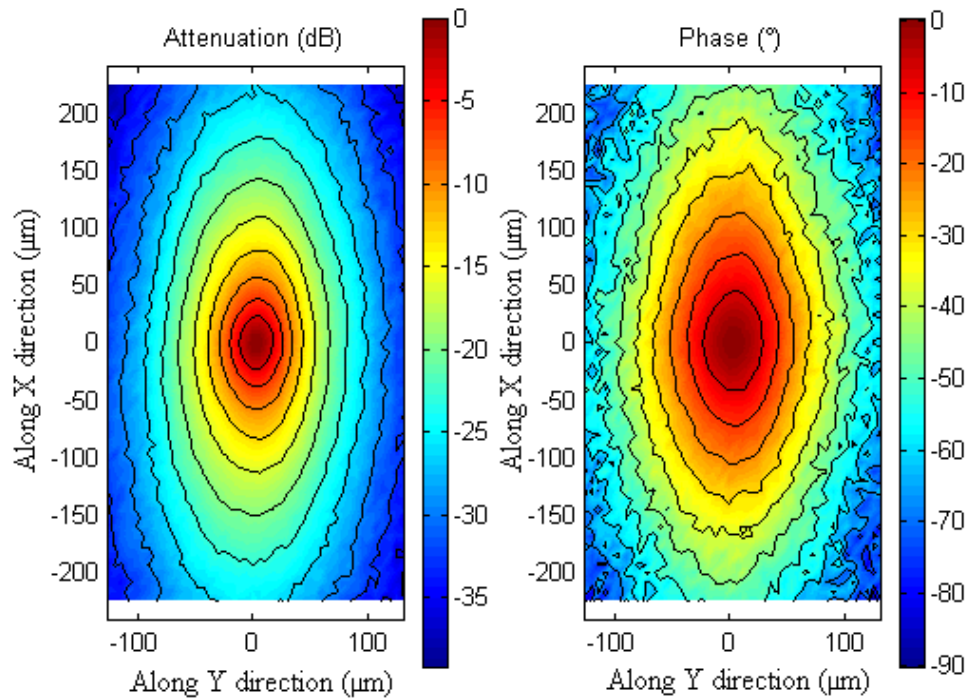
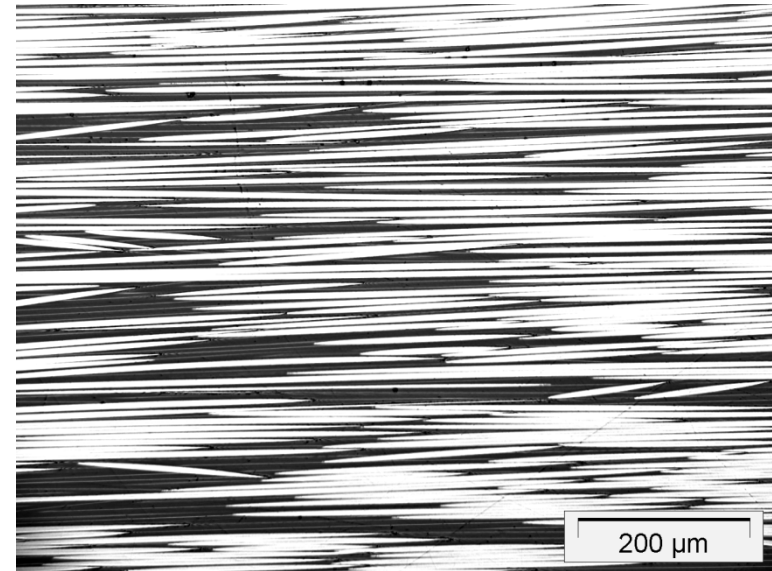
Degré d'anisotropie thermique estimé ~ 1

Diffusivité thermique estimée

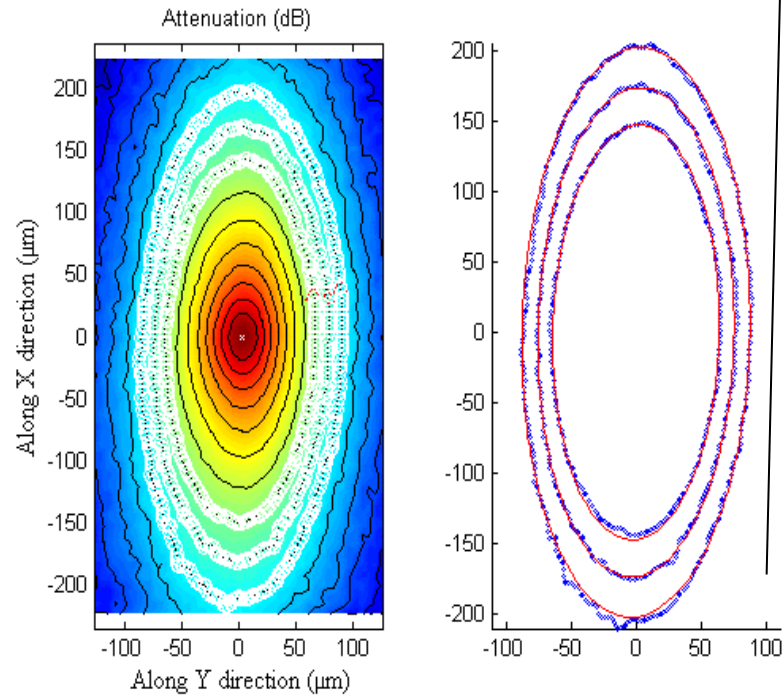
$$\alpha_y = \alpha_z = 4.55 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$



Composite carbone-resine - Cartographie
200 μm \times 200 μm
Section longitudinale XY f = 14 Hz



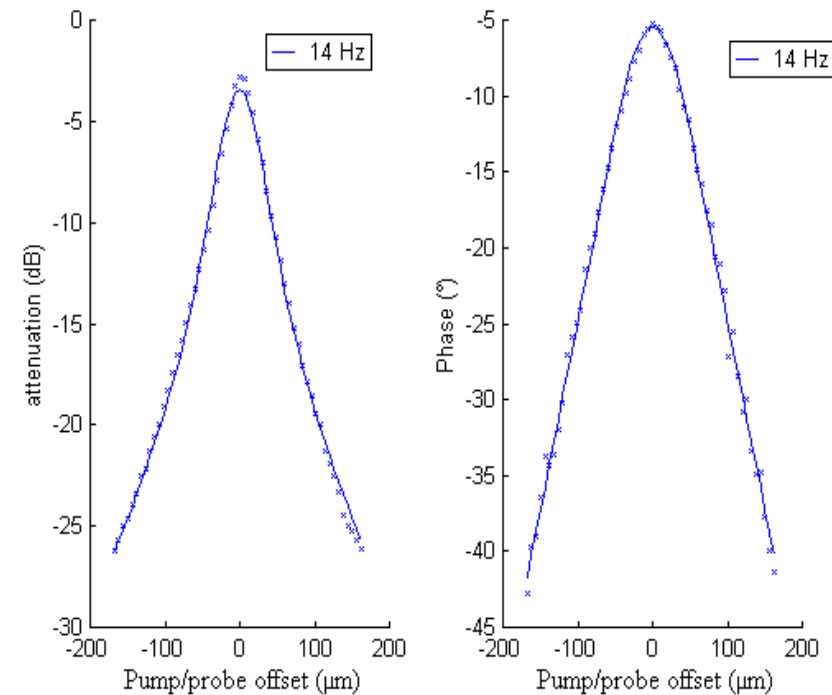
Isolignes elliptiques =
comportement anisotrope



Ajustement des iso-amplitudes
 ⇒ anisotropie thermique (k_x/k_y) = 5.8
 ⇒ identification de la direction principale



Profil 1D extrait de la cartographie selon X et son ajustement théorique



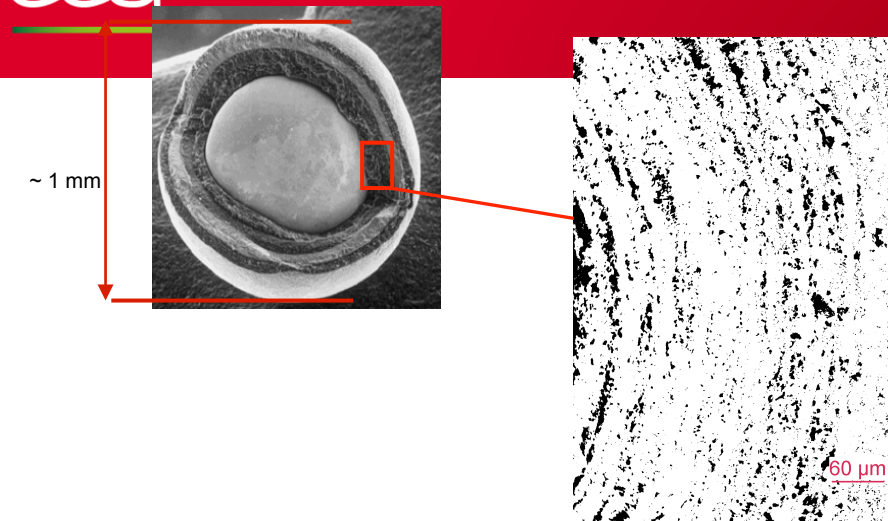
Degré d'anisotropie thermique estimé ~ 5.8

Diffusivités thermiques estimées

$$a_x = 2.84 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$a_y = 4.89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

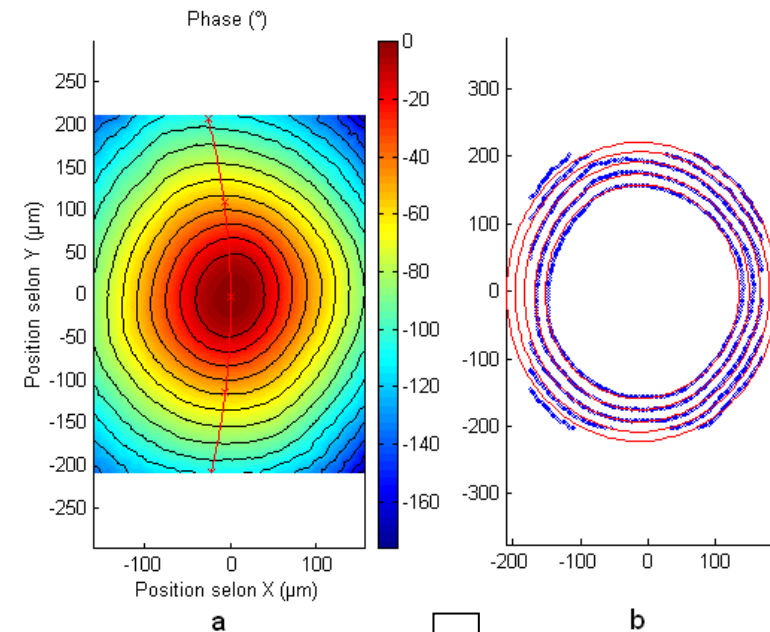
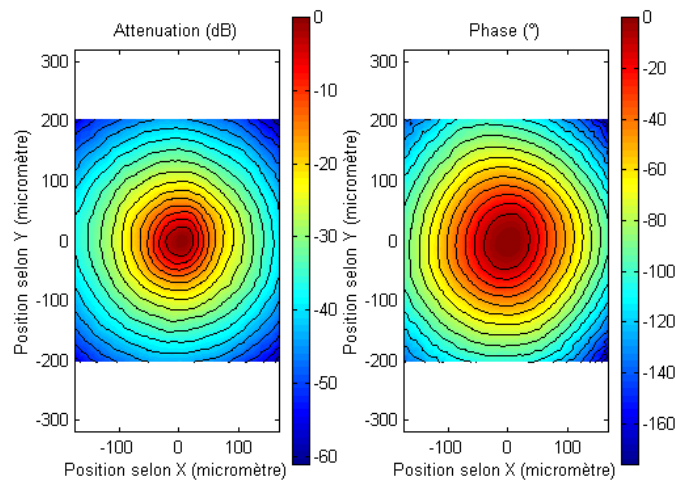
Combustible de 4^{ème} génération: diffusivité du buffer d'une bille HTR



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

Nouveau changement d'échelle...

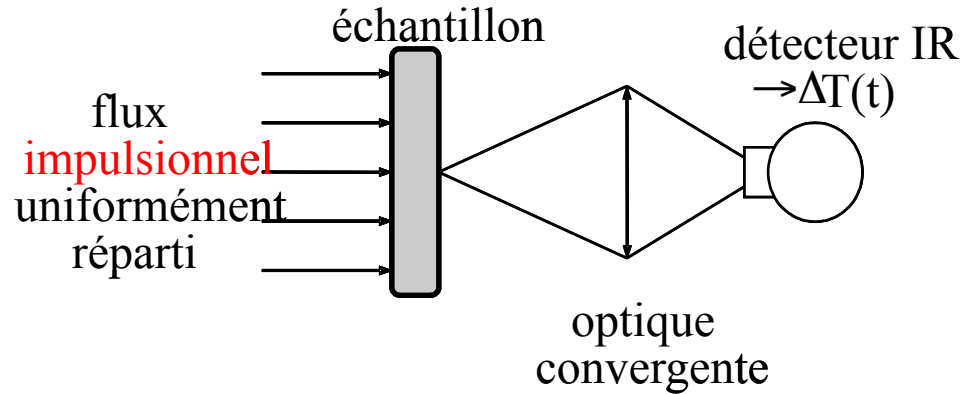
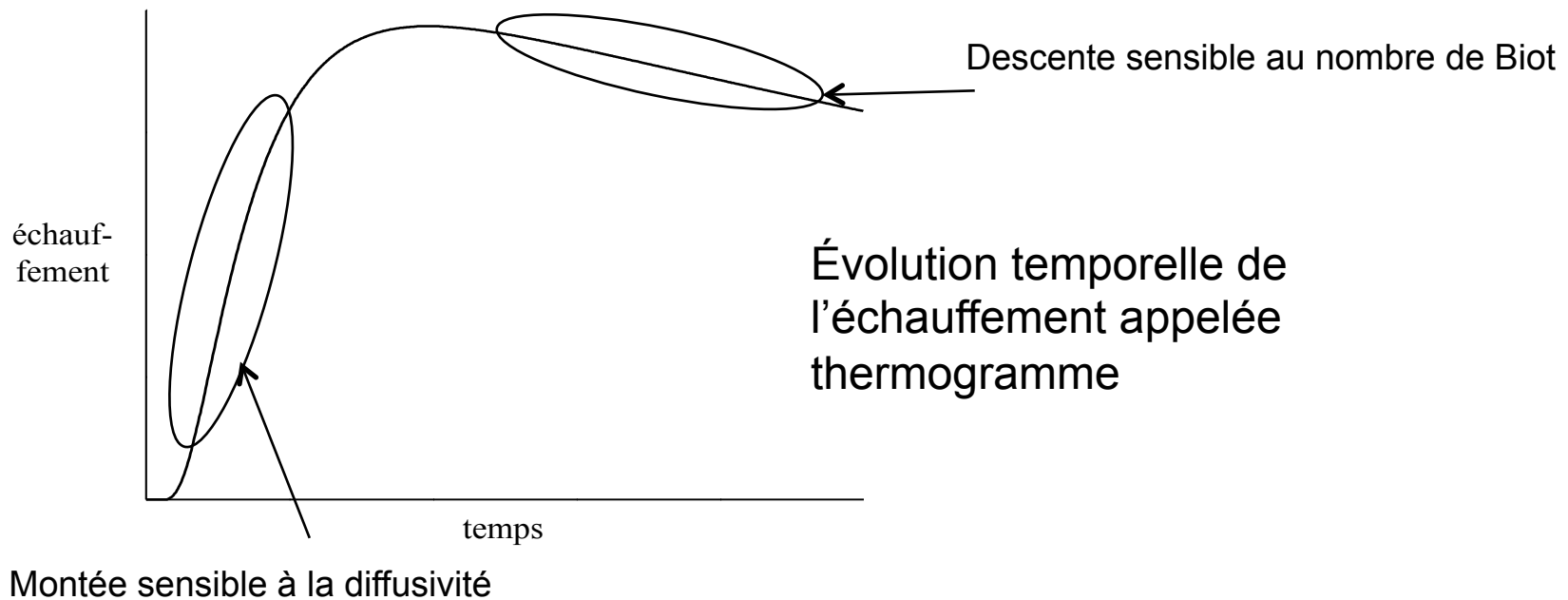


schéma de principe de l'expérience
W. J. Parker *et al* , J. Appl. Phys. **32** (1961) , 1679-1684

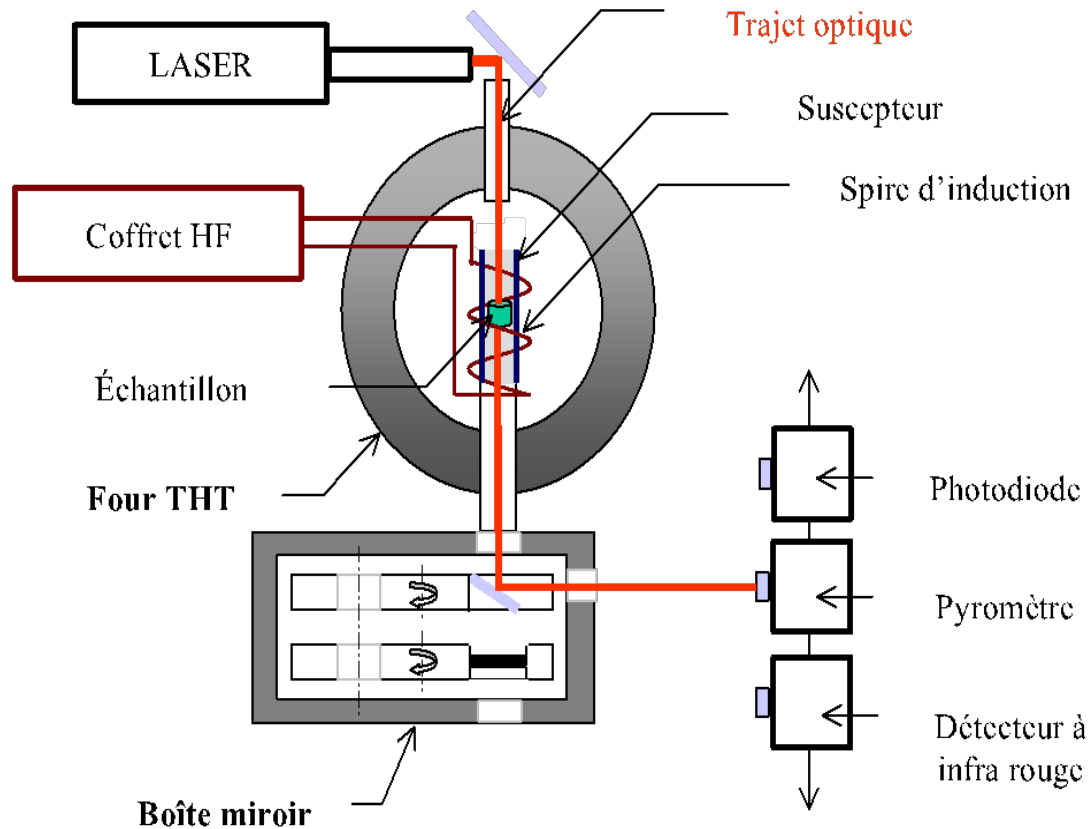


La modélisation de l'expérience permettra l'identification du thermogramme et l'estimation de la diffusivité thermique par méthode inverse

Mesure de la diffusivité thermique par méthode flash à très haute température

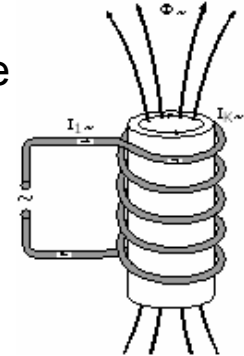


Dispositif de caractérisation jusqu'à 3000°C



Principe du chauffage par induction:

Circulation d'un courant alternatif haute fréquence dans la spire (Générateur HF)
⇒ champ EM entourant le suscepteur (pièce conductrice en graphite)
⇒ création de courants de Foucault induits dans le suscepteur

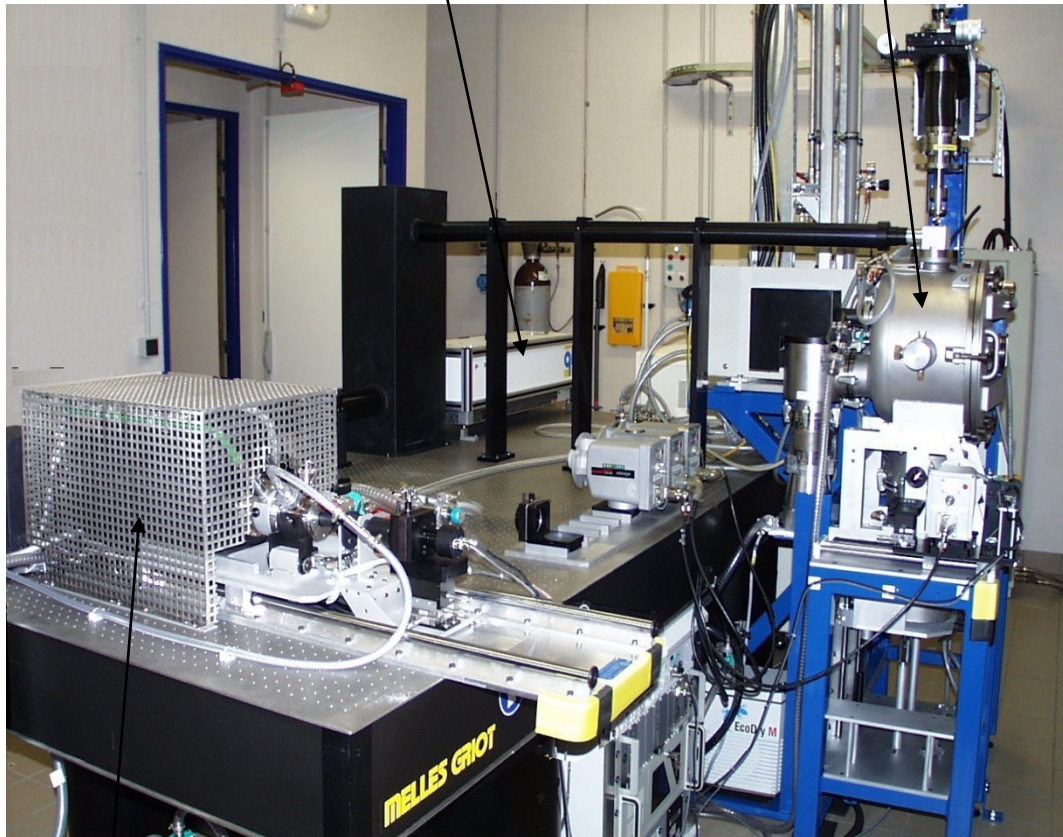


⇒ échauffement intense par effet Joule du suscepteur
⇒ transfert de l'énergie par rayonnement du suscepteur vers l'échantillon

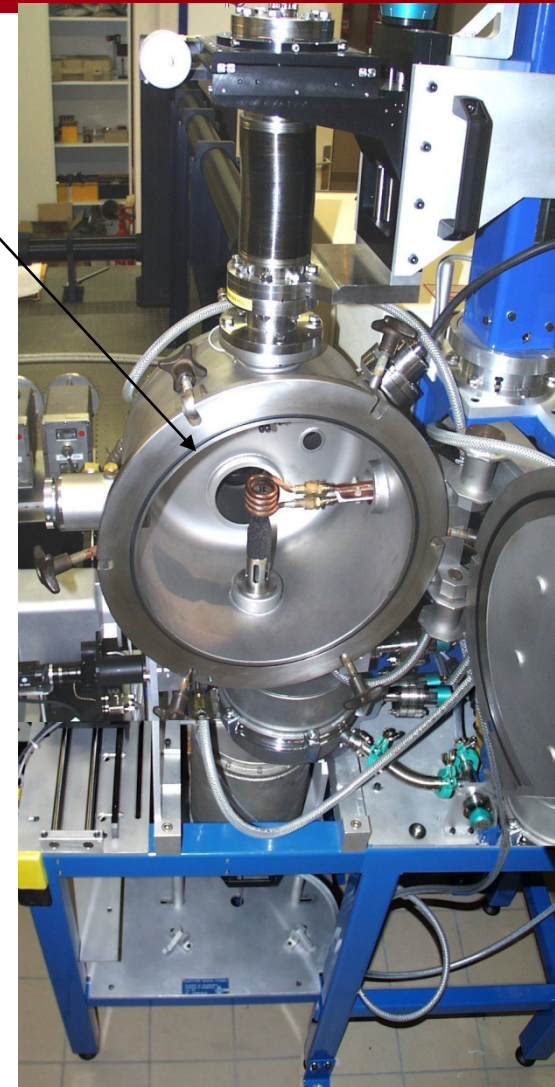
B. Hay et al, *International Journal of Thermophysics* 27, 1803-1815 (2006)

Laser impulsionnel

Four à induction
(1000 à 3000°C)



Four résistif (jusqu'à 1000°C)



Mesure de la diffusivité thermique – échelle macroscopique

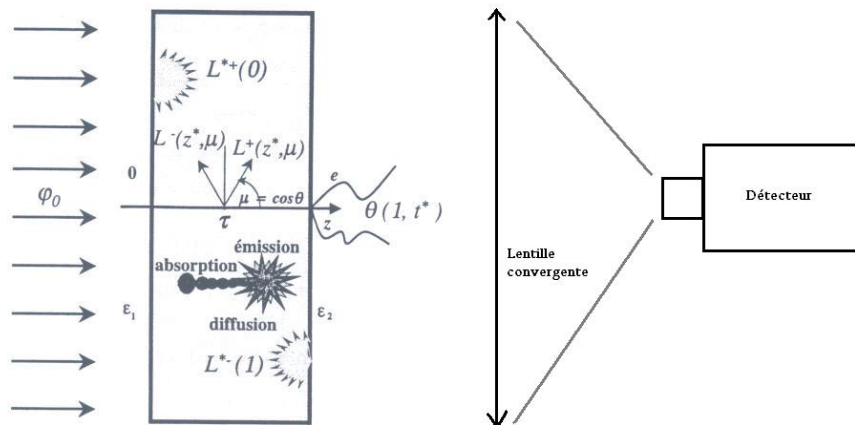
Identification de la diffusivité thermique en fonction de la nature de nos matériaux

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

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

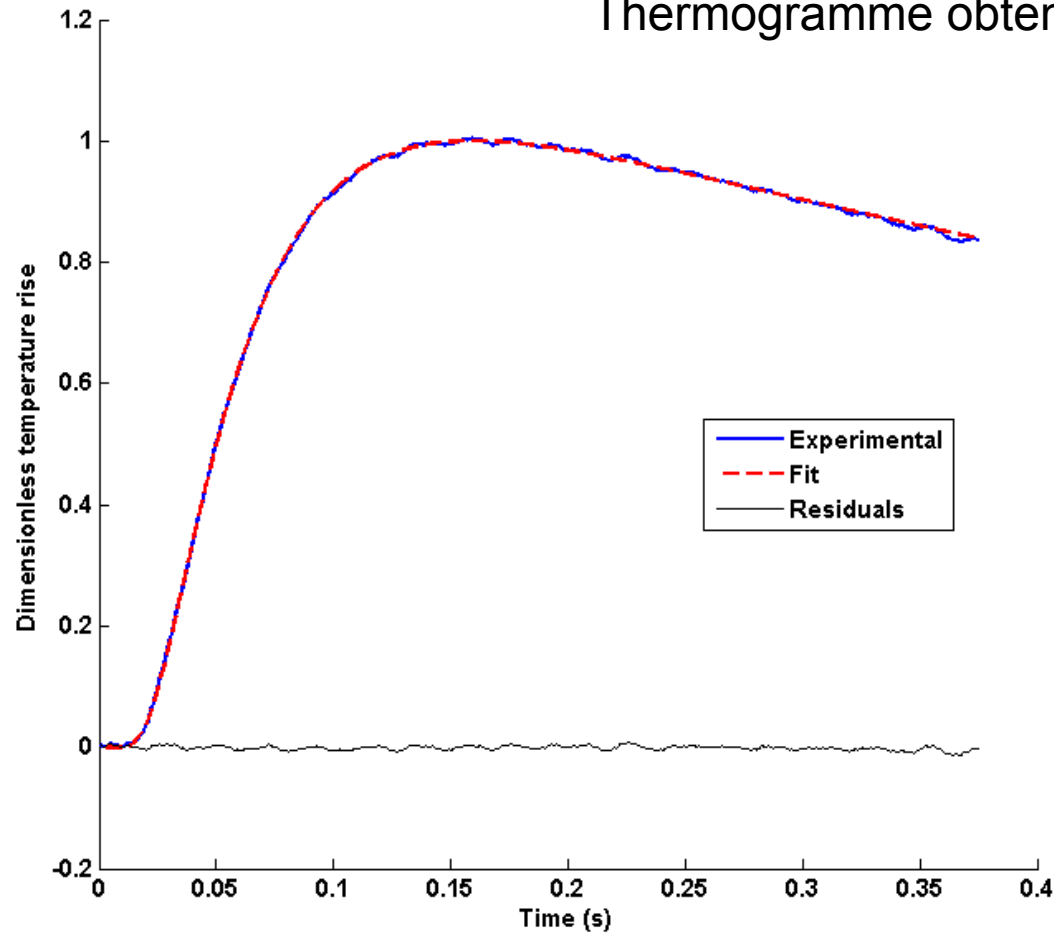
$$\text{Eq. du transfert radiatif : } \mu \frac{\partial L(z, \mu)}{\partial z} + (\beta + \sigma)L(z, \mu) = \beta L_0(z, \mu) + \frac{\sigma}{2} \int_{-1}^1 L(z, \mu') p(\mu, \mu') d\mu'$$



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

matériau à base de graphite (POCO)

Thermogramme obtenu à 2000°C

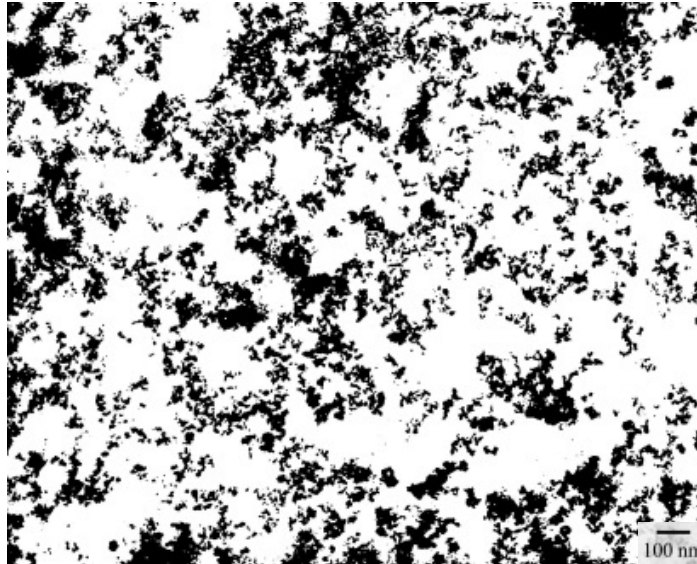


$$e = 2 \text{ mm}$$

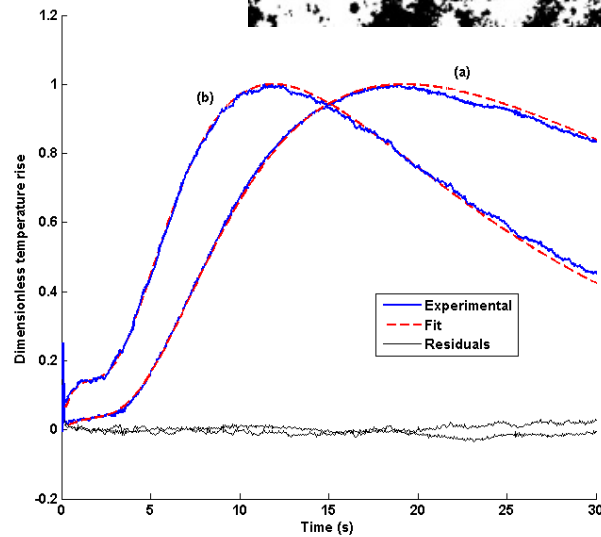
$$\tau = 0,41\text{s}$$

$$\alpha = 9,8 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Superisolant nanoporeux

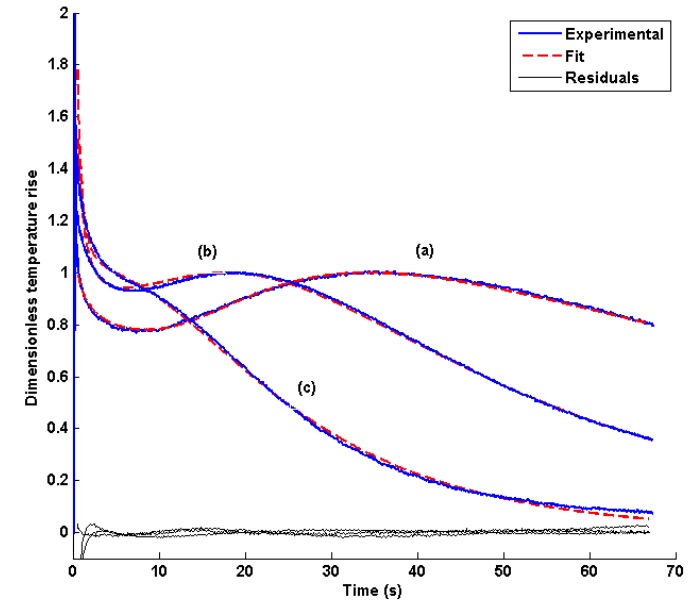


WDS



(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

SOMMAIRE

Mesure des propriétés thermiques

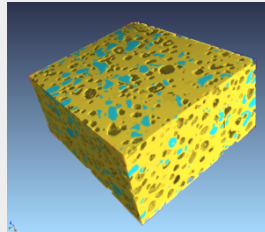
- caractérisation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique (méthodes photothermiques)



Modélisation des propriétés thermiques

- présentation de la démarche
- exemples d'applications

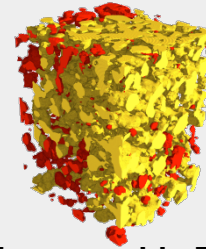
Démarche mise en place : chaînes d'analyse et d'expériences numériques



Matériaux réels

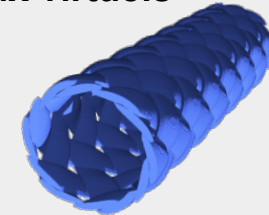
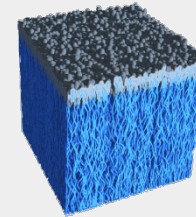
Tomographie X
(LMC, ESRF)

Acquisition,
numérisation,
segmentation

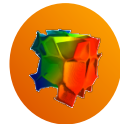


Tomographie FIB/
MEB (CERTEM)

Matériaux virtuels

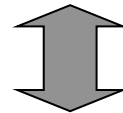


Simulation des procédés



Outils et codes « maison » (GENEMAT3D, THERMIVOX, 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)



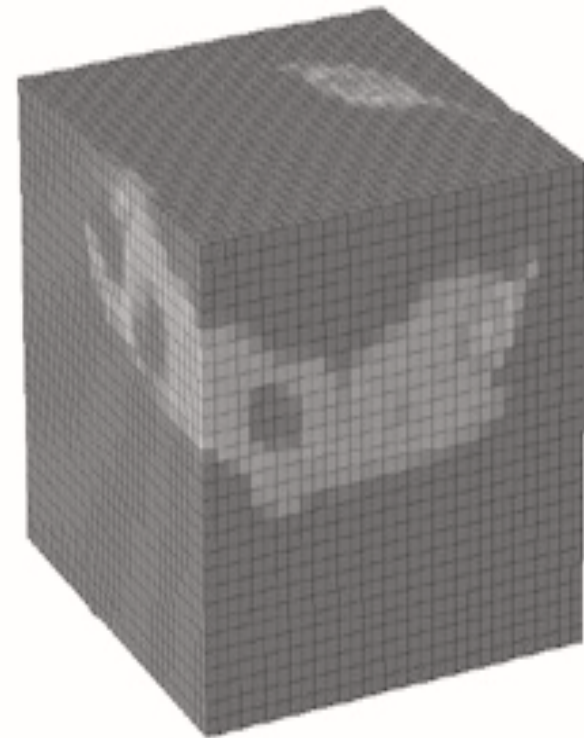
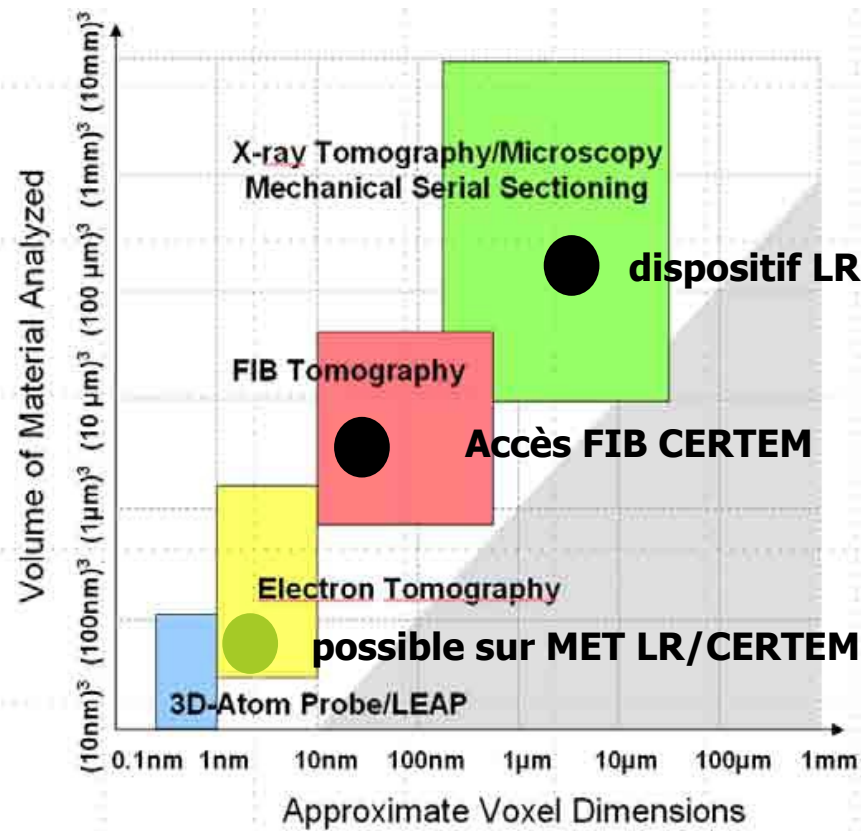
Procédés

Performance des matériaux
Incertitudes procédés
Conception de nouveaux matériaux

Acquisition de la microstructure:

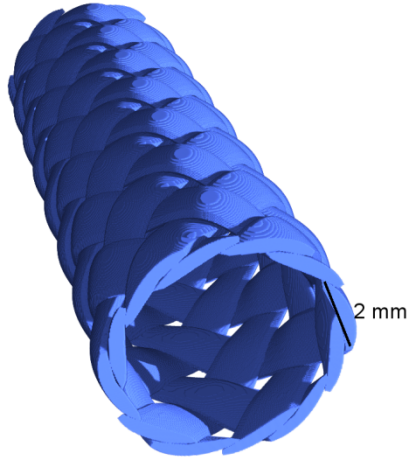
- Photographies
- Architecture numérique
- Tomographies X
- Reconstruction FIB-MEB

Techniques de description 3D

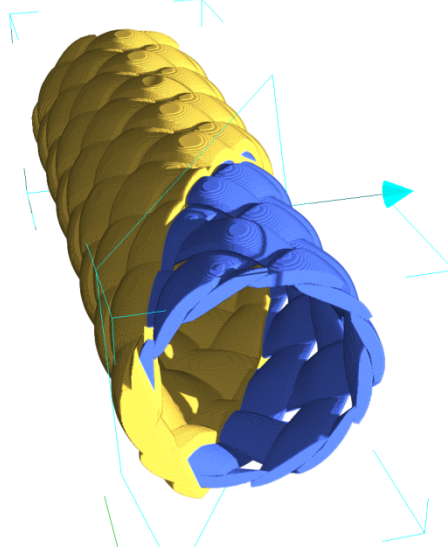


Algorithmes de construction de structure hétérogènes (GENEMAT3D)

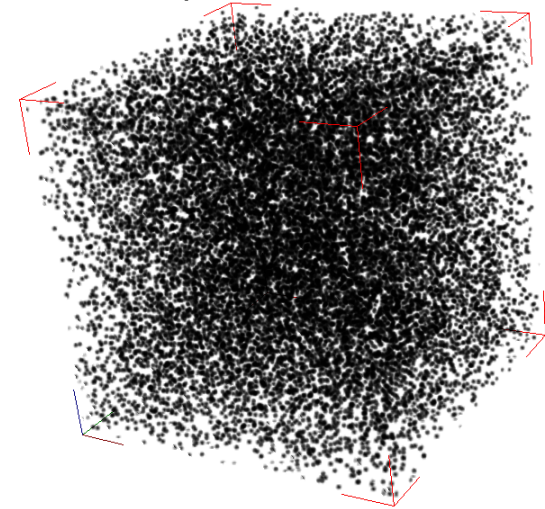
Gaine tressée de fils de carbone
(Réalisée numériquement)



Gaine tressée densifiée numériquement



Particules dispersées dans une matrice



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

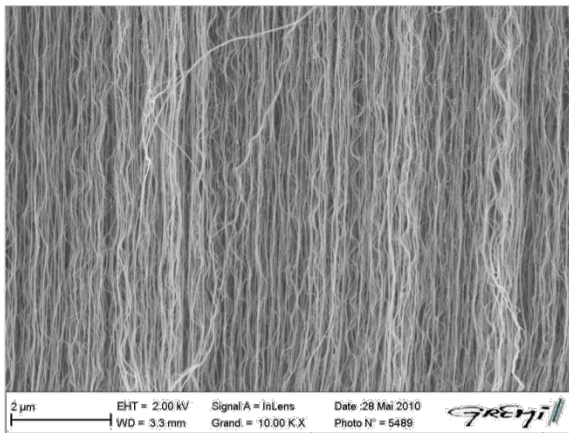
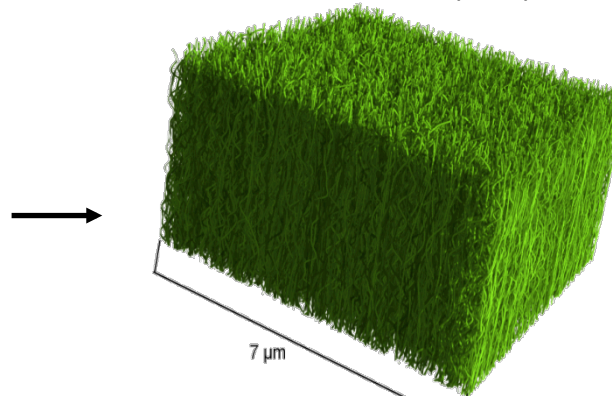


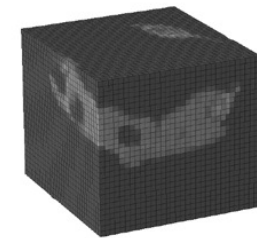
Image MEB

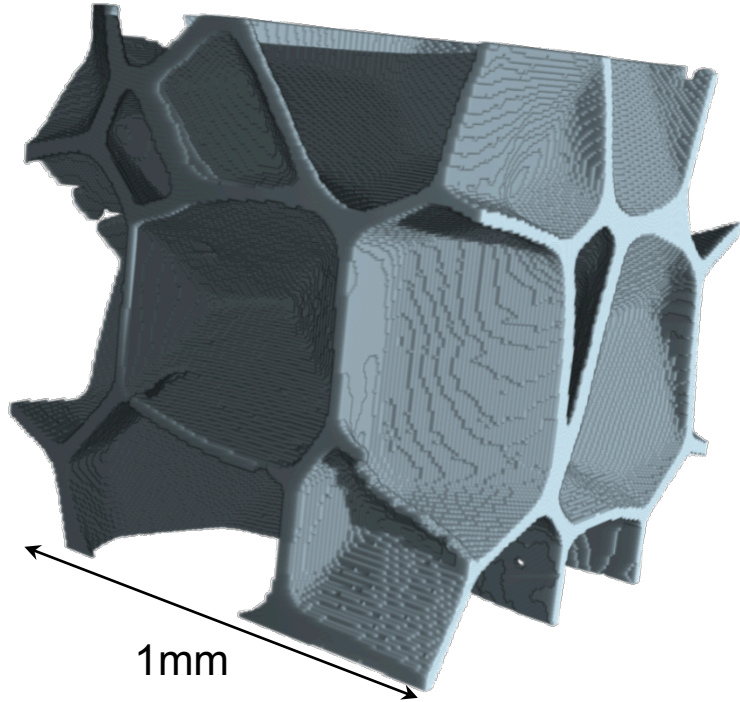
Création d'un volume numérique représentatif du tapis de nanotube : **CEA**



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

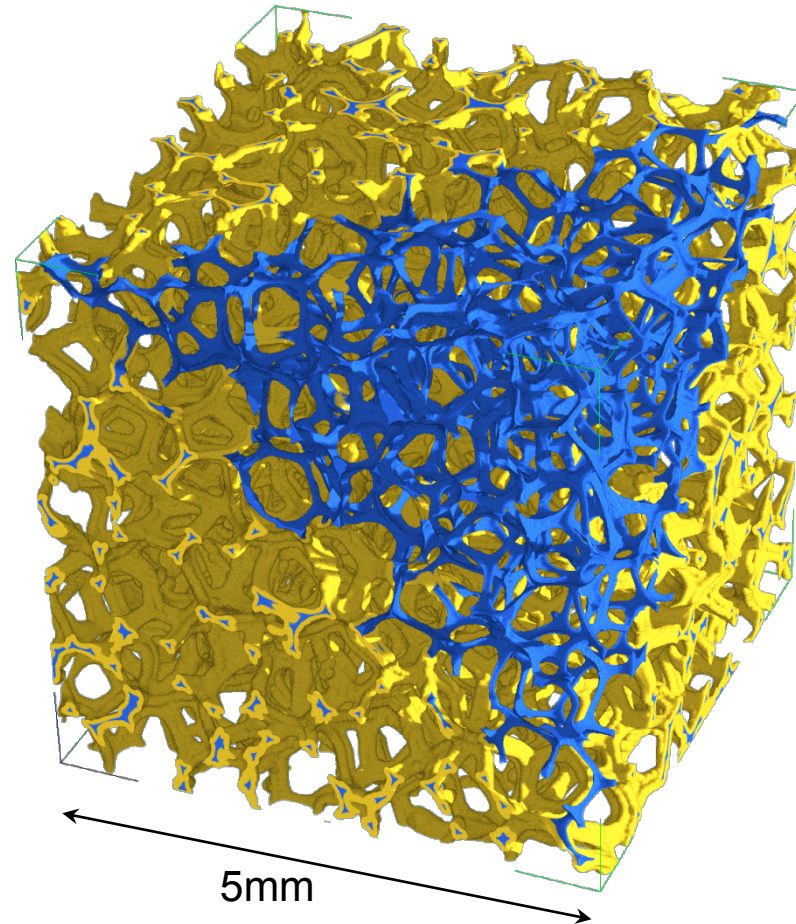
(densité, épaisseur, torsion...)





Milieu alvéolaire: mousse expansée

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



Objectif

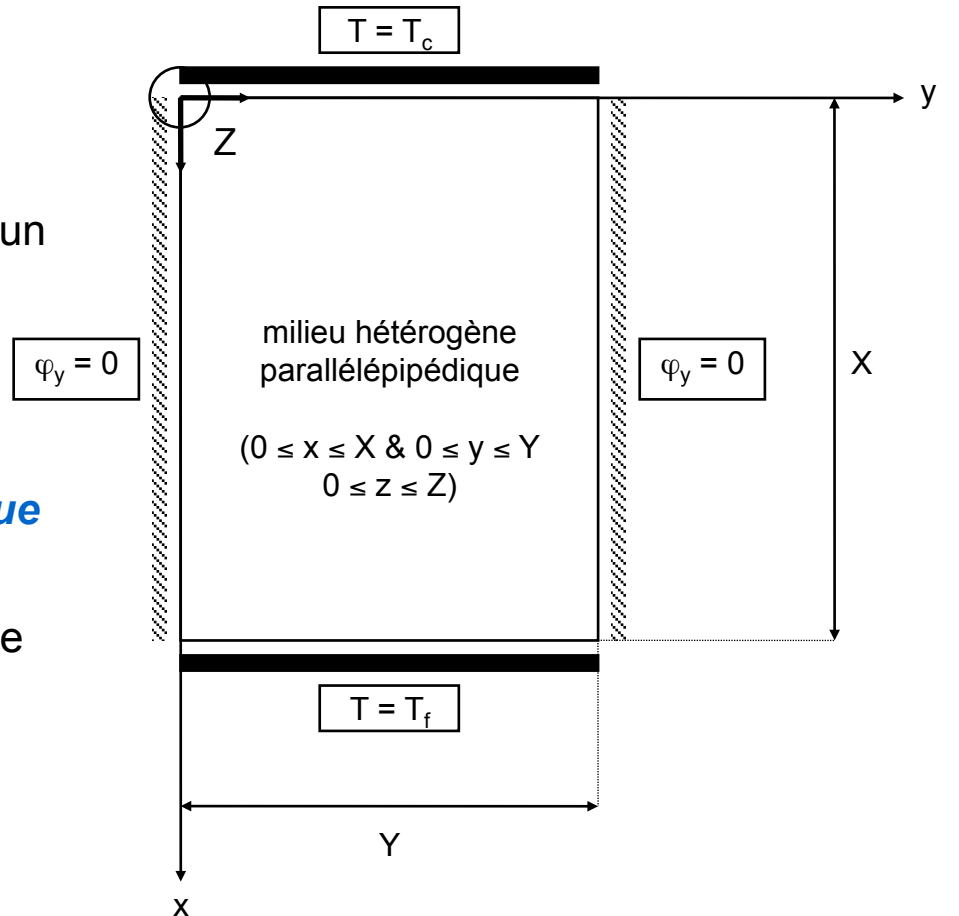
Détermination du tenseur des conductivités thermiques effectives d'un matériau hétérogène

Démarche

- simulation de la **technique de plaque chaude gardée**
- évaluation de la puissance thermique traversant l'échantillon de la plaque chaude vers la plaque froide

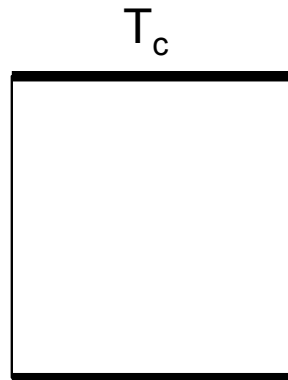
$$\Phi = \iint_S d\varphi_x \cdot dS$$

- évaluation de la conductivité thermique effective dans la direction normale aux deux faces à température imposée

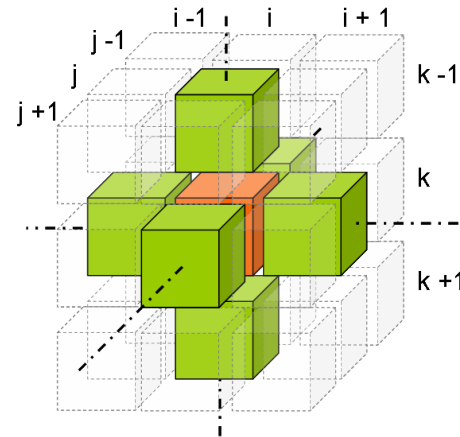
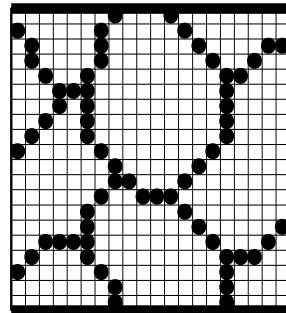
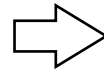


$$\Phi = \frac{\Lambda \cdot S}{X} (T_c - T_f) \quad \text{Vue du milieu homogène équivalent}$$

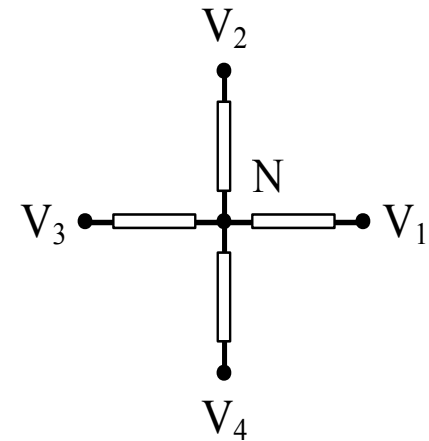
$$\Rightarrow \Lambda = \frac{X}{S \cdot (T_c - T_f)} \iint_S \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) dS \quad \text{Conductivité effective}$$



$$\vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla} T) = 0$$



discrétisation
d'une microstructure
2D ou 3D



$$\sum_i \frac{T_N - T_{V_i}}{R_{N-V_i}} = 0$$

→ système linéaire dont la matrice est symétrique définie positive

→ utilisation d'un algorithme itératif de gradient conjugué (Fletcher & Reeves)

Conductivité thermique effective
discrétisée en 2D

$$\lambda = \frac{2(I-1)}{J} \sum_{j=1}^J \frac{\lambda_{i,j} \cdot \lambda_{i+1,j}}{\lambda_{i,j} + \lambda_{i+1,j}} (\theta_{i,j} - \theta_{i+1,j}) \quad \forall i \in \{1 \dots I+1\}$$

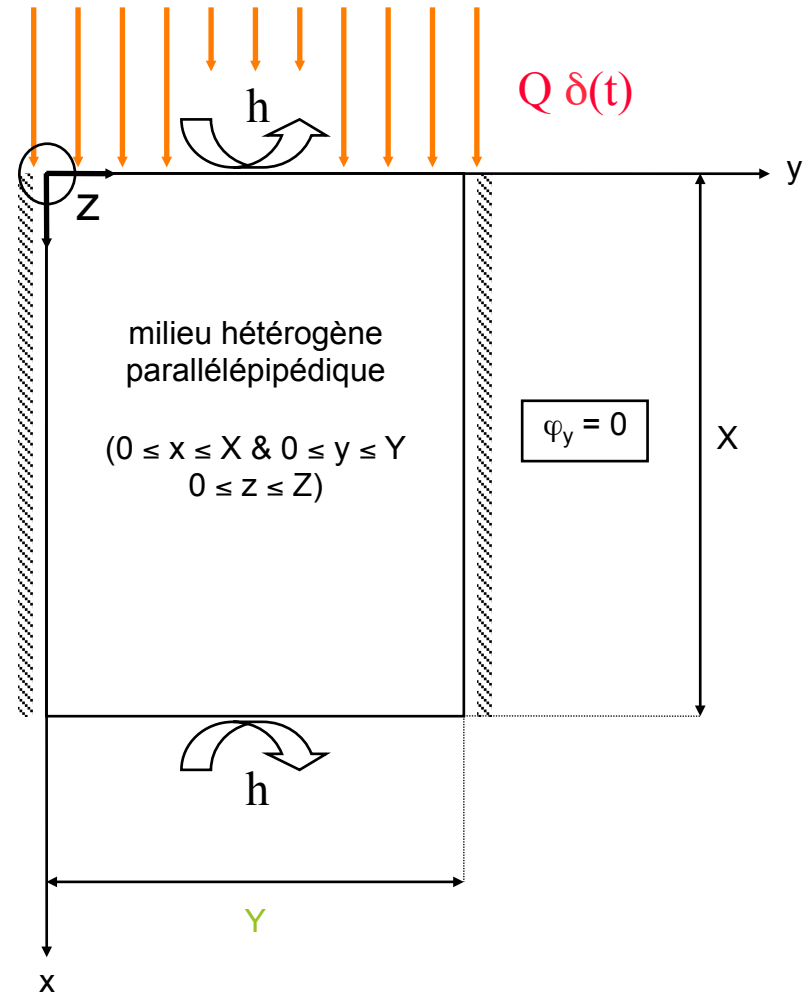
Objectif

Détermination de la diffusivité thermique et de la chaleur volumique effectives du milieu hétérogène

$$\varphi_y = 0$$

Démarche

- simulation de la **méthode flash**
- obtention de l'évolution de la température en face arrière (thermogramme)
- identification de α et C par une technique de moindres carrés à l'aide d'un modèle 1D de matériau homogène équivalent



Expériences de type plaque chaude gardée numérique à partir de photographies de la structure du composite

À chaque pixel de l'image, on attribue les propriétés thermiques du constituant correspondant (mesure MP + ρC connu)

Coupe transversale

$$\lambda_{\text{calc}} = 0,56 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Flux calculés

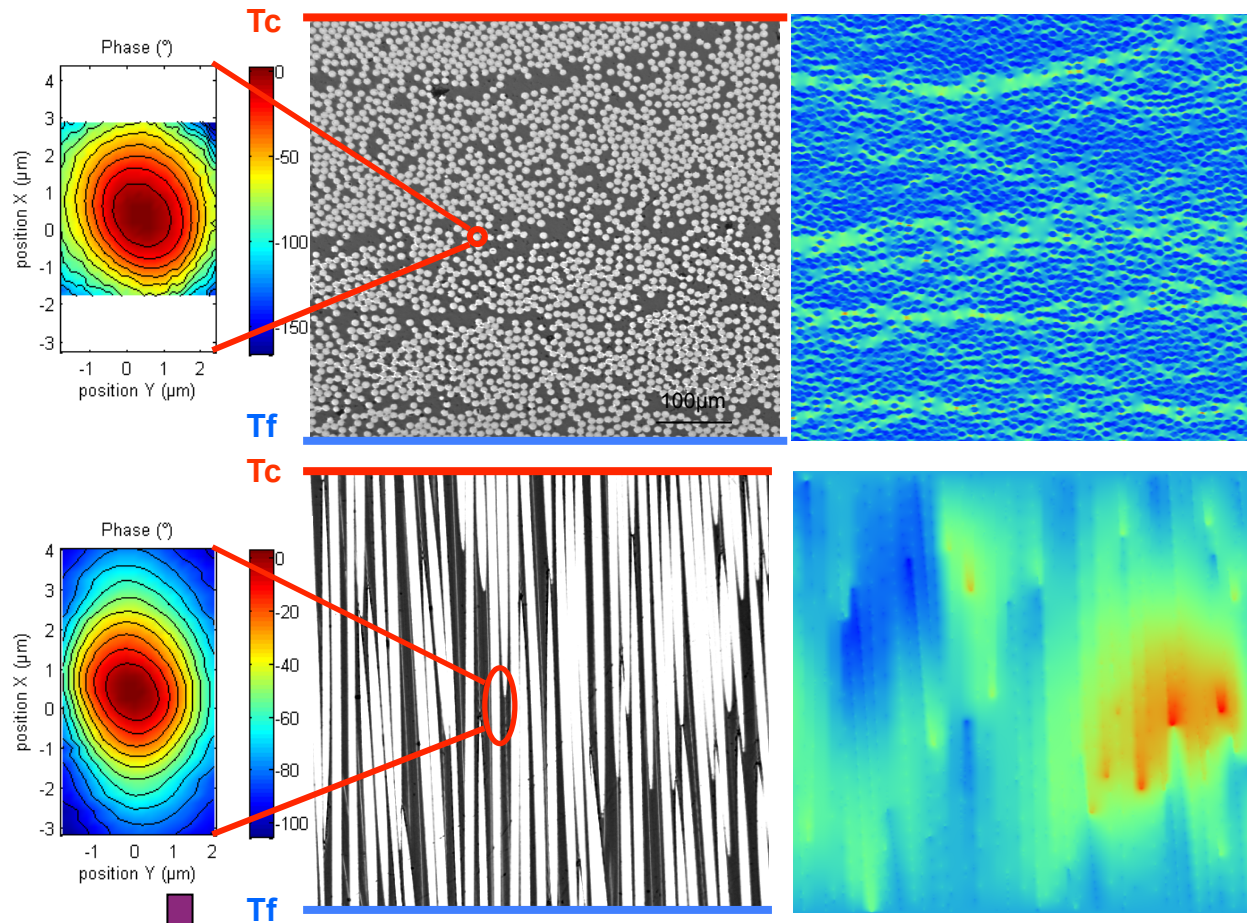
Coupe longitudinale

$$\lambda_{\text{calc}} = 4,05 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Mesures expérimentales (MIR et flash+ ρC_p)

$$\lambda_T = 0,59 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

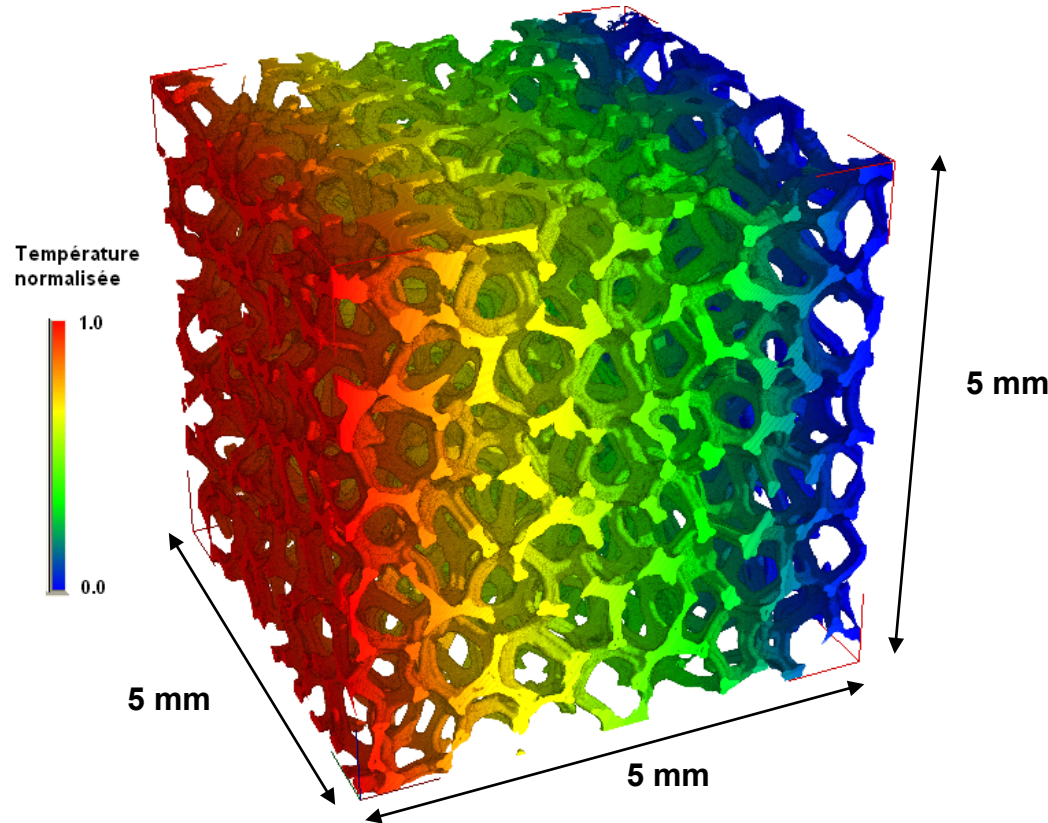
$$\lambda_L = 4,20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$



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

Tomographies X d'une mousse de carbone

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



Conductivité thermique

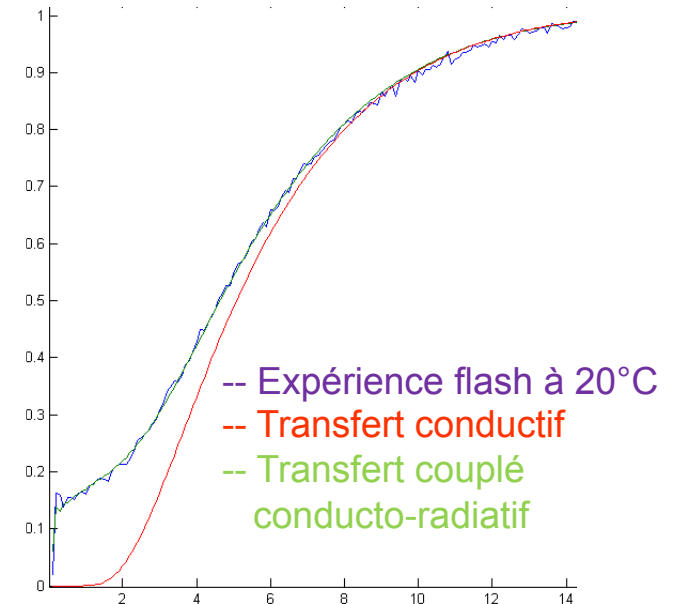
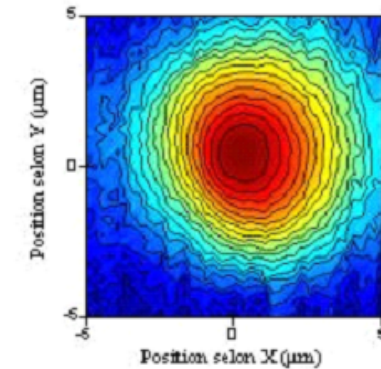
$$\lambda_{\text{calc}} = 0,063 \pm 0,005 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

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

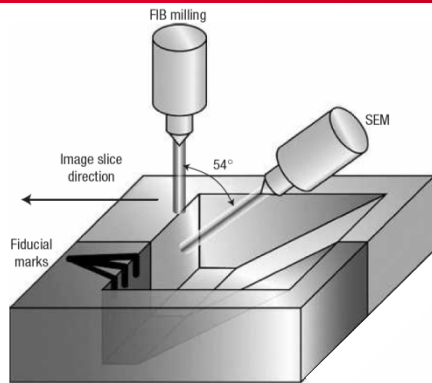
Mesure des propriétés thermiques

1- locales (squelette) par photothermie

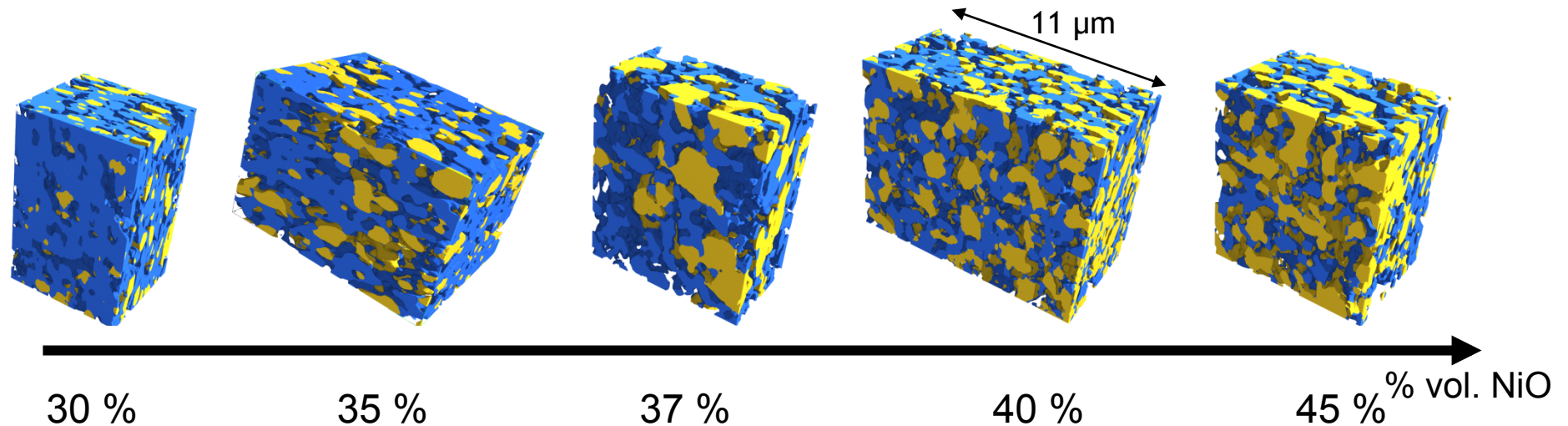
2- effectives (matériau constitué) par flash



Étude de cermets 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)

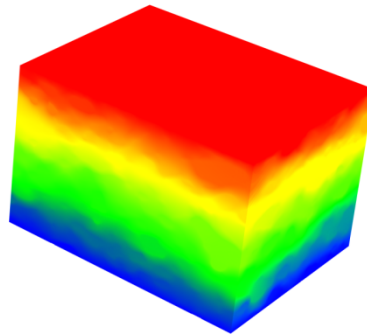
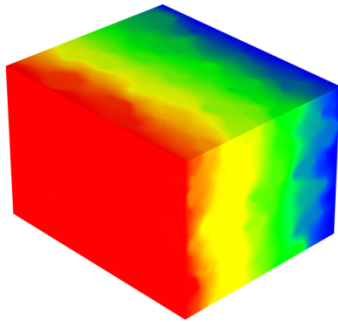
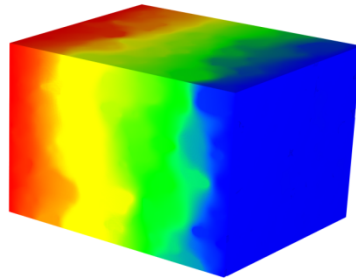
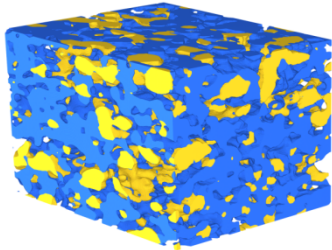


Etablir des corrélations quantitatives microstructures-performances

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

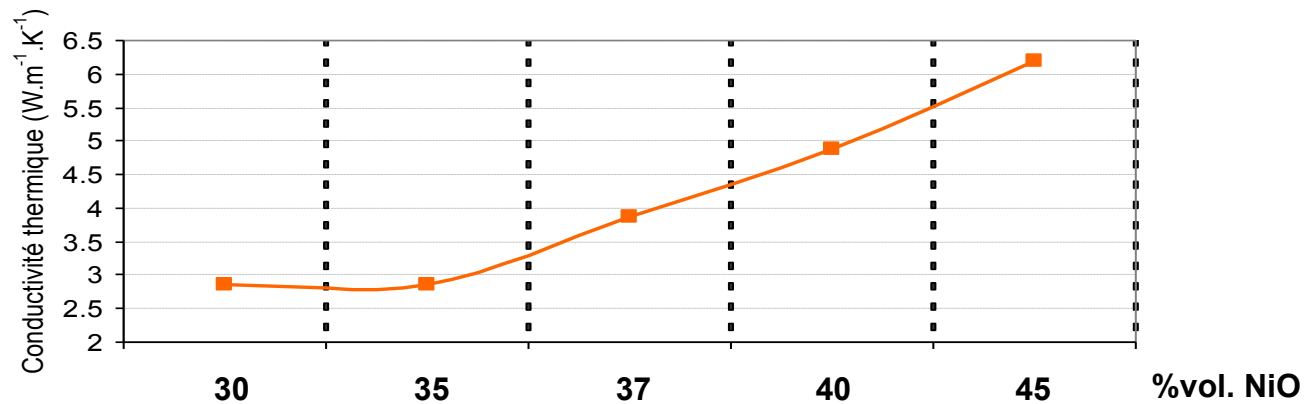
N. Vivet et al., *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 23, 1 December 2011, Pages 9989-9997

Tenseur de conductivité d'une anode SOFC

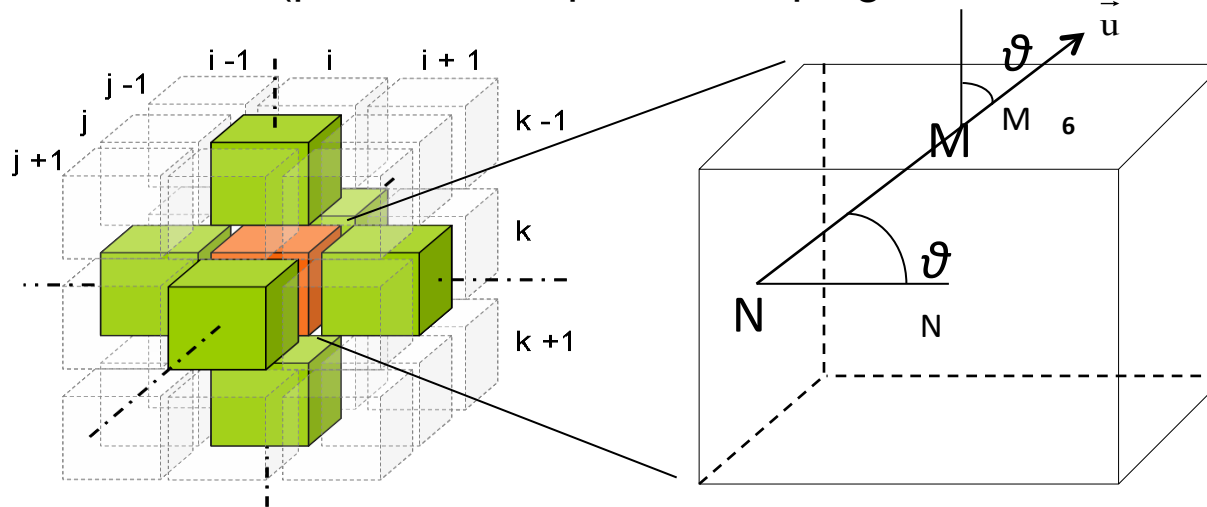


Champs de température obtenus dans une électrode (35% NiO) par la méthode de plaque chaude gardée numérique appliquée suivant les 3 axes et permettant de déterminer le tenseur de conductivité thermique

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



Réalisation d'un modèle 3D de simulation d'expériences thermiques à partir d'une microstructure voxelisée (prise en compte du couplage conducto-radiatif)

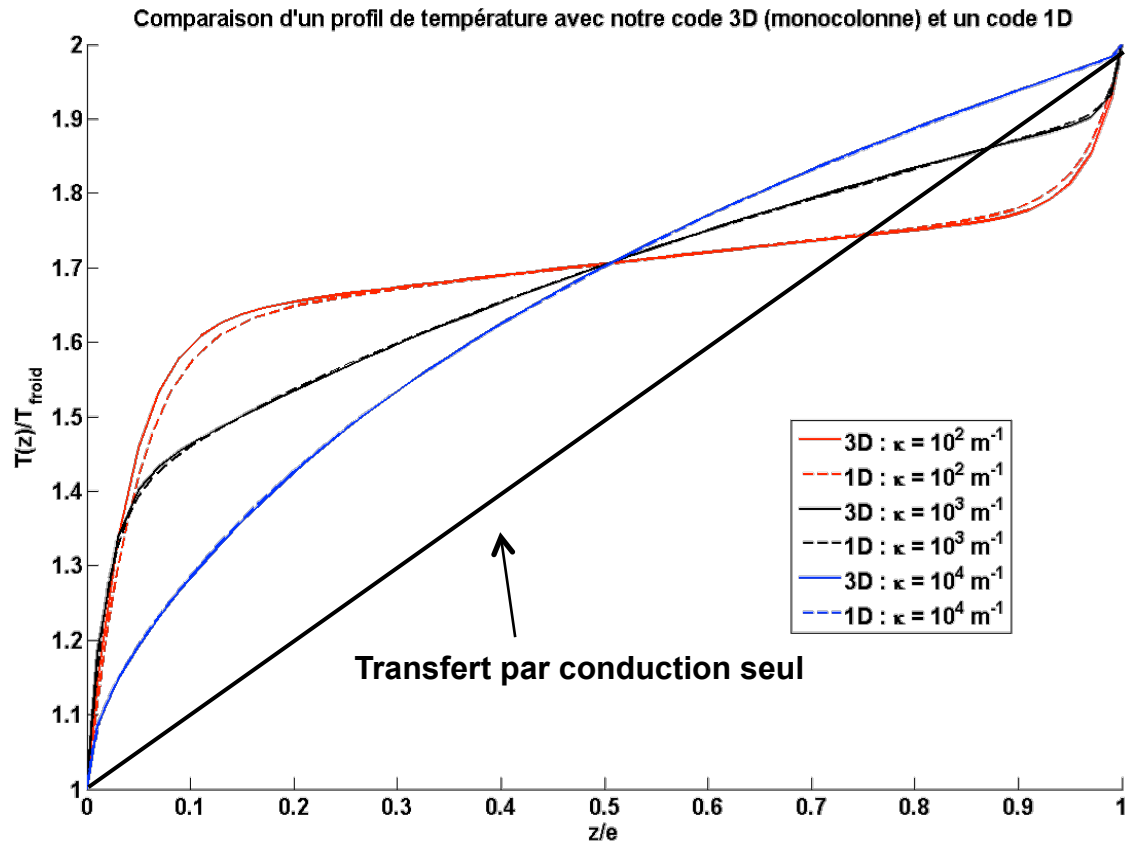


Principe: déterminer la température d'un voxel (supposé homogène à température uniforme) à partir des grandeurs associées aux voxels voisins (T et luminances), puis d'étendre cette résolution à l'ensemble des voxels

Hypothèses:

- voxels homogènes (pas de diffusion => ETR simplifiée et diffusion restituée par l'hétérogénéité de la structure)
- du milieu gris (grandeurs moyennées en longueur d'onde)
- de luminances isotropes par demi-espace

Validation du code 3D conducto-radiatif



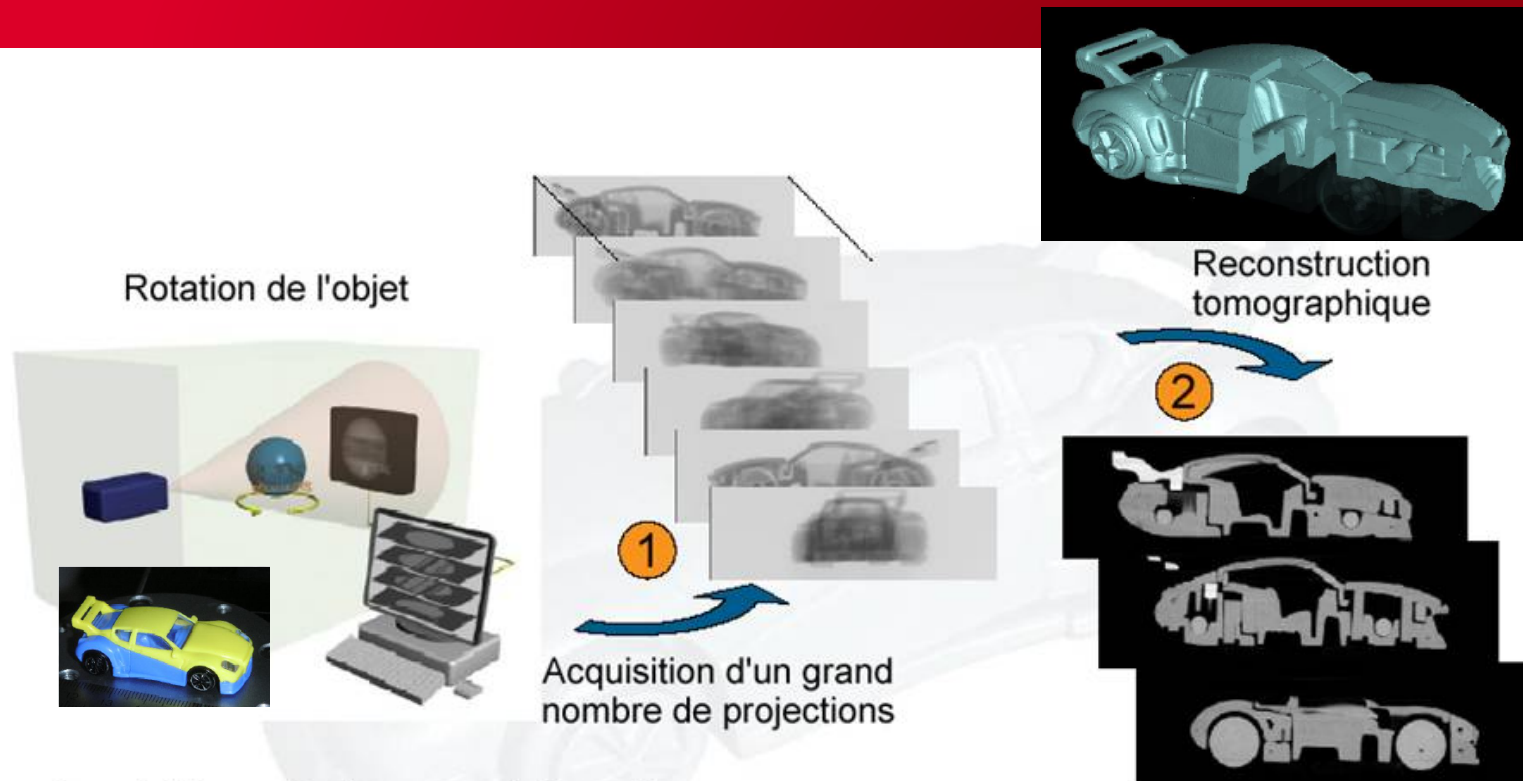
Comparaison inter-codes
d'une expérience de
plaque chaude gardée

code 1D couplé conducto-
radiatif (Méthode OD)

Cas d'un milieu semi-
transparent homogène
inséré entre deux plaques
infinies d'émissivités
données

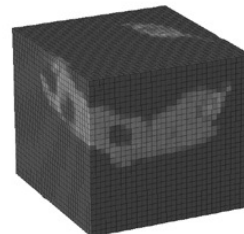
Prochaine étape: simulation de thermogrammes obtenus à 1000°C sur un milieu semi-transparent poreux (verre à bulles) sur super-calculateur

Merci de votre attention

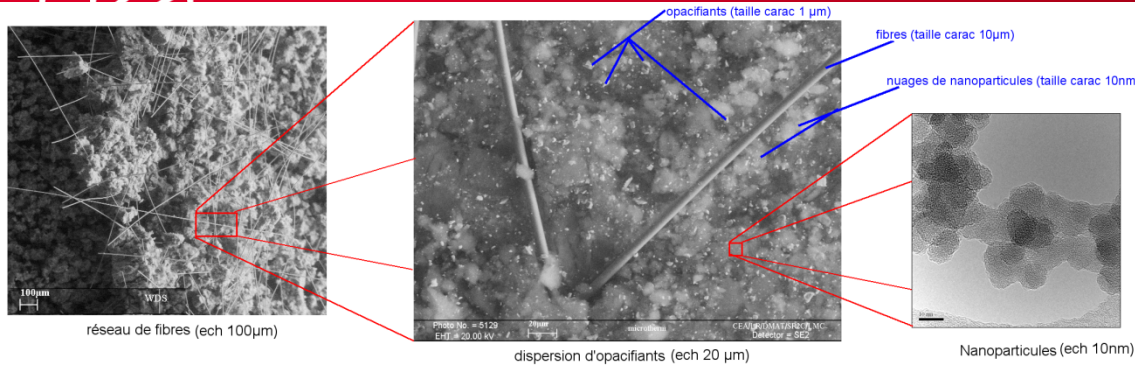


- Acquisition : plusieurs centaines de radios autour de la pièce (en réalité : le plus souvent, c'est la pièce qui tourne, contrairement au scanner médical)

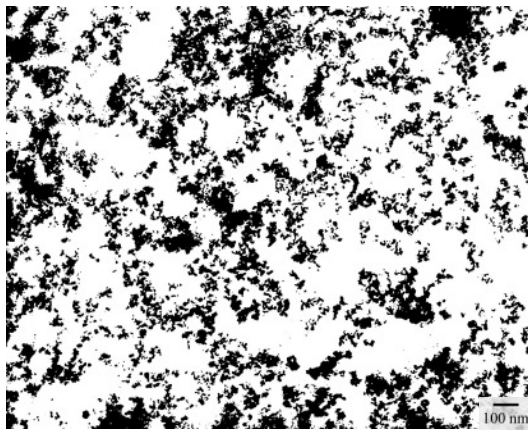
- Puis : reconstruction tomographique de la pièce en 3D (calcul informatique), sous la forme d'un grand nombre de coupes au travers de l'image



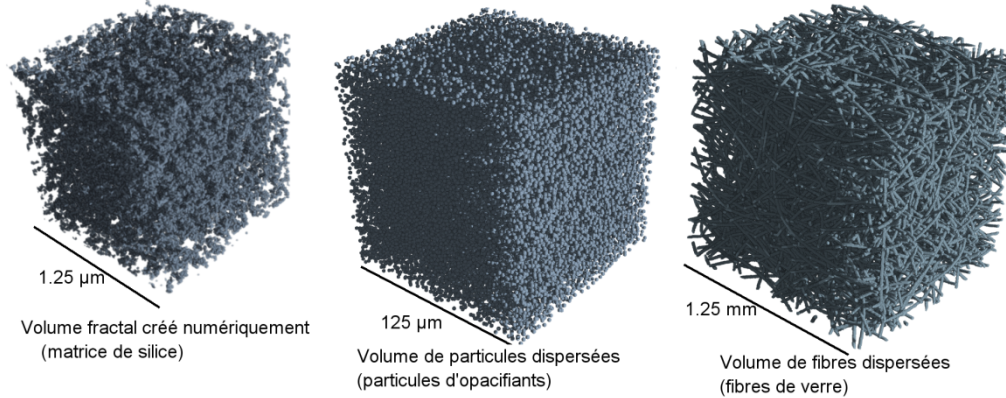
Matériaux isolant nanoporeux: structure créée par GENEMAT3D



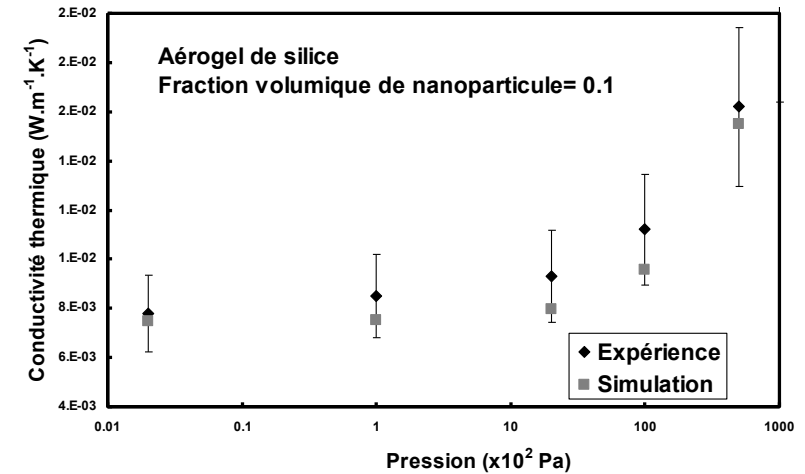
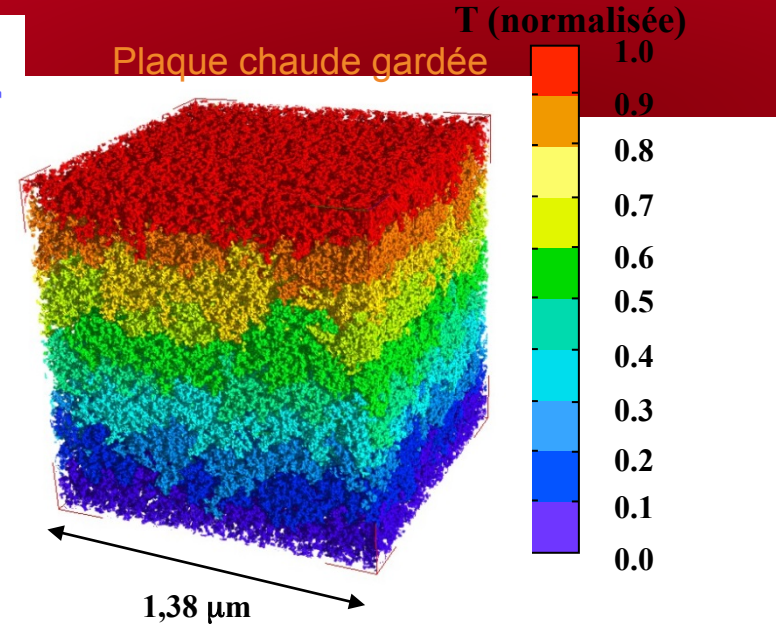
Observation MET



Structure 3D fractale

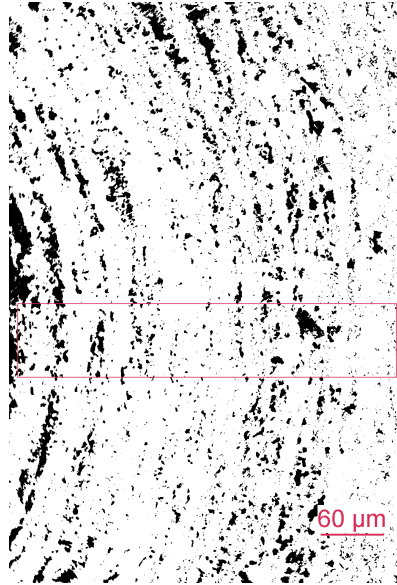


3 changements d'échelle

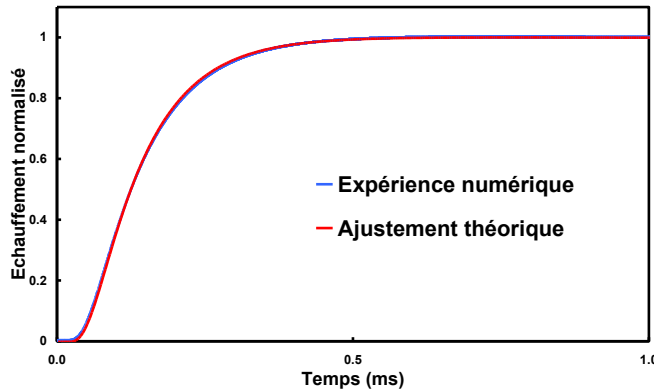
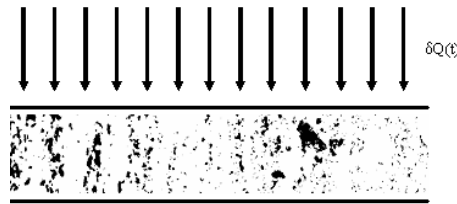


NB: Mesures expérimentales : méthode Flash + ρC_p

À chaque pixel de l'image, on attribue les propriétés thermiques du constituant correspondant

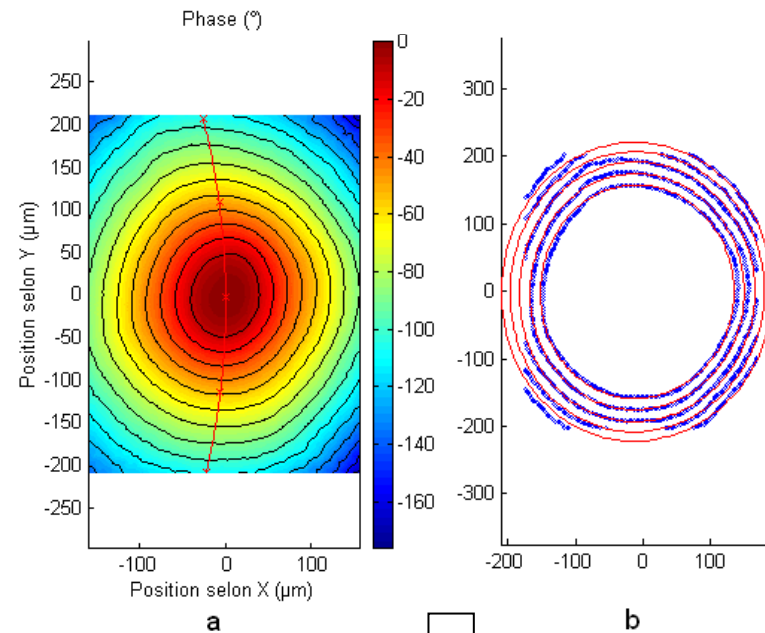
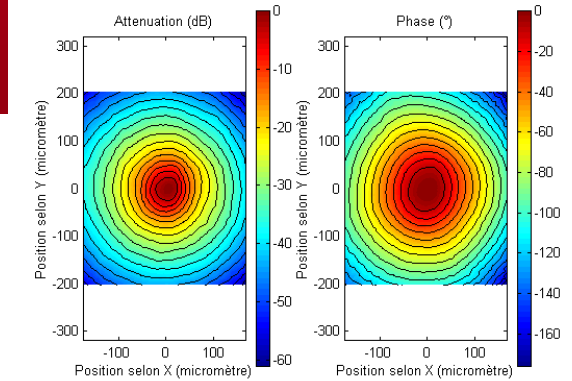


Flash numérique



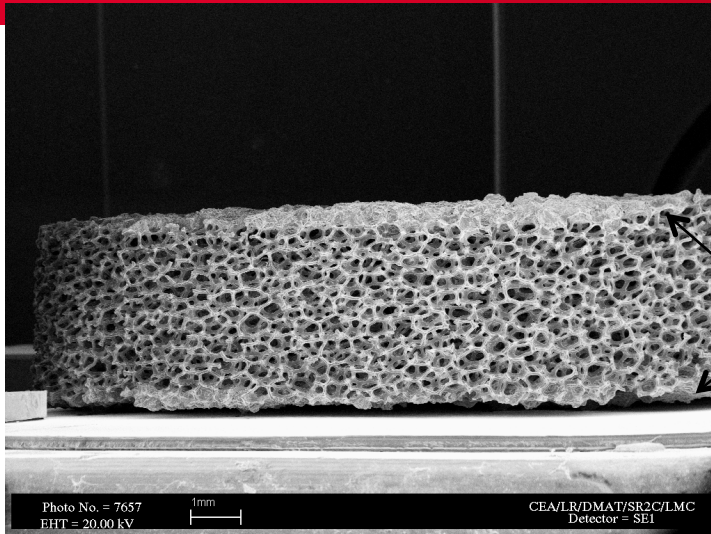
Diffusivité circonférentielle : $4,45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Diffusivité radiale : $4,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Mesure par μIR



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



Couches de colle

Mousse de Carbone

