

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE : Science - Technologie - Santé

Faculté des Sciences

Année : 2005

Thèse N°61-2005

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présenté et soutenu par

Benoît NAITALI

Le 24 novembre 2005.

Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective.

Thèse dirigée par :

Hervé VESTEGHEM (Directeur)

Joseph ABSI

David Stanley SMITH

Jury :

Jean Marc HEINTZ

ICMCB (Bordeaux)

Rapporteur

Rémy MEVREL

ONERA (Châtillon)

Rapporteur

Hervé VESTEGHEM

GEMH – ENSCI (Limoges)

Examineur

Jean-Pierre BONNET

GEMH – ENSCI (Limoges)

Président

Joseph ABSI

GEMH – ENSCI (Limoges)

Examineur

David Stanley SMITH

GEMH – ENSCI (Limoges)

Examineur

A Toati,

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle à Limoges.

Au cours de ces travaux, j'ai été encadré par M. Hervé VESTEGHEM (Directeur de thèse), M. David Stanley Smith et M. Joseph ABSI. Je tiens à les remercier pour leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs conseils.

Je remercie M. Jean-Pierre BONNET (directeur du laboratoire) qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Jean Marc HEINTZ (Professeur à l'ICMCB Bordeaux) et M. Rémy MEVREL (Dr ès-sciences à ONERA) pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions constructives dont ils ont bien voulu me faire profiter.

Je m'adresse également à M. Krzysztof HABERKO (Professeur à l'Université des mines de Cracovie) que je remercie pour sa collaboration.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'ENSCI pour son aide technique ainsi que tous mes collègues doctorants qui ont partagé ces trois années.

Table des matières

INTRODUCTION **5**

CHAPITRE I : LE TRANSFERT DE LA CHALEUR DANS LES MATERIAUX POREUX **7**

I. INTRODUCTION	7
II. PROPAGATION DE LA CHALEUR PAR LES PHONONS DANS LES CERAMIQUES	8
A. LES VIBRATIONS DU RESEAU ET LA NOTION DE PHONON	8
B. CONTRIBUTION DES PHONONS A LA CHALEUR SPECIFIQUE	10
C. EXPRESSION THEORIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	12
D. LA DIFFUSION DES PHONONS DANS LES MATERIAUX	14
III. INFLUENCE DE LA POROSITE SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	17
IV. PROPAGATION DE LA CHALEUR PAR RAYONNEMENT DANS LES MATERIAUX POREUX	21
A. EFFET DU RAYONNEMENT DANS LE SOLIDE	21
B. EFFET DU RAYONNEMENT DANS LES PORES	22
V. CONCLUSION	23

CHAPITRE II : OUTILS DE PREDICTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE **26**

I. INTRODUCTION	26
II. MODELES ANALYTIQUES	26
A. MODELES AVEC HYPOTHESE D'UN FLUX DE CHALEUR UNIDIMENSIONNEL	27
B. MODELES INCLUSIONNAIRES	29
C. THEORIE DE LA PERCOLATION DU MILIEU EFFECTIF	32
D. MODELE DE LOEB	34
III. PREDICTION PAR SIMULATION NUMERIQUE	35
A. METHODE DE DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE	36
B. PRESENTATION DES MODELES	41

C. EXEMPLE D’EVALUATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE (MODELES ALEATOIRES)	46
IV. CONCLUSION	49

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE **52**

I. INTRODUCTION	52
II. LES MATERIAUX CERAMIQUES POREUX	53
A. GENERALITES	53
B. METHODES D’ELABORATION	55
III. ELABORATION DE MATERIAUX A STRUCTURE POREUSE NON ORGANISEE	56
A. ELABORATION ET CARACTERISATION DE MATERIAUX POREUX EN ZIRCON STABILISEE	56
B. ELABORATION ET CARACTERISATION D’ALUMINE POREUSE	60
IV. ZIRCON MONOCLINIQUE CELLULAIRE	63
A. METHODE D’ELABORATION	63
B. ELABORATION	70
C. CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE	71
V. MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE (METHODE FLASH LASER)	73
A. LE LASER	73
B. DISPOSITIFS DE DETECTION DE L’EVOLUTION DE LA TEMPERATURE	74
C. METHODES D’ANALYSE DES THERMOGRAMMES	76
D. PREPARATION DES ECHANTILLONS	79
VI. CONCLUSION	80

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA STRUCTURE POREUSE SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE **83**

I. INTRODUCTION	83
II. ECHANTILLONS DE ZIRCON STABILISEE, STRUCTURE POREUSE NON ORGANISEE	84
A. CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA MATRICE SOLIDE	84
B. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES ECHANTILLONS POREUX	85
C. CONCLUSION SUR LES ECHANTILLONS DE ZIRCON STABILISEE	94

III. ECHANTILLONS D'ALUMINE	96
A. CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA MATRICE SOLIDE	96
B. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MATERIAUX POREUX	96
C. CONCLUSION SUR LES ECHANTILLONS D'ALUMINE	100
IV. ECHANTILLONS CELLULAIRES DE ZIRCON	101
A. CONDUCTIVITE THERMIQUE DE LA MATRICE SOLIDE	101
B. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MATERIAUX POREUX	101
C. CONCLUSIONS SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MATERIAUX CELLULAIRES	104
V. CONCLUSIONS	105

CHAPITRE V : ROLE DES TRANSFERTS RADIATIFS SUR LA CONDUCTIVITE

THERMIQUE DES MATERIAUX POREUX **108**

I. INTRODUCTION	108
II. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PORES	108
A. CAS DES PORES FERMES NON CONNECTES	108
B. CAS DES PORES FERMES CONNECTES	112
III. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DES EFFETS RADIATIFS DANS LES PORES	114
A. ECHANTILLON D'ALUMINE	115
B. ECHANTILLON DE ZIRCON STABILISEE	117
IV. CONCLUSION	119

CONCLUSION **122**

INTRODUCTION

Le développement des matériaux poreux nécessite une connaissance approfondie de leurs propriétés physiques. Lorsqu'ils sont utilisés comme isolant thermique, la propriété qui gouverne leur pouvoir d'isolation est la conductivité thermique. Cette propriété s'étend sur plusieurs ordres de grandeur, de quelques dixièmes de $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les polymères, à quelques centaines de $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les métaux. La présence de pores dans les matériaux contribue à diminuer la conductivité thermique augmentant ainsi ses facultés d'isolation.

L'isolation thermique représente un enjeu considérable pour l'économie d'énergie. Si la fabrication d'un kilogramme de porcelaine nécessite en théorie 500 kJ, l'énergie réellement employée peut atteindre 30 000 kJ [Schulle]. L'isolation thermique permet aussi de protéger des températures excessives des matériaux ou des équipements.

Les matériaux céramiques poreux sont utilisés comme isolant thermique dans de nombreux domaines. Les briques réfractaires sont l'une des plus anciennes applications des matériaux céramiques poreux. De par leur bonne résistance aux chocs thermiques et leur faible conductivité, elles sont utilisées dans l'industrie métallurgique et céramique. Des applications plus récentes et de technologies avancées font également intervenir des matériaux poreux. Citons par exemple les systèmes de protection thermique des navettes spatiales américaines qui sont constitués de tuiles en fibres de silice [Leiser].

Parmi les différents types de matériaux poreux, les isolants fibreux sont très largement employés dans l'industrie réfractaire. Récemment les nuisances sanitaires de ces matériaux ont été mises en avant par l'ECFIA (European Ceramic Fibre Industries Association) qui propose d'envisager des solutions de substitutions, ouvrant ainsi la voie à des champs de recherches sur les propriétés thermiques des isolants céramiques [ECFIA]. Une des difficultés majeures quant à l'utilisation de matériau poreux est la maîtrise des propriétés physiques et particulièrement dans l'application qui nous intéresse, la conductivité thermique.

On appelle conductivité thermique effective la conductivité du matériau poreux en supposant que celui-ci est homogène. Si la mesure expérimentale est bien évidemment le moyen le plus efficace d'accéder à la valeur de la conductivité thermique effective, les

prédictions par des modèles analytiques ou par éléments finis représentent un enjeu important pour la compréhension et la maîtrise des matériaux poreux. Il existe de nombreux modèles analytiques qui permettent de prédire la conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité et des conductivités des deux phases. Ces modèles sont cependant basés sur des simplifications géométriques qui sont souvent éloignées de la microstructure réelle du matériau. Collishaw et Rhee ont revu les principaux modèles analytiques utilisés pour prédire la conductivité thermique effective des matériaux poreux [Collishaw], [Rhee]. La modélisation par éléments finis est quant à elle de plus en plus utilisée en raison des progrès informatiques qui permettent de simuler le transfert de la chaleur dans des géométries complexes en deux et trois dimensions.

Cette étude se propose de déterminer l'influence de certains paramètres de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective des matériaux poreux. L'expression « structure poreuse » regroupe les notions de forme, de taille et d'organisation spatiale des pores. Nous avons choisi de travailler dans une gamme de porosité pour laquelle le choix d'un modèle analytique est particulièrement critique : 45%-75%. Dans cet objectif, trois axes de travail ont été établis : élaboration, caractérisation et modélisation. Nous avons élaboré plusieurs types de matériaux poreux aux microstructures différentes. Des échantillons de zircone présentant une structure cellulaire à l'échelle submicrométrique ont été préparés selon une méthode innovante basée sur un processus d'hétérocoagulation. Ces matériaux ont été caractérisés et la conductivité thermique a été déterminée via la mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash laser. La comparaison des résultats expérimentaux avec des prédictions par des modèles analytiques et par éléments finis nous permet d'évaluer l'influence des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique effective des matériaux poreux. Des modèles par éléments finis présentant une porosité aléatoire avec interpénétration des phases ont été développés pour tenir compte du phénomène de percolation qui intervient aux taux de porosité qui nous concernent.

Une dernière partie de cette étude est dédiée à l'évaluation de l'influence des transferts de chaleur radiatifs, intervenant entre les surfaces des pores, sur la conductivité thermique effective lorsque la température est supérieure à 500°C. Ce travail a été réalisé à travers des mesures expérimentales, des prédictions analytiques et par simulation numérique.

CHAPITRE I : LE TRANSFERT DE LA CHALEUR DANS LES MATERIAUX POREUX

I. INTRODUCTION

L'étude de la conductivité thermique de matériaux poreux nécessite de s'intéresser à la description microscopique des modes de transfert de chaleur dans les solides et dans les gaz. En effet la valeur de la conductivité, qui sera déterminée expérimentalement, caractérise de manière globale le matériau mais ne donne pas d'information sur le détail du transfert de chaleur. L'explication de cette propriété macroscopique exige la compréhension des phénomènes microscopiques associés.

Dans les solides le transfert de chaleur peut faire intervenir la conduction et le rayonnement. L'échange par conduction peut se diviser en deux contributions. Les électrons qui participent aux transferts de charge dans le solide contribuent au transport d'énergie thermique. A ce mouvement électronique il faut ajouter le transfert thermique lié aux vibrations des atomes. Ces mouvements vibratoires peuvent être décrits par des ondes élastiques auxquelles on associe des quasi-particules : les phonons. Le rayonnement qui ne nécessite aucun support matériel est quant à lui associé à des quasi-particules appelées des photons qui quantifient l'énergie électromagnétique. Le transport d'énergie thermique dans les solides est donc assuré par :

- Les électrons
- Les phonons
- Les photons

Dans le cas des matériaux céramiques à température ambiante les phonons participent essentiellement au transfert de chaleur. Les photons peuvent avoir une contribution non négligeable à température élevée. D'un point de vue théorique, nous détaillerons le transport d'énergie thermique par les phonons, l'effet de la porosité et la contribution éventuelle du

rayonnement sur la conductivité thermique des matériaux poreux. Enfin nous présenterons différents modèles analytiques visant à prédire la conductivité thermique effective de matériaux poreux.

II. PROPAGATION DE LA CHALEUR PAR LES PHONONS DANS LES CERAMIQUES

A. Les vibrations du réseau et la notion de phonon

Dans la matière cristallisée les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre. Les atomes étant liés entre eux, leurs vibrations sont couplées à celles de leurs voisins. Les vibrations du réseau peuvent être exprimées en résolvant les équations du mouvement pour des ondes élastiques. Les modes normaux sont caractérisés par leur pulsation ω et le vecteur d'onde \vec{k} qui indique la direction de propagation de l'onde. $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde.

La relation donnant ω en fonction de k s'appelle la relation de dispersion.

Dans la région des grandes longueurs d'onde ($a \ll \lambda$, avec a la distance interatomique) le milieu est considéré comme un continuum. Les oscillations du réseau sont assimilées à des ondes acoustiques, une relation linéaire lie ω à k : $\omega = v_{\text{son}} k$, où v_{son} est la vitesse du son dans le cristal. Cette approximation n'est plus valable lorsque la longueur d'onde diminue.

Dans le cas d'une structure à un atome par maille avec une force de rappel harmonique la Figure I-1 représente les courbes de dispersion pour les valeurs de k comprises entre $-\pi/a$ et π/a . En effet la relation de dispersion n'a de signification physique que dans cette zone appelée première zone de Brillouin.

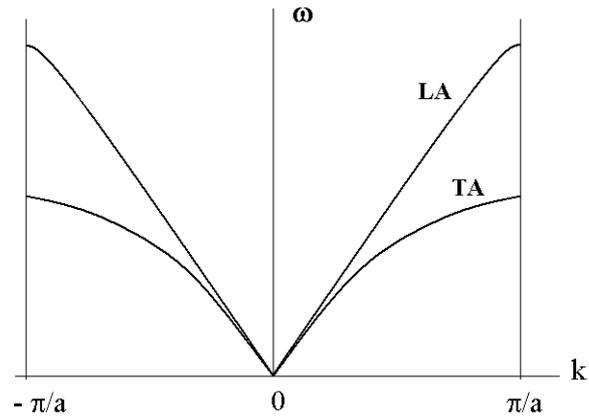


Figure I-1. Pulsation en fonction du vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin pour un réseau à un atome par maille. LA : mode longitudinal acoustique, TA : mode transversal acoustique.

Pour un réseau contenant deux atomes de masses différentes par maille, on compte trois modes indépendants dont un longitudinal et deux transverses. Pour chacun des modes sont associés deux courbes appelées branches, la branche des phonons optiques aux hautes fréquences et la branche des phonons acoustiques aux basses fréquences. La Figure I-2 représente les courbes de dispersion dans un réseau cristallin à deux atomes de masses différentes par maille.

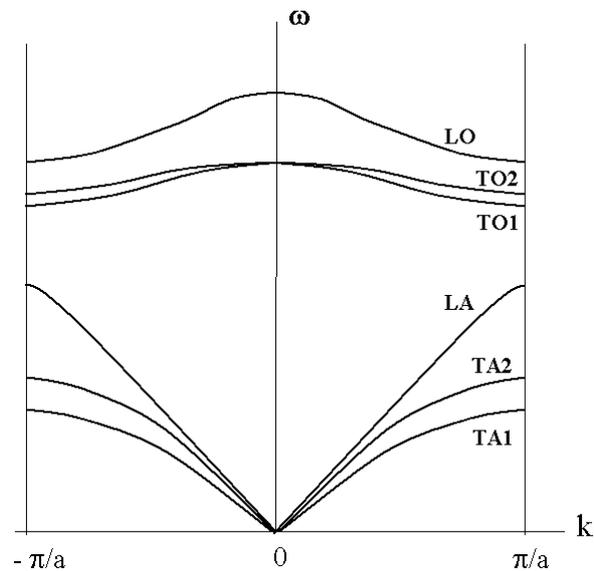


Figure I-2. Courbes de dispersion dans un réseau comprenant deux atomes de masses différentes par maille.

Dans le cas général d'un cristal constitué de p atomes par maille, on comptera 3 branches acoustiques et $3(p-1)$ branches optiques [Kittel].

Par analogie aux photons quantifiant l'énergie d'une onde électromagnétique les phonons quantifient l'énergie des vibrations élastiques du réseau cristallin. Les valeurs d'énergie permises sont données par l'équation suivante :

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Equ. I-1}$$

avec $\hbar = h/2\pi$ où h est la constante de Planck et n un nombre entier positif.

La théorie de vibration du réseau cristallin trouve son application dans le calcul de la chaleur spécifique. La caractérisation expérimentale de la conductivité thermique, qui sera développée dans le Chapitre III et largement utilisée par la suite, requiert la valeur de la chaleur spécifique du matériau.

B. Contribution des phonons à la chaleur spécifique

La capacité calorifique à volume constant est définie par :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{Equ. I-2}$$

où U est l'énergie interne du réseau, et T la température.

Dans un solide l'énergie interne est exprimée essentiellement sous deux formes : l'énergie thermique du réseau cristallin qui est due aux vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre et l'énergie cinétique des électrons. Dans le cas des matériaux céramiques nous ne considérons que la contribution des phonons.

L'énergie interne du cristal est alors donnée par l'équation :

$$U = \int d\omega D(\omega) N(\omega) \hbar\omega \quad \text{Equ. I-3}$$

où $D(\omega)$ représente la densité d'états vibrationnels à la pulsation ω et $N(\omega)$ la population de phonons qui occupe le mode ω .

Les phonons obéissent à la statistique de Bose-Einstein et leur population, à l'équilibre thermique, est donnée par la formule de Planck,

$$N(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad \text{Equ. I-4}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Dans l'approximation de Debye, le cristal est un milieu continu, la vitesse des ondes élastiques dans le cristal est indépendante de la fréquence ($\omega = v_{\text{son}} k$). La densité des états vibrationnels peut alors être calculée. Dans le cas d'un cristal monoatomique, cubique, de dimension L avec des conditions aux limites périodiques et dans l'hypothèse où les trois modes (1 longitudinal et 2 transverses) sont décrits par la même relation de Debye, l'énergie interne devient :

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \frac{1}{2\pi^2} \frac{\omega^2 L^3}{v_{\text{son}}} d\omega \quad \text{Equ. I-5}$$

où ω_D est la pulsation limite de Debye, au-delà de laquelle les modes de vibration ne sont pas occupés.

Soit $x = \hbar \omega / (k_B T)$ et θ_D la température de Debye définie par :

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \frac{\hbar v_{\text{son}}}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{L^3} \right)^{1/3} \quad \text{Equ. I-6}$$

où N est le nombre de mailles dans le cristal cubique et monoatomique.

Finalement la capacité calorifique s'écrit :

$$C_V = 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad \text{Equ. I-7}$$

Cette dernière relation montre que la capacité calorifique varie avec la température, Figure I-3. Il sera donc indispensable d'en tenir compte lors des caractérisations expérimentales de la conductivité thermique.

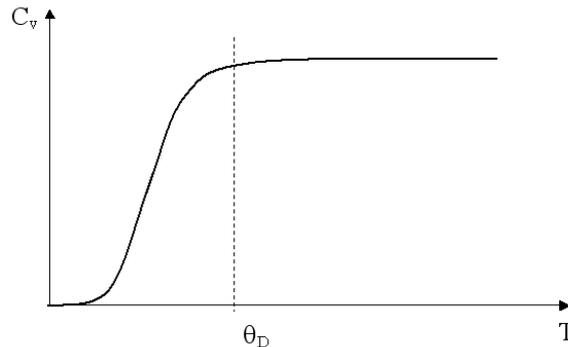


Figure I-3. *Variation de la capacité calorifique en fonction de la température.*

C. Expression théorique de la conductivité thermique

Fourier définit en 1822 la conductivité thermique par une loi empirique :

$$Q_x = - \lambda A \frac{dT}{dx} \quad \text{Equ. I-8}$$

Où A est la section droite perpendiculaire au flux de chaleur. Q_x est le flux de chaleur dans la direction x. λ est la conductivité thermique dans la direction x. Si le matériau n'est pas isotrope, λ dépend de la direction du flux thermique.

Dans un matériau non métallique, le flux de chaleur dans la direction x est la somme des énergies transportées par chaque mode de vibration.

$$q = \sum_{k,j} N_j(k) \hbar \omega_j(k) (v_j(k))_x \quad \text{Equ. I-9}$$

Où $q = Q/A$ est la densité de flux de chaleur, $N_j(k)$ est la population de phonons à l'état j et $v_j(k)_x$ est la vitesse de groupe dans la direction x.

La conductivité thermique est alors donnée par l'expression suivante [Cochran], [Stiddard].

$$\lambda = \frac{1}{3} \sum_{k,j} \tau_j(k) v_j^2(k) C_j(k) \quad \text{Equ. I-10}$$

Où τ_j est le temps de relaxation qui traduit le retour de $N(k)$ à sa position d'équilibre selon une loi exponentielle. $C_j(k)$ correspond à la contribution à la chaleur spécifique volumique du mode ω_j .

En considérant la vitesse de groupe et le temps de relaxation indépendant de ω alors l'équation précédente se simplifie et s'écrit :

$$\lambda = \frac{1}{3} \tau v^2 C \quad \text{Equ. I-11}$$

$$\text{avec } C = \sum_{k,j} C_j(k).$$

On note \bar{l} le libre parcours moyen des phonons, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un phonon entre deux collisions successives. On a alors :

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{l} v C \quad \text{Equ. I-12}$$

Cette même équation exprime la conductivité thermique d'un gaz parfait à partir de la théorie cinétique des gaz.

Une équation plus générale de la conductivité thermique d'un solide est obtenue sans faire d'hypothèse sur la vitesse de groupe et le temps de relaxation.

$$\lambda = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_D} c(\omega) v(\omega) \bar{l}(\omega) d\omega \quad \text{Equ. I-13}$$

$c(\omega)d\omega$ représente la contribution à la capacité calorifique des modes de vibrations dont la fréquence est comprise entre ω et $\omega + d\omega$. $v(\omega)$ est la vitesse du son. $\bar{l}(\omega)$ est le libre parcours moyen des phonons. ω_D est la fréquence de Debye.

Le libre parcours moyen des phonons, qui peut varier sur plusieurs ordres de grandeur suivant la nature du matériau et la température (0,5 nm à 1 mm), influence fortement la

conductivité thermique. Nous allons donc détailler les processus de diffusion des phonons qui contrôlent directement le libre parcours moyen.

D. La diffusion des phonons dans les matériaux

1) Interaction phonon-phonon

On peut modéliser le cristal comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques qui vibrent en phase. Avec ce modèle on ne peut pas expliquer le phénomène de conductivité thermique. Pour ce faire il faut tenir compte du terme d'anharmonicité due aux interactions entre phonons.

Lorsque deux phonons se rencontrent ils peuvent être soumis à deux types de collisions représentées sur la Figure I-4.

Les processus dits normaux, avec conservation de l'impulsion et de l'énergie sont caractérisés par les équations Equ. I-14 et Equ. I-15. Les phonons se propagent dans le réseau mais ne peuvent pas établir localement un équilibre thermique.

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 \quad \text{Equ. I-14}$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad \text{Equ. I-15}$$

Les indices 1 et 2 sont attribués aux phonons incidents et l'indice 3 au phonon résultant de la collision.

Les processus dits « Umklapp » ou phonons rétrodiffusés sont caractérisés par les équations Equ. I-16 et Equ. I-17.

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{G} \quad \text{Equ. I-16}$$

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad \text{Equ. I-17}$$

$|\vec{G}| = \pm 2\pi/a$ est le vecteur réciproque.

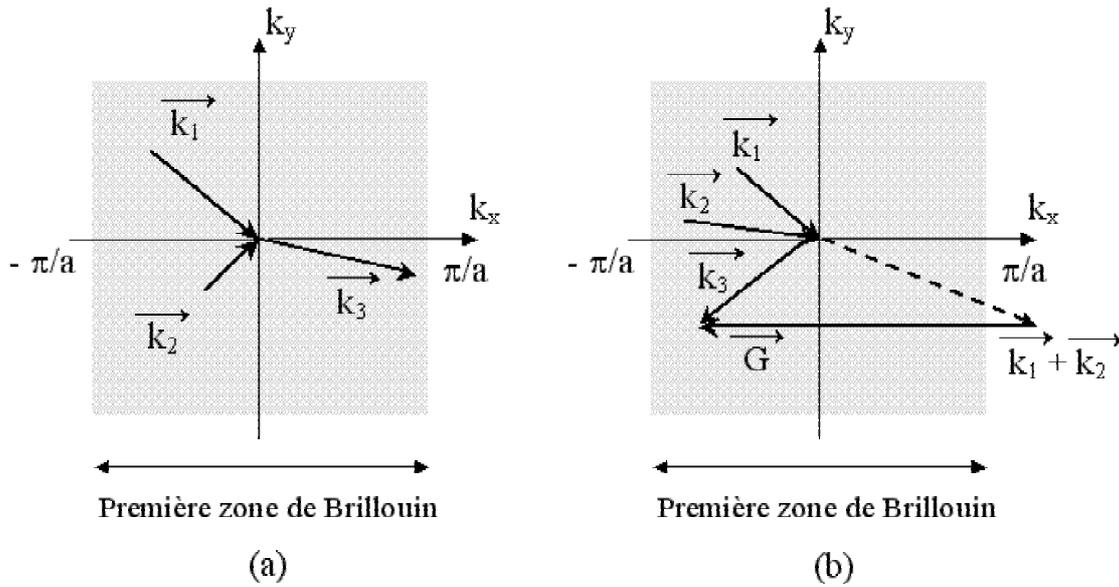


Figure I-4. Mécanismes de collision entre phonons dans un réseau carré en deux dimensions.
(a) processus normal, (b) processus Umklapp.

Aux basses températures les vibrations du réseau sont faibles, les processus umklapp ont peu de chances de se produire. Le libre parcours moyen des phonons est limité par les dimensions du cristal. La conductivité thermique varie comme la chaleur spécifique en T^3 . Aux hautes températures on considère que seuls les processus umklapp contribuent à la résistance thermique, la chaleur spécifique est constante et par conséquent, la conductivité thermique varie comme le libre parcours moyen en $1/T$. La Figure I-5 montre la variation de la conductivité thermique liée aux phonons en fonction de la température.

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins. Il faut donc tenir compte de la complexité du matériau pour discuter de sa conductivité thermique. En effet les impuretés, les joints de grains, la porosité font diminuer la conductivité thermique globale des matériaux.

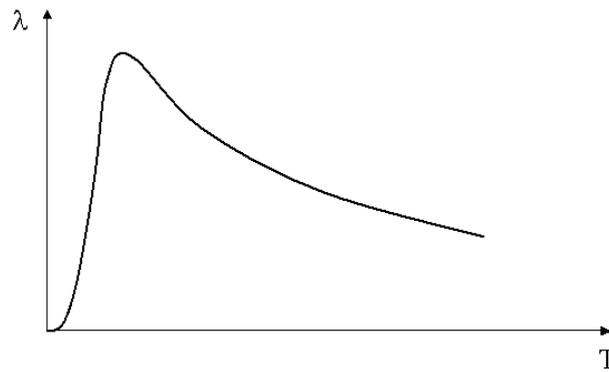


Figure I-5. *Conductivité thermique liée aux phonons en fonction de la température.*

2) Influence des impuretés et des joints de grains

Dans un matériau réel la température du pic de conductivité (Figure I-5) est inférieure à celle du cristal idéal correspondant. Cela s'explique par la diffusion des phonons, par les impuretés, les défauts (lacunes, atomes en position interstitielles), les dislocations, les joints de grains.

Plusieurs approches tentent d'expliquer d'un point de vue microscopique le rôle des joints de grains. Nous n'évoquerons que la théorie de Klemens qui s'applique dans la gamme de température qui nous intéresse (>300 K) [Klemens]. Le joint de grains est considéré comme un plan de dislocations. Les vibrations du réseau sont diffusées par les joints de grains, le libre parcours moyen s'en trouve réduit et il en est alors de même de la conductivité thermique.

Une autre approche, macroscopique, permet de quantifier l'effet des joints de grains sur la conductivité thermique. Nan et Birringer [Nan] considèrent que la conductivité thermique n'est affectée qu'au voisinage des joints de grains (Figure I-6.a) dont l'épaisseur est inférieure au nanomètre. La discontinuité du réseau au niveau des joints (Figure I-6.b) apparaît comme une résistance en série avec celle des grains, ce qui correspond au cas idéal présenté Figure I-6.c où on suppose que le matériau est soumis à une différence de température à ces extrémités.

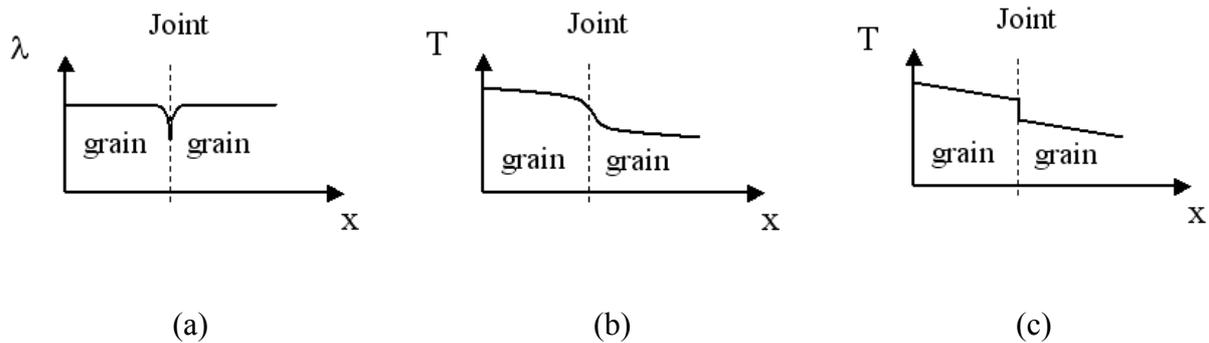


Figure I-6. (a) Influence du joint de grains sur la conductivité thermique. (b) Perturbation du profil de température au joint de grains. (c) Modélisation du joint de grains par le modèle série.

La conductivité thermique d'une céramique polycristalline est alors calculée par l'équation :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{poly}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{mono}}} + nR_{\text{int}}^* \quad \text{Equ. I-18}$$

où λ_{mono} est la conductivité du monocristal, λ_{poly} celle du matériau polycristallin, R_{int}^* est la résistance thermique de contact opposée par le joint de grains et n est le nombre d'interfaces par unité de longueur. Le Tableau 1 regroupe quelques valeurs de résistance thermique de joints de grains.

Matériau	R_{int}^* ($\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$)	Référence
Alumine	$1-2 \cdot 10^{-8}$	[Smith]
Oxyde d'étain	$1,2 \cdot 10^{-8}$	[Grandjean]
Zircone stabilisée	$0,5 \cdot 10^{-8}$	[Yang]

Tableau 1. Résistance thermique de contact des joints de grains pour des matériaux céramiques.

Dans le cadre de cette étude sur les matériaux poreux, l'effet de la résistance thermique des joints de grains sera pris en compte par une modulation de la valeur de la conductivité thermique du solide suivant l'approche macroscopique de Nan et Birringer.

III. INFLUENCE DE LA POROSITE SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

D'une manière générale la présence de pores dans un matériaux entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Les matériaux poreux sont considérés comme

biphasés, constitués du solide et du gaz présent dans les pores. Dans la gamme de taille de pores qui nous concerne ($< 100 \mu\text{m}$) la convection est négligeable. La convection devient importante lorsque le nombre de Grashof, traduisant le rapport de la force dirigeant la convection sur la force de viscosité s'y opposant, est supérieur à 1000 [Holman].

$$G_r = \frac{g \beta \Delta T l^3 \rho^2}{\mu^2} \quad \text{Equ. I-19}$$

g est l'accélération de la pesanteur, β le coefficient d'expansion volumique du gaz, ΔT la différence de température à travers le pore de dimension l . ρ et μ sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du gaz. Dans le cas où les pores contiennent de l'air à la pression atmosphérique et pour $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, alors la convection devient non négligeable pour des tailles de pores supérieures à 10 mm.

Nous nous intéresserons donc aux transferts de chaleur dans les pores par conduction et plus tard par radiation. La conductivité effective d'un matériau poreux peut être évaluée dans des configurations particulières à l'aide de modèles analytiques. Pour cela il est nécessaire d'avoir une valeur représentant la conductivité thermique du gaz.

La conductivité thermique d'un gaz parfait obtenue à partir de la théorie cinétique des gaz est donnée par l'équation Equ. I-12.

C_v , v et \bar{l} varient avec la pression (P) et la température (T) suivant les équations suivantes :

$$C_v = A \left(\frac{P}{T} \right) \quad \text{Equ. I-20}$$

$$v = B T^{1/2} \quad \text{Equ. I-21}$$

$$\bar{l} = D \left(\frac{T}{P} \right) \quad \text{Equ. I-22}$$

Où A , B et D dépendent de la nature du gaz.

L'équation Equ. I-22 est valable tant que le libre parcours moyen est déterminé par les collisions entre les molécules du gaz. Ainsi avec cette condition la conductivité thermique du gaz ne dépend que de sa nature et de la température. Elle varie en $T^{1/2}$.

Lorsque les pores sont de petite taille, le libre parcours moyen dépend des chocs que subissent les molécules sur les parois des pores. La dépendance du libre parcours moyen avec la pression n'est donc plus valable. La conductivité thermique du gaz dépend donc de la température et de la pression, c'est l'effet Knudsen. Dans le cas d'une lame de gaz d'épaisseur δ , la conductivité thermique λ_g du gaz peut être calculée en fonction de la pression P par l'équation :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{o,atm}}{1 + \chi \left(\frac{P_{atm}}{P} \right) K_n} \quad \text{Equ. I-23}$$

$\lambda_{o,atm}$ est la conductivité thermique du gaz à la pression atmosphérique déterminée lorsque le libre parcours moyen est fixé par les collisions entre les molécules. P_{atm} est la pression atmosphérique et χ est un coefficient qui dépend de la nature du gaz et de l'échange d'énergie avec les parois des pores. K_n est le nombre de Knudsen qui est le rapport du libre parcours moyen du gaz déterminé par l'équation Equ. I-22 sur l'épaisseur de la lame de gaz.

$$K_n = \frac{\bar{l}}{\delta} \quad \text{Equ. I-24}$$

La conductivité thermique du gaz est finalement déterminée en fonction de la pression, et de la température par l'équation Equ. I-25 [Litovsky].

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{o,atm}}{1 + C \left(\frac{T}{P \delta} \right)} \quad \text{Equ. I-25}$$

avec $C = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.m.K}^{-1}$ pour l'air.

Dans le cas d'un pore sphérique, à la pression atmosphérique, la conductivité thermique du gaz est liée à sa conductivité déterminée lorsque l'effet Knudsen est négligeable

(λ_o) et le diamètre des pores (d) qui intervient dans le nombre de Knudsen via les équations suivantes [Collishaw].

$$\lambda_g = \frac{\lambda_o}{1 + 2\beta K_n} \quad \text{Equ. I-26}$$

$$K_n = \frac{\bar{l}}{d} \quad \text{Equ. I-27}$$

Où β est un paramètre qui vaut 1,5 pour l'air.

Les matériaux qui font l'objet de cette étude ont des tailles de pore, comprises entre 10 nm et 100 μm , qui justifient de tenir compte de l'effet Knudsen. La Figure I-7 montre les variations de la conductivité thermique de l'air à la pression atmosphérique en fonction du paramètre de taille dans les cas d'une lame d'air et d'un pore sphérique.

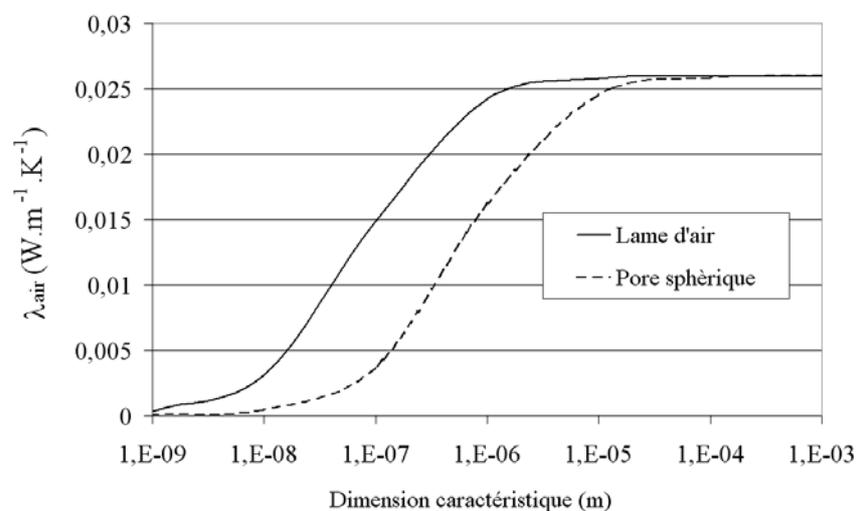


Figure I-7. Effet Knudsen sur la conductivité thermique de l'air à la pression atmosphérique.

IV. PROPAGATION DE LA CHALEUR PAR RAYONNEMENT DANS LES MATERIAUX POREUX

A. Effet du rayonnement dans le solide

Le transport d'énergie thermique par radiation dans les matériaux céramiques est géré par des phénomènes de diffusion analogues à ceux présentés pour la conduction de la chaleur. La contribution du rayonnement à la conductivité thermique, que l'on note $\lambda_{s,r}$, est donnée par l'équation Equ. I-28 [Lee] :

$$\lambda_{s,r} = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 \bar{l}_r \quad \text{Equ. I-28}$$

où n est l'indice de réfraction du milieu, σ la constante de Stefan Boltzmann, T la température absolue et \bar{l}_r le libre parcours moyen des photons. La conductivité totale du solide est la somme des contributions du rayonnement ($\lambda_{s,r}$) et de la conduction donnée par l'équation Equ. I-12.

Plus le milieu est transparent, (plus \bar{l}_r est grand) plus le transfert de chaleur par les photons devient important. L'énergie émise est absorbée après des distances traversées de plus en plus longues. La radiation devient prépondérante.

Le libre parcours se décompose en deux contributions. Le libre parcours moyen dû à l'absorption (\bar{l}_a) dont la valeur est fixée par la nature du solide et celui dû à la dispersion des photons (\bar{l}_d) qui est largement influencé par la microstructure. L'équation suivante lie \bar{l}_r à ces deux contributions.

$$\frac{1}{\bar{l}_r} = \frac{1}{\bar{l}_a} + \frac{1}{\bar{l}_d} \quad \text{Equ. I-29}$$

Les matériaux polycristallins, ou présentant des impuretés ou des défauts voient leur libre parcours moyen, dû à la dispersion, diminuer et par conséquent \bar{l}_r diminue également. Le rayonnement a donc moins d'effet sur ces matériaux. La présence de pore de petites tailles participe de la même manière à inhiber la contribution du rayonnement sur la conductivité

thermique totale du solide. La Figure I-8 montre la variation de la conductivité thermique du solide en fonction de la température pour un monocristal et un échantillon polycristallin [Charvat].

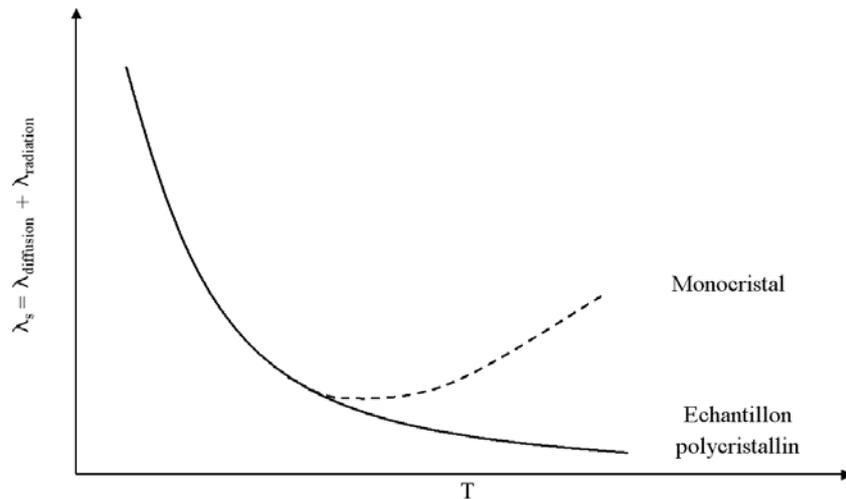


Figure I-8. Variation de la *conductivité thermique pour un monocristal et un échantillon polycristallin en fonction de la température.*

Parallèlement à cette contribution dans le solide, la radiation à travers les pores doit être prise en compte, notamment lorsque leur taille devient importante.

B. Effet du rayonnement dans les pores

Pour des matériaux présentant un taux élevé de porosité et des tailles de pores supérieures à 100 microns [Helte], la radiation intervenant à travers les pores doit être prise en considération. A la conductivité thermique du gaz due à la diffusion, déterminée par les équations Equ. I-25 ou Equ. I-26, vient s'ajouter une contribution radiative, que l'on peut exprimer par l'équation simplifiée Equ. I-30 donnée par Kingery [Kingery]. Cette somme correspond à la conductivité thermique totale des pores.

$$\lambda_{p,r} = 4 \varepsilon \sigma T^3 d \quad \text{Equ. I-30}$$

ε est l'émissivité des surfaces et d la taille caractéristiques des pores. D'autres expressions permettent de prendre en compte la forme des pores.

V. CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, les matériaux présentent des pores inférieurs à 100 μm . Ainsi, à température ambiante, le transfert de la chaleur s'effectue par conduction dans la matrice solide et dans les pores. Dans le solide, la conductivité thermique est régie par le libre parcours moyen des phonons, lui même directement influencé par les types d'interactions phonons-phonons, la présence de défauts, d'impuretés et de joints de grains. La conductivité thermique du gaz présent dans les pores dépend du libre parcours moyen des molécules et par conséquent de la taille des pores.

A haute température, au-delà de 500 $^{\circ}\text{C}$, le transfert de chaleur se fait par conduction (dans le solide et les pores) et par rayonnement. La contribution du rayonnement à la conductivité thermique dépend des tailles des grains et des pores.

Les modes de transfert de la chaleur dans les solides (isolants) et dans les gaz ont été détaillés séparément. Dans un matériau, la présence de pores entraîne une diminution de la conductivité thermique effective, cependant cette diminution est également dépendante de la structure poreuse. Nous allons maintenant nous intéresser, à travers une approche macroscopique, à la manière dont la forme et distribution spatiale des pores dans le solide affecte la conductivité thermique effective.

Références

[Charvat] Charvat, F. R., Kingery, W. D., Thermal conductivity: XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1957, **40** [9], 306-315.

[Cochran] Cochran, C., The dynamics of atoms in crystals. *Publié par Edward Arnold*, 1973, p. 72-79.

[Collishaw] Collishaw, P. G. & Evans, J. R. G., An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. *J. of Mat. Sc.* 1994, **29**, 2261-2273.

[ECFIA] ECFIA Action, European Ceramic Fibre Industries Association, 3 rue du colonel Moll. 75017 Paris, France, Information Sheets Nos. 2 and 3, March 1999.

[Fayette] Fayette, S., Conduction thermique dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains. *Thèse Université de Limoges*, 2001, N° 6-2001.

[Grandjean] Grandjean, S., Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains. *Thèse Université de Limoges*, 2002, N° 43-2002.

[Helte] Helte, A., Radiative and conductive heat transfer in porous media: Estimation of the effective thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* 1993, **73** [11], 7167-7173.

[Holman] Holman, J. P., Heat Transfer, 5th edition. *McGraw Hill* 1981, New York.

[Kingery] Kingery, W. D., Property Measurements at High Temperatures. 1959 New York John Wiley.

[Kittel] Kittel, C., Physique de l'état solide. *Edition DUNOD* 1983.

[Klemens] Klemens, P. G., The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections. *Proc. Phys. Soc.* 1955, **68**, 1113-1128.

[Lee] Lee, H. J., Taylor, R. E., Thermal diffusivity of dispersed composites. *J. Appl. Phys.* 1976, **47**, 148-151.

[Leiser] Leiser, D.B, Space Shuttle Thermal Protection System. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 2004, **83**, [8], 44-47.

[Litovsky] Litovsky, E., Shapiro, M. & Shavit, A., Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity Exceeding 30%. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, **79**, 1366-1376.

[Nan] Nan, C., Birringer, R., Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model. *Phys. Rev.* 1998, **57** [14], 8264-8268.

[Rhee] Rhee, S. K., Porosity – Thermal Conductivity Correlations for Ceramic Materials. *Mater. Sc. and Eng.* 1975, **20**, 89-93.

[Schulle] Schulle, W., Schlegel, E., Fundamentals and Properties of Refractory Thermal Insulating Materials (High-Temperature Insulating Materials). *Ceramic Monographs – Handbook of Ceramics, Supplement to Interceram* 1991, **40** [7] No. 2.6.3.

[Smith] Smith, D. S., Fayette, S., Grandjean, S., Martin, C., Telle, R., Tonnessen, T., Thermal Resistance of Grain Boundaries in Alumina Ceramics and Refractories. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003, **86**, 105-111.

[Stiddard] Stiddard, M. H. B., The element language of solid state physics. *Academic Press*, 1975, p. 117-119.

[Yang] Yang, H. S., Bai, G. R., Thompson, L. J., Eastman, J. A., Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria stabilised zirconia. *Acta Materialia* 2002, **50**, 2309-2317.

CHAPITRE II : OUTILS DE PREDICTION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE

I. INTRODUCTION

La conductivité thermique effective d'un matériau poreux dépend de nombreux paramètres. Les conductivités thermiques du solide et du gaz, le taux de porosité, la taille, la forme et la distribution des pores. Prédire la valeur de la conductivité thermique effective pour un échantillon donné nécessite d'une part d'avoir un maximum d'informations sur la microstructure et d'autre part de disposer d'outils analytiques ou numériques qui prennent en compte ces informations. Des simplifications géométriques sont le point de départ de tous modèles. Ainsi la précision de l'estimation dépend de la pertinence du modèle par rapport à la microstructure réelle. Il existe des modèles analytiques pour des géométries en deux ou trois dimensions. Les modèles les plus couramment employés ont été revus par Rhee ou Collishaw [Rhee], [Collishaw]. La détermination de la conductivité effective par simulation numérique concerne essentiellement des microstructures en deux dimensions, ou des géométries simples en trois dimensions. Des travaux ont consisté à déterminer ou utiliser des relations de passage d'une géométrie en deux dimensions à une géométrie en trois dimensions [Staicu], [Bakker]. La modélisation de géométries complexes en trois dimensions est aujourd'hui davantage envisageable en raison des progrès informatiques [Xu]. Dans un premier temps nous décrirons les modèles analytiques les plus couramment utilisés. Ensuite nous détaillerons la méthode numérique de prédiction de la conductivité thermique utilisée et les modèles étudiés.

II. MODELES ANALYTIQUES

De nombreux modèles analytiques permettent de calculer la conductivité thermique effective λ_{eff} de matériaux biphasés en fonction des conductivités thermiques λ_1 et λ_2 des deux phases présentes et de leur fraction volumique respective v_1 et v_2 . Ils peuvent être appliqués aux cas des matériaux poreux. Pour les modèles spécifiquement développés pour les

matériaux poreux, on exprimera la conductivité thermique effective en fonction de v_p , la fraction volumique de pores, λ_s et λ_p , les conductivités du solide et des pores.

En introduction nous développerons des modèles simples faisant l'hypothèse d'un flux de chaleur unidimensionnel, notamment les modèles séries et parallèles.

Dans le cas de matériaux biphasés présentant des géométries plus complexes, avec un arrangement d'une seconde phase dans une matrice continue, et plus particulièrement pour les matériaux poreux, on distingue deux catégories de modèles analytiques suivant l'hypothèse faite sur la nature du mélange des deux phases. Dans la catégorie des modèles faisant l'hypothèse d'inclusions isolées dans une matrice continue, nous présenterons brièvement les modèles de Rayleigh, Maxwell, Hashin-Shtrikman et Schulz. La deuxième catégorie considère des phases éventuellement interconnectées en fonction du taux de porosité. Nous présenterons sommairement la théorie de la percolation du milieu effectif, les équations de Bruggeman et Landauer. Enfin le modèle de Loeb sera détaillé, il permet de prendre en compte la radiation à travers les pores.

A. Modèles avec hypothèse d'un flux de chaleur unidimensionnel

1) Modèles série et parallèle

Ces modèles représentés sur la Figure II-1 sont établis à partir d'analogies avec les résistances électriques. Lorsque des couches de matériaux sont empilées perpendiculairement ou parallèlement au flux de chaleur et que la résistance thermique de contact est supposée nulle, la conductivité thermique équivalente peut être déterminée respectivement par les équations Equ. II-1 (modèle série) et Equ. II-2 (modèle parallèle).



Figure II-1. Représentation des modèles série et parallèle. (a) Modèle série, (b) modèle parallèle.

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2} \quad \text{Equ. II-1}$$

$$\lambda_{\text{eff}} = v_1 \lambda_1 + v_2 \lambda_2 \quad \text{Equ. II-2}$$

Ces modèles donnent les bornes, supérieure et inférieure, de la conductivité thermique effective d'un matériau biphasé quelconque.

2) Bornes de Crane et Vachon

Ce modèle permet d'affiner les bornes supérieures et inférieures de la conductivité thermique apparente en découpant la géométrie en tranches assemblées en séries ou en parallèles [Crane]. Deux hypothèses peuvent être posées conduisant à deux découpages différents.

- Les isothermes sont supposées planes et parallèles. La géométrie est alors découpée en tranches perpendiculairement au flux de chaleur. Ces tranches sont elles même composées de résistances en parallèles représentées sur la Figure II-2.a. La conductivité thermique obtenue est alors la borne supérieure.

- Le flux de chaleur est supposé uniforme. La géométrie est alors découpée en tranches parallèlement au flux de chaleur. Ces tranches sont elles même composées de résistances en séries (Figure II-2.b). La conductivité thermique obtenue est alors la borne inférieure.

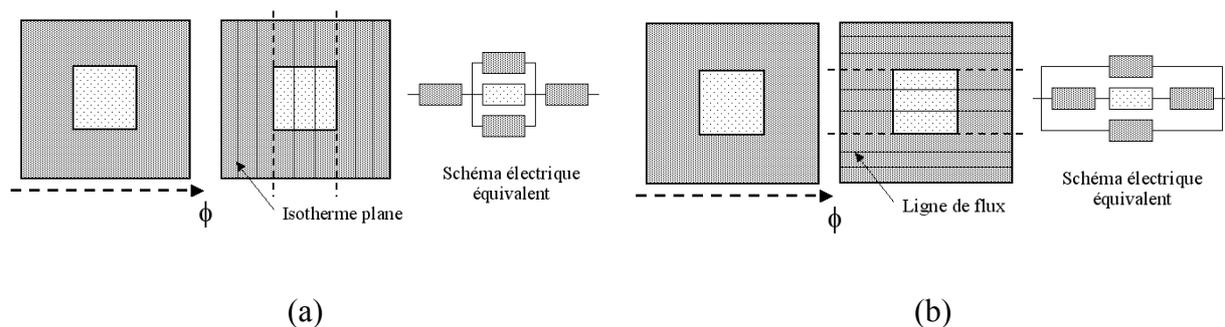


Figure II-2. Bornes de Crane et Vachon. (a) Découpage du modèle lorsque les isothermes sont supposées planes. (b) Découpage du modèle lorsque le flux de chaleur est supposé uniforme.

Le principal inconvénient de ces modèles est que l'hypothèse d'un transfert de chaleur unidimensionnel n'est pas réaliste lorsque les valeurs des conductivités thermiques des constituants sont très différentes, ce qui est le cas des matériaux céramiques poreux.

B. Modèles inclusionnaires

1) Modèle de Rayleigh

Ce modèle considère un réseau de cylindres entourés de la phase solide comme le montre la Figure II-3 [Rayleigh]. L'équation Equ. II-3 permet de calculer la conductivité thermique effective.

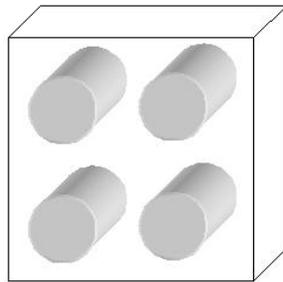


Figure II-3. *Modèle de Rayleigh avec inclusions cylindriques.*

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \frac{\lambda_2 + \lambda_1 + v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + \lambda_1 + v_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad \text{Equ. II-3}$$

2) Modèle de Maxwell

Le modèle de Maxwell traite le cas d'inclusions sphériques monodiamètre isolées dans une matrice [Maxwell] (Figure II-4). Ce modèle est valide tant que le champ thermique d'une particule ne perturbe pas celui de ses voisines. Pour cela la distance interparticulaire doit être supérieure à leur rayon ce qui impose des fractions d'inclusions faibles. La conductivité thermique effective est calculée par l'équation Equ. II-4.

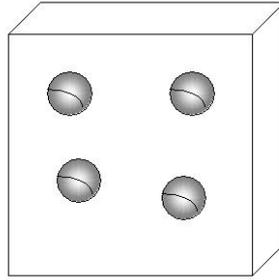


Figure II-4. *Modèle de Maxwell avec inclusions sphériques.*

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_1 \frac{\lambda_2 + 2\lambda_1 + 2v_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_2 + 2\lambda_1 + v_2(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad \text{Equ. II-4}$$

Eucken a étendu ce modèle au cas d'une distribution aléatoire de sphères de diamètres différents.

3) Modèle de Hashin et Shtrikman

Ce modèle fait l'hypothèse que le champ de température est uniforme dans chaque inclusion représentée sous la forme d'une sphère. On suppose que l'inclusion ne perturbe pas le champ de température à son voisinage [Hashin]. Ce modèle permet de calculer les bornes inférieure et supérieure les plus restrictives de la conductivité thermique effective d'un matériau biphasé. Les équations Equ. II-5 et Equ. II-6 donnent respectivement les bornes inférieure et supérieure de la conductivité.

$$\lambda_{\text{eff,min}} = \lambda_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} + \frac{v_1}{3\lambda_1}} \quad \text{Equ. II-5}$$

$$\lambda_{\text{eff,max}} = \lambda_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{v_2}{3\lambda_2}} \quad \text{Equ. II-6}$$

4) Modèle de Schulz pour des porosités fermées

Ce modèle est consacré à la détermination de la conductivité thermique de matériaux poreux. Le calcul, fonction du taux de porosité et des conductivités du solide et du gaz, fait intervenir des paramètres prenant en compte la forme et l'orientation des pores [Schulz]. A

partir de la même équation l'auteur donne deux expressions permettant de calculer la conductivité thermique effective pour des matériaux présentant une porosité fermée ou ouverte. Dans le cas d'une porosité fermée, la conductivité thermique est calculée par l'équation :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_s \left(1 - v_p\right) \frac{1 - \cos^2 \alpha + \cos^2 \alpha}{1 - F + 2F} \quad \text{Equ. II-7}$$

où F est un facteur de forme et $\cos^2 \alpha$ un paramètre d'orientation. La Figure II-5 montre la dépendance de F avec le rapport a/b traduisant la forme des pores et schématise le paramètre d'orientation α . L'équation présentée ci-dessus est donnée dans sa forme simplifiée, ne faisant pas intervenir la conductivité thermique des pores.

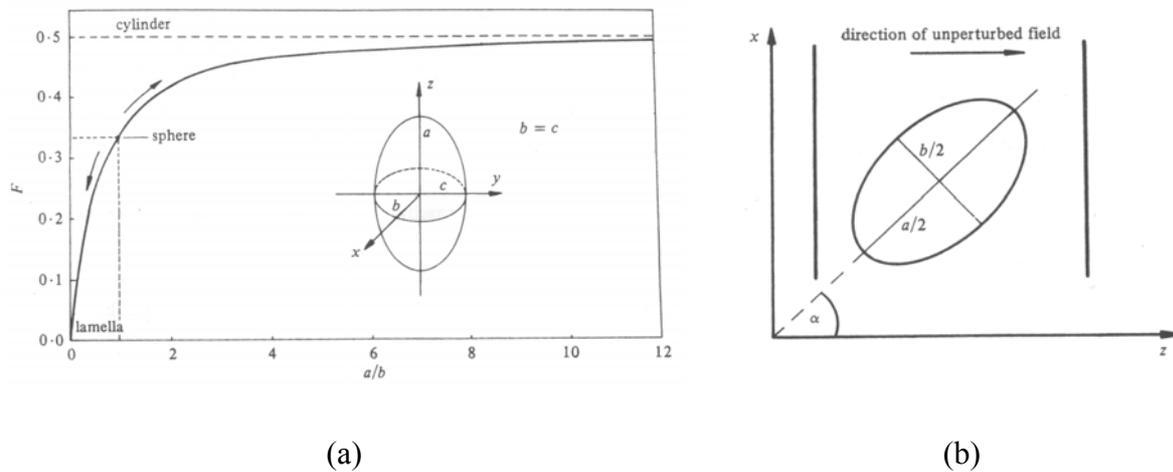


Figure II-5. (a) Facteur de forme F en fonction du rapport a/b . (b) Paramètre d'orientation.

Le calcul pour des porosités ouvertes se fait en posant $F=1/2$, ce qui correspond à des pores cylindriques traversant le matériau. La conductivité thermique effective est alors calculée par la résolution de l'équation Equ. II-8.

$$v_p (\lambda_p - \lambda_{\text{eff}}) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_p + \lambda_{\text{eff}}} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_{\text{eff}}} \right] = (v_p - 1) (\lambda_s - \lambda_{\text{eff}}) \left[\frac{2(1 - \cos^2 \alpha)}{\lambda_s + \lambda_{\text{eff}}} + \frac{\cos^2 \alpha}{\lambda_{\text{eff}}} \right] \quad \text{Equ. II-8}$$

La Figure II-6 montre les variations de la conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité pour quelques modèles présentés ci-dessus. La conductivité du solide est fixée à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et celle des pores à $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, qui correspond à la valeur de la

conductivité de l'air à température ambiante [Weast]. Pour le modèle de Schulz la conductivité thermique des pores n'est pas prise en compte.

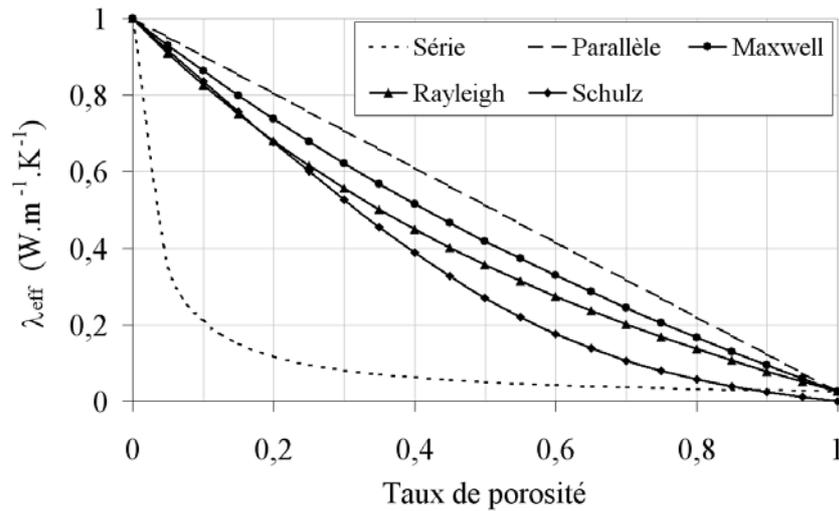


Figure II-6. Variation de la conductivité thermique effective avec le taux de porosité calculée suivant différents modèles analytiques.

C. Théorie de la percolation du milieu effectif

La percolation traduit le passage d'une information entre deux points d'un système. Dans le cas d'un corps poreux la percolation représente la pénétration des pores entre deux faces du matériau (Figure II-7). D'un point de vue mathématique la percolation a été introduite en 1953 par Broadbent et Hammersley, qui ont étudié le passage hypothétique d'un fluide à travers un milieu poreux aléatoire [Broadbent]. Un exemple simple du phénomène de percolation peut être donné par le suivi des variations de la conductivité électrique d'un matériau composite constitué d'une phase métallique et d'une phase isolante, mélangées aléatoirement. Pour une faible fraction volumique de phase métallique, le composite se comporte comme un isolant. Si cette fraction volumique est importante, les électrons peuvent circuler entre deux faces opposées du matériau via la phase métallique et le composite se comporte comme un conducteur. La fraction volumique à partir de laquelle ce changement de comportement est observé est appelée le seuil de percolation.

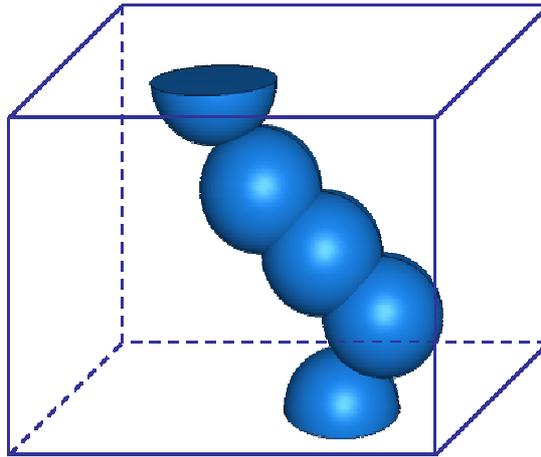


Figure II-7. Percolation de la phase solide par les pores (sphères bleues).

Antérieurement aux travaux de Broadbent et Hammersley, Bruggeman en 1935 propose une équation permettant le calcul de la conductivité thermique effective d'un matériau biphasé en considérant des phases interconnectées [Bruggeman]. Cette approche considère chaque particule dispersée dans un milieu de conductivité thermique effective elle-même déterminée en tenant compte des fractions volumique des différentes phases présentes. On parle alors de milieu effectif. Les deux phases sont considérées comme continues, elles jouent un rôle équivalent sur la conductivité thermique. On parle de mélange graduellement inversé. La conductivité thermique effective est calculée via l'équation suivante :

$$v_1 \frac{\lambda_1 - \lambda_{\text{eff}}}{\lambda_1 + 2\lambda_{\text{eff}}} + v_2 \frac{\lambda_2 - \lambda_{\text{eff}}}{\lambda_2 + 2\lambda_{\text{eff}}} = 0 \quad \text{Equ. II-9}$$

Landauer donne en 1952 une expression permettant de calculer la conductivité électrique effective de matériaux constitués d'un mélange de phases continues [Landauer]. Il fait l'hypothèse que le matériau peut être découpé en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires. Chacune de ces zones, est entourée de manière non préférentielle par des régions de phase 1 et 2 en respect des fractions volumiques de chacune comme le montre la Figure II-8. L'expression à laquelle il aboutit est applicable au cas de la conductivité thermique et elle n'est autre que la solution de l'équation Equ. II-9. Cette expression est associée à la théorie de la percolation du milieu effectif.

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{1}{4} \left[\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) + \left(\left[\lambda_2(3v_2 - 1) + \lambda_1(3v_1 - 1) \right]^2 + 8\lambda_1\lambda_2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Equ. II-10}$$

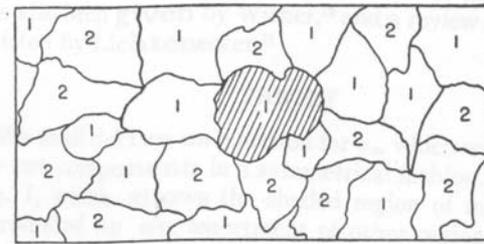


Figure II-8. Représentation du découpage en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires.

La Figure II-9 permet de comparer les valeurs de conductivité thermique effective calculées avec les modèles de Percolation et de Hashin et Shtrikman qui fixent les bornes inférieure et supérieure les plus restrictives. Le modèle de percolation met en évidence deux comportements, en fonction de l'augmentation du taux de porosité, où la phase conductrice puis la phase isolante imposent respectivement leur conductivité thermique. Le seuil de percolation vaut environ 70%.

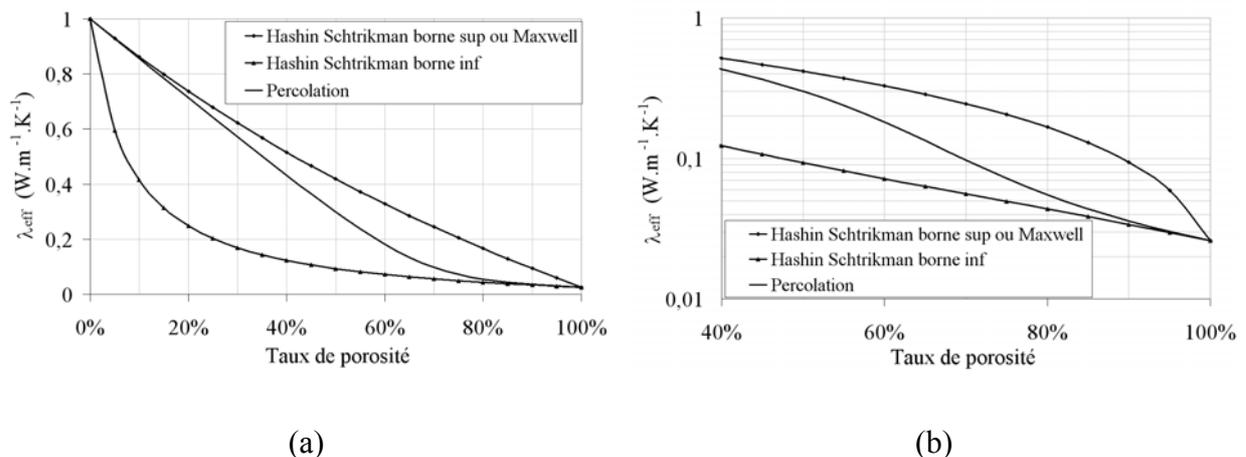


Figure II-9. Conductivité thermique effective calculée d'après les modèles de Percolation et de Hashin et Shtrikman. (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

D. Modèle de Loeb

Ce modèle est utile pour évaluer l'influence de la radiation sur la conductivité thermique effective des matériaux poreux [Loeb]. Les pores, de forme cubique cylindrique ou

sphérique, sont isolés dans la matrice. La principale hypothèse de ce modèle est la non perturbation du flux de chaleur par les pores. La conductivité thermique du gaz n'est pas prise en compte. La conductivité thermique effective est donnée par l'expression suivante.

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_s \left[(1 - P_c) + \frac{P_c}{\frac{P_l \lambda_s}{4 \sigma \varepsilon \gamma d T^3} + (1 - P_l)} \right] \quad \text{Equ. II-11}$$

P_c est la fraction surfacique de pore dans un plan orthogonal au flux de chaleur, contenant des pores. P_l est la fraction linéique de pore dans la direction du flux de chaleur, σ la constante de Stefan Boltzmann, ε l'émissivité des surfaces, γ un facteur lié à la forme des pores et d la dimension caractéristique des pores.

III. PREDICTION PAR SIMULATION NUMERIQUE

Le transfert de la chaleur dans les matériaux poreux a été modélisé afin de déterminer la conductivité thermique effective. Nous avons utilisé le code de calcul par éléments finis ABAQUS qui offre la possibilité d'effectuer, entre autres, des calculs mécaniques, thermiques, thermomécaniques couplés ou découplés. Le principe général des éléments finis consiste à mailler un milieu continu en un nombre fini d'éléments (Figure II-10.a). Les équations de transfert de chaleur sont résolues par le biais d'un calcul matriciel et les résultats sont donnés aux nœuds (pour la température) ou aux points d'intégration des éléments (pour les flux de chaleur). La Figure II-10.b montre un élément triangulaire formé de trois nœuds et d'un unique point d'intégration.

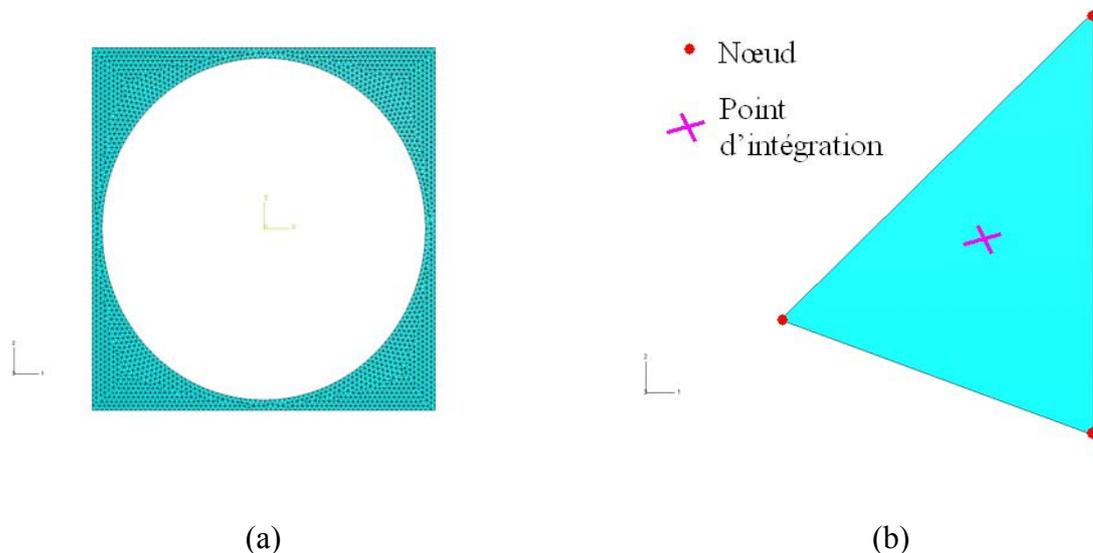


Figure II-10. (a) Exemple de maillage. (b) Élément triangulaire.

Quelque soit l'objectif d'un calcul en simulation numérique certaines étapes sont incontournables. La première consiste à créer un modèle maillé, soit par la réalisation d'une géométrie suivie d'une opération de maillage, soit par la génération directe d'un maillage par la donnée des coordonnées des nœuds de chaque élément. Des conditions initiales, aux limites et éventuellement de contact sont ensuite imposées.

A. Méthode de détermination de la conductivité thermique effective

1) Volume élémentaire représentatif et considérations géométriques

Dans le cadre de cette étude, les matériaux présentent des pores de petites tailles (10 nm à 100 μm) il n'est donc pas possible de produire des géométries représentant la globalité de l'échantillon. Des hypothèses de périodicité et de symétrie seront donc faites et la détermination du Volume Élémentaire Représentatif (VER) de l'échantillon sera menée. Le VER est défini par la valeur minimale du volume V utilisé pour l'évaluation de la conductivité effective au dessus de laquelle cette conductivité ne varie plus de manière significative.

Le VER est construit à partir d'une cellule élémentaire de forme carrée en 2D ou cubique en 3D dont le taux de porosité correspond à celui du matériau que l'on souhaite étudier. Les conditions aux limites, que nous détaillerons plus tard, induisent une construction du matériau par des symétries et des translations de la cellule élémentaire. Le matériau est

supposé infini dans les directions orthogonales au flux de chaleur. La Figure II-11 représente le matériau modélisé à partir de la cellule élémentaire (hachurée). L'étude du VER se limite alors à la détermination du nombre minimum de cellules qu'il est nécessaire d'empiler dans la direction du flux de chaleur pour que la conductivité thermique effective ne varie plus de manière significative.

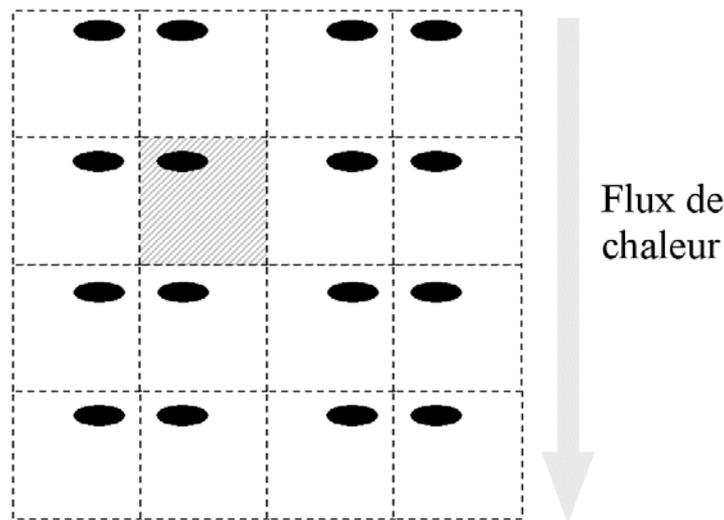


Figure II-11. *Matériau poreux étudié par modélisation de la cellule hachurée. Les pores sont représentés en noir, le solide en blanc.*

2) Hypothèses, conditions initiales et aux limites

On suppose que la chaleur se propage par conduction dans le solide et dans l'air présent dans les pores. La phase gazeuse sera toujours prise en compte dans les modèles. Le transfert par convection sera négligé étant donné que les matériaux étudiés présentent des pores de petites dimensions ($<100 \mu\text{m}$). Pour quelques modèles, géométries simples en deux dimensions, un transfert radiatif dans les pores sera pris en compte. Les conductivités thermiques du solide et de l'air sont supposées isotropes et ne varient pas avec la température au cours du calcul.

Les calculs sont faits en régime instationnaire. Deux méthodes sont envisageables pour déterminer la conductivité thermique via la loi de Fourier (Equ. I-8) en fonction des conditions aux limites imposées [Staicu]. Soit, le modèle est soumis à une différence de température sur deux faces opposées (Figure II-12.a) ; la moyenne du flux de chaleur, lorsque l'équilibre thermique est atteint, dans un plan perpendiculaire à la direction du transfert de

chaleur permet de calculer la conductivité thermique effective. Soit, le modèle est soumis sur deux faces opposées, supérieure et inférieure, à un flux de chaleur, respectivement entrant et sortant, la température de la face supérieure est fixée (Figure II-12.b). La moyenne de la température des nœuds de la face inférieure, lorsque l'équilibre thermique est atteint, permet le calcul de la conductivité thermique effective.

Nous avons utilisée la méthode présentée Figure II-12.a, qui est largement employée pour la détermination de conductivité équivalente par simulation numérique [Staicu], [Xu], [Veyret], [Bakker]. La différence de température appliquée au modèle est de 1 K.mm^{-1} . La température initiale de l'ensemble du modèle est fixée à une valeur identique à celle de la face supérieure. Les faces latérales sont supposées adiabatiques. Le contact thermique entre le solide et l'air est considéré comme parfait.

Pour les modèles incluant des transferts radiatifs, entre les surfaces des pores, le solide est assimilé à un corps opaque et gris. Le flux incident à une surface est soit absorbé soit réfléchi. Les propriétés radiatives sont supposées indépendantes de la longueur d'onde, autrement dit de la température.

Le VER et le choix du maillage sont fixés en tenant compte de la convergence des résultats avec l'augmentation du nombre de cellules et du nombre d'éléments par unité de longueur.

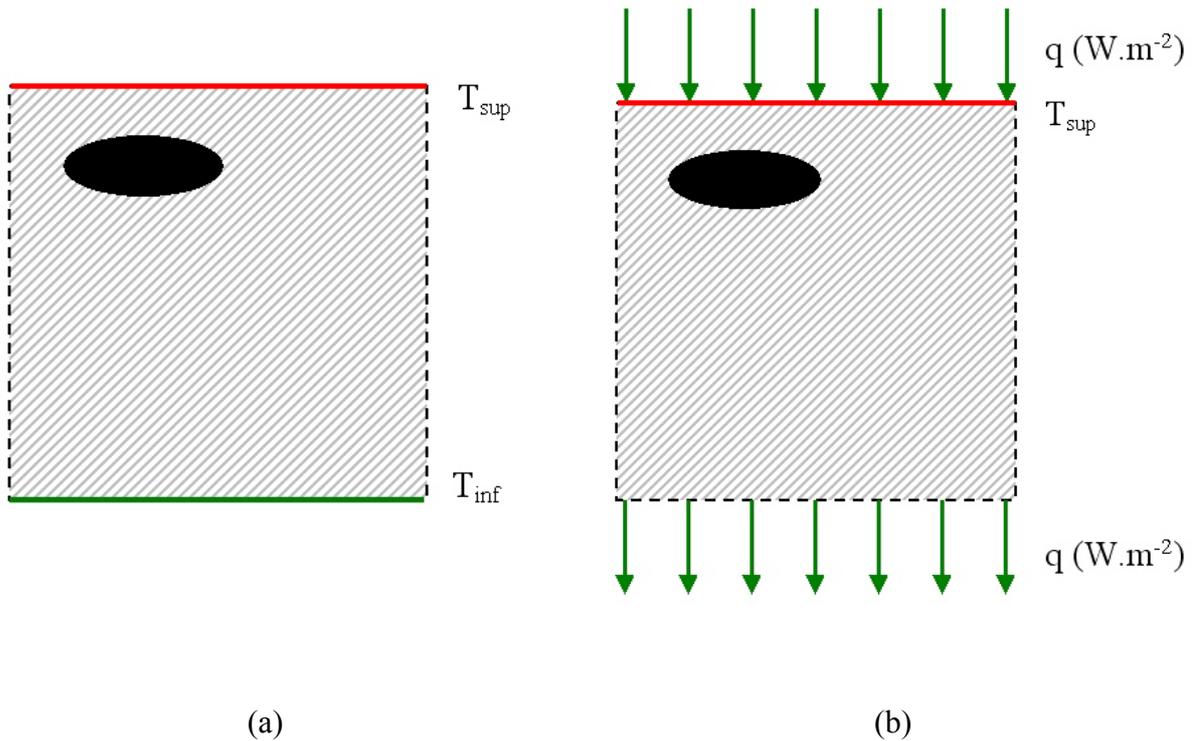


Figure II-12. Conditions aux limites pour le calcul de la conductivité thermique. (a) Différence de température imposée. (b) Flux de chaleur imposé.

3) Mise en équation et propriétés des matériaux

a) Transfert de chaleur par conduction

Dans chacune des phases du modèle (solide ou air) l'équation de propagation de la chaleur en régime instationnaire, pour un matériau homogène et isotrope, est résolue :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equ. II-12}$$

où α est la diffusivité, T la température et t le temps.

Lorsque les effets radiatifs ne sont pas pris en compte, les dimensions géométriques du modèle n'influencent pas les valeurs de la conductivité thermique effective. Les propriétés des matériaux nécessaires aux simulations numériques sont pour chacune des phases, la masse volumique, la conductivité thermique et la chaleur spécifique. La conductivité thermique effective ne dépend cependant que des conductivités thermiques du solide et du gaz. La masse volumique et la chaleur spécifique déterminent le temps nécessaire au modèle pour atteindre

l'équilibre thermique. Pour cette raison, chaque résultat de simulation numérique présenté, sera accompagné, uniquement, des conductivités thermiques utilisées.

b) Transferts radiatifs

Le rayonnement dans les pores est modélisé par un découpage en un ensemble de surface S_j , à la température T_j . Le flux radiatif émis par la surface S_j , noté q_j^R est calculé par l'ensemble des équations suivantes.

$$q_j^R = q_j^p - q_j^i \quad \text{Equ. II-13}$$

$$q_j^p = \epsilon_j \sigma T_j^4 + (1 - \epsilon_j) q_j^i \quad \text{Equ. II-14}$$

$$q_j^i = \sum_{k=1}^N f_{jk} q_k^p \quad \text{Equ. II-15}$$

où q_j^p et q_j^i sont respectivement les flux radiatifs partant et incident à la surface j , Figure II-13. ϵ_j est l'émissivité de la surface j , σ , la constante de Stefan Boltzmann et f_{jk}^k , le facteur de forme de j à k . Les facteurs de forme vérifient trois propriétés. Lorsque la surface k est convexe vers la cavité rayonnante alors $f_{kk}=0$. Les autres propriétés sont données par les équations Equ. II-16 et Equ. II-17 où S_k est l'aire de la surface k .

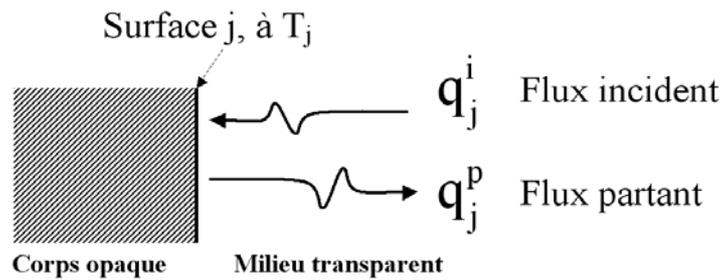


Figure II-13. Schématisation des flux radiatifs à la surface S_j .

$$S_k f_{kj} = S_j f_{jk} \quad \text{Equ. II-16}$$

$$\sum_{j=1}^N f_{kj} = 1$$

Equ. II-17

Pour les modèles prenant en compte des transferts radiatifs il est évident que les dimensions géométriques ont une influence sur la conductivité thermique effective. L'émissivité des surfaces doit être renseignée au modèle. Elle est supposée indépendante de la température au cours du calcul.

B. Présentation des modèles

Les matériaux élaborés présentent des microstructures complexes, la forme, la taille et l'arrangement des pores ne sont pas des paramètres maîtrisés. Il convient donc de faire des choix de géométries simplifiées dans le but de s'approcher au mieux du matériau réel. Ces choix seront évidemment guidés par les informations concernant la structure poreuse.

1) Modèles 3D avec répartition aléatoire des pores

Afin de prédire par simulation numérique la conductivité thermique de matériaux présentant un taux élevé de porosité pour lesquels un phénomène de percolation de phase intervient nous avons développé une application permettant de générer des corps poreux avec une possibilité d'interpénétration des phases. Cette application programmée en C++ permet la création d'un fichier spécifique reconnu par le code de calcul ABAQUS et contenant un modèle maillé représentant deux matériaux aux conductivités thermiques différentes. Le fichier se compose de la définition des nœuds formant le maillage, des éléments constitués par ces nœuds et enfin de la définition et de l'affectation des matériaux. Le modèle est maillé avec des éléments cubiques linéaires. Avec ce type d'éléments on obtient des temps de calculs suffisamment réduits avec des résultats stables.

Le modèle généré est une cellule cubique représentée Figure II-14. Elle est composée d'un empilement de cubes de plus petite taille, obtenus en fractionnant chaque arête en un nombre entier, auxquels on peut affecter les propriétés du solide ou de l'air.

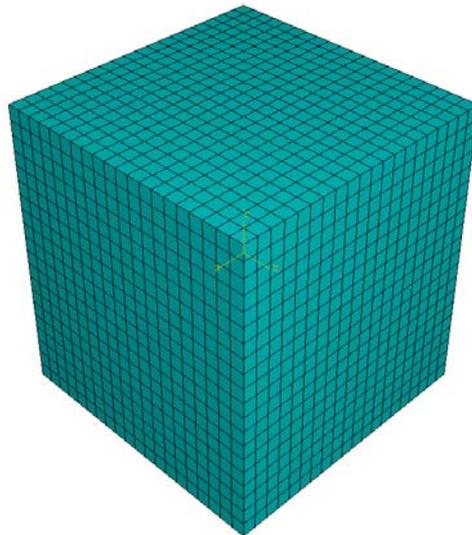


Figure II-14. *Cellule cubique composée d'un empilement de cubes servant de base pour la génération des modèles présentant une structure poreuse interconnectée et aléatoire.*

D'un point de vue pratique la génération de ces structures par le biais de l'écriture d'un fichier d'éléments de maillage impose un contact thermique parfait entre les matériaux. Ainsi l'étape de gestion du contact thermique qui peut être fastidieuse lorsque le nombre d'interfaces est important est contournée. En effet deux éléments consécutifs possèdent toujours des nœuds en communs, que les propriétés thermiques soient différentes ou non. En résumé la géométrie globale du matériau est maillée, puis, des propriétés thermiques différentes sont affectées à des ensembles d'éléments représentant le solide ou les pores.

Différents modèles peuvent être obtenus avec des structures poreuses spécifiques. Ces modèles présentent des porosités ouvertes, la répartition en taille de pores peut être monomodale ou bimodale. Les modèles avec répartition monomodale sont le point de départ de tous les modèles présentés dans ce chapitre. Ils sont obtenus en affectant les propriétés de l'air à un ensemble de cubes sélectionnés aléatoirement dans la cellule présentée Figure II-14. Les autres cubes se voient naturellement affectés des propriétés du solide. La Figure II-15.a montre la partie solide d'un modèle présentant une structure poreuse interconnectée avec une répartition en taille de pore monomodale. Le taux de porosité est de 50%.

L'application a été développée en incluant un paramètre de maillage qui consiste à fixer le nombre d'éléments désiré sur les côtés des cubes. Les modèles présentés sur la Figure II-15.a et b sont maillés avec respectivement 1 et 4 éléments par coté des cubes.

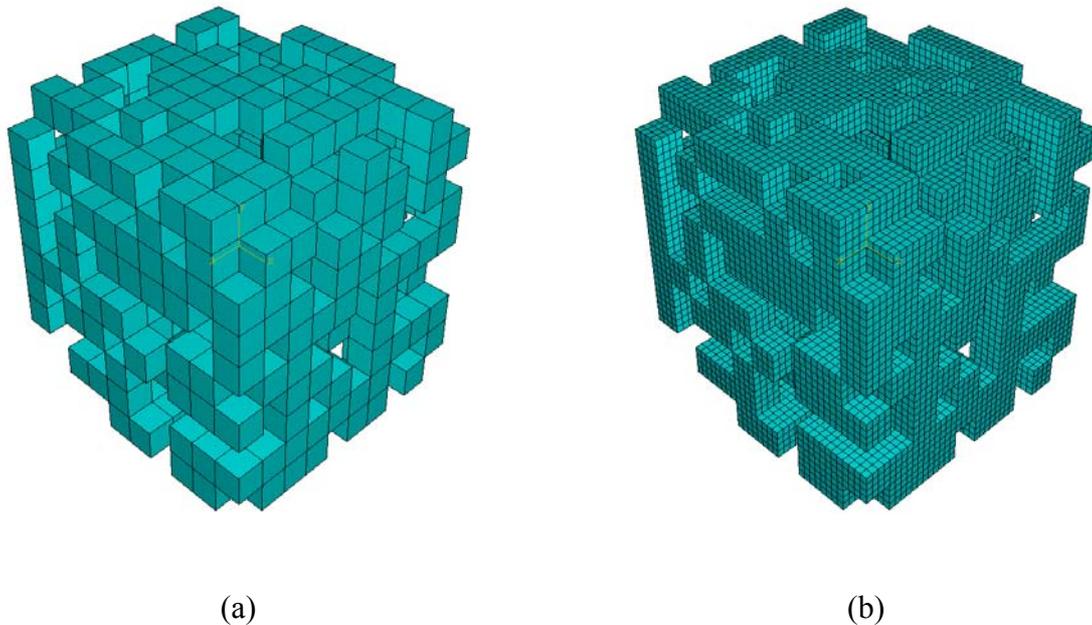


Figure II-15. *Partie solide d'un modèle présentant une porosité ouverte ($p=50\%$) avec une répartition monomodale en taille de pore. (a) Maillage 1 élément/cube, (b) 64 éléments/cube.*

Une répartition bimodale en taille de pores peut être générée à partir des modèles présentés Figure II-15 en intégrant des pores de plus petites tailles dans les cubes de la phase représentant le solide. La Figure II-16.a montre la partie solide d'un modèle contenant 30% de porosité avec une distribution monomodale. Sur la Figure II-16.b 60% de la partie solide a été retirée. La porosité globale de ce modèle est de 72%.

Pour tous ces modèles une condition assurant la continuité de la phase solide a été intégré au programme. Lorsque le taux de porosité d'une des populations de pores devient trop important ($>70\%$) cette condition entraîne une défaillance du programme, qui ne peut trouver une solution. Assurer de manière aléatoire la continuité du solide n'est alors pas possible. Cette condition a été retirée lorsque le taux de porosité d'une des populations de pores est supérieur à 70%.

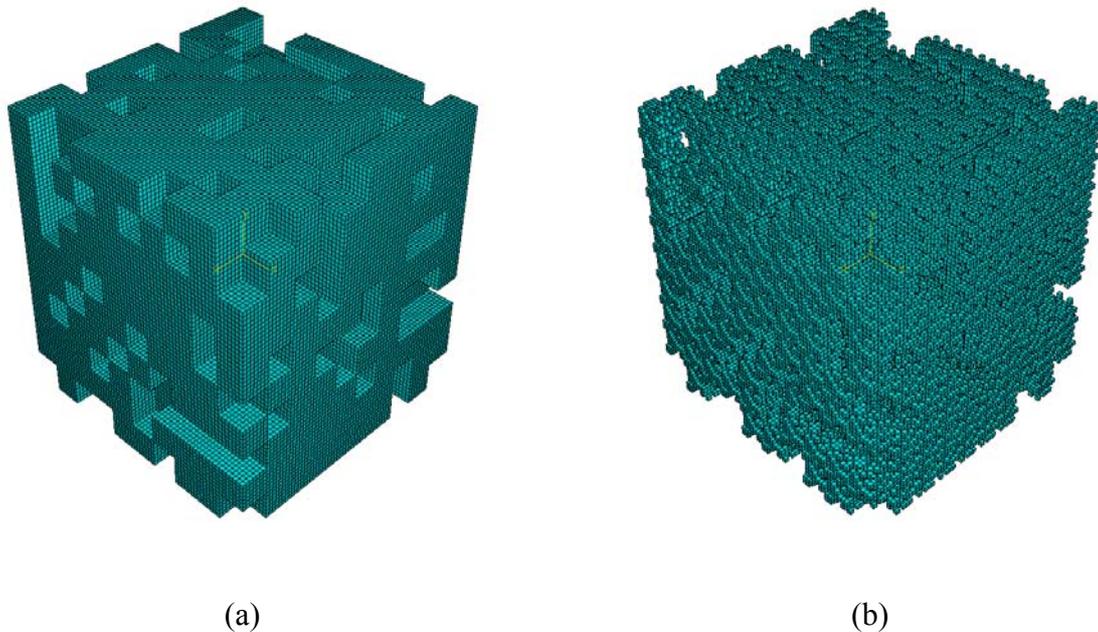
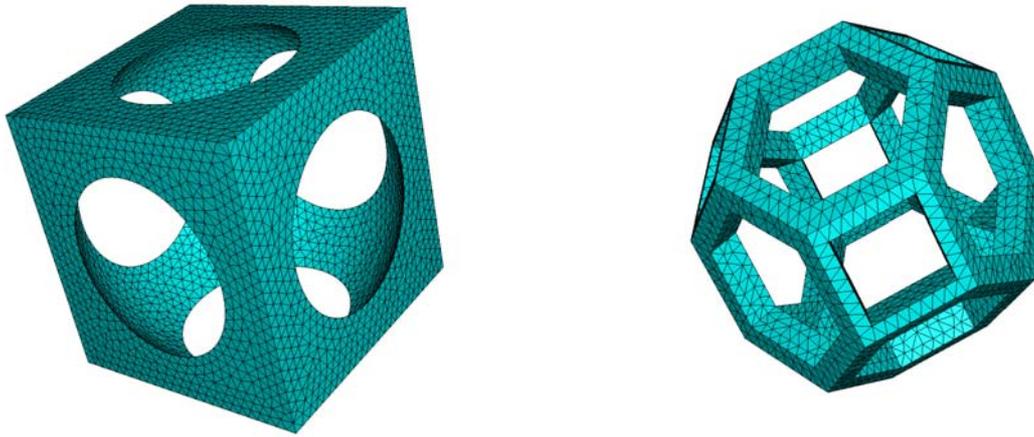


Figure II-16. *Modèle avec une répartition bimodale en taille de pores. (a) Distribution monomodale ($p=30\%$). (b) Distribution bimodale ($p=72\%$).*

2) Modèles 3D avec structure poreuse ordonnée

Ces modèles ont été développés dans le but d'évaluer l'influence de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Ils présentent des porosités ouvertes. La Figure II-17 montre les deux géométries étudiées. La première met en évidence des pores sphériques interconnectés (a). La deuxième représente un tétrakaidécaèdre qui sert de base pour la réalisation d'une structure cellulaire (b).

La méthode décrite pour la simulation de la conductivité thermique impose, lorsqu'on travaille en trois dimensions, que le matériau soit construit par des symétries et des translations de la cellule élémentaire dans les trois directions de l'espace. La Figure II-18 présente un empilement de tétrakaidécaèdres (a) et la cellule élémentaire utilisée pour les simulations numériques (b). Il est possible de former l'empilement présenté Figure II-18.a à partir de la cellule élémentaire, Figure II-18.b, par duplication et translation dans trois directions orthogonales de l'espace.

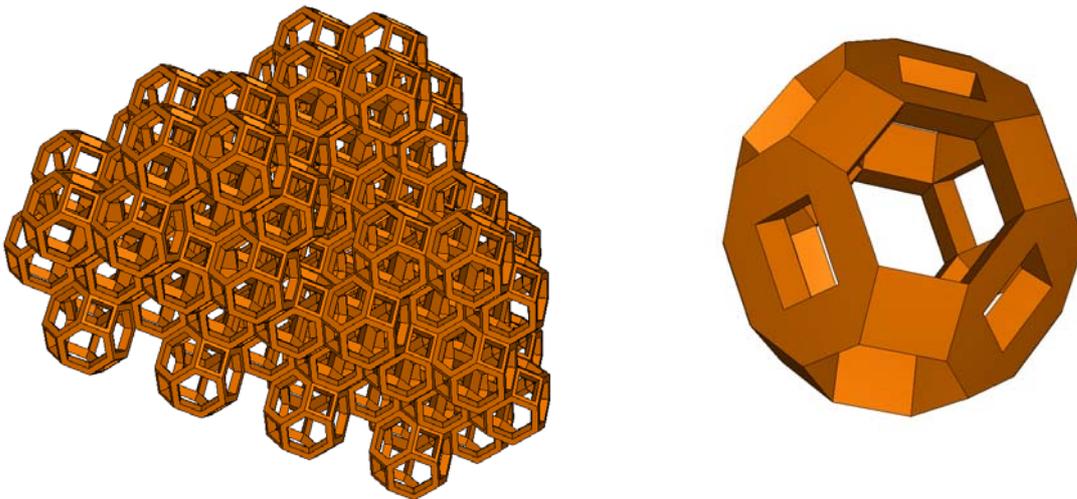


(a)

(b)

Figure II-17. Modèles avec porosité ouverte et organisée. Représentation de la partie solide.

(a) Pore sphérique débouchant. (b) tétrakaidéaèdre.



(a)

(b)

Figure II-18. (a) Empilement de tétrakaidécaèdres. (b) Cellule élémentaire modélisée.

3) Modèles 2D

Des modèles 2D présentant des pores fermés, éventuellement connectés, ont été étudiés pour évaluer la contribution du transfert radiatif sur la conductivité thermique à température élevée. Les pores peuvent être de forme carrée ou cylindrique ; la Figure II-19 représente 4 pores cylindriques connectés.

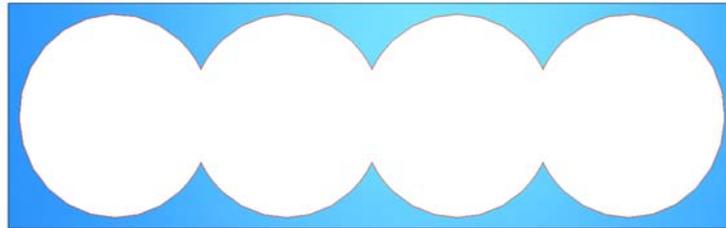


Figure II-19. Modèles 2D avec pores fermés connectés.

C. Exemple d'évaluation de la conductivité thermique effective (modèles aléatoires)

Nous étudions la cellule élémentaire qui se compose dans les trois directions de 10 cubes (solide ou air) présentée Figure II-15.a. Le taux de porosité est fixé à 50%. La conductivité thermique du solide est fixée à $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, qui correspond à la valeur déterminée expérimentalement pour la zircone stabilisée corrigée de manière à prendre en compte la résistance thermique des joints de grains. La conductivité thermique de l'air occupant les pores est fixée à $0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1) Etude du VER et du maillage

Dans un premier temps une étude du VER et du maillage est menée. Le VER est choisi de telle sorte que l'ajout d'une cellule entraîne une variation de la conductivité thermique inférieure à 2%. De même le nombre d'éléments de maillage sur le côté de chaque cube est fixé de sorte que l'ajout d'un élément entraîne une variation de la conductivité thermique inférieure à 2%. La conductivité thermique est déterminée dans les trois directions (x, y et z) et la moyenne est retenue comme valeur finale. La Figure II-20 montre l'évolution de la conductivité thermique effective en fonction du nombre de cellules dans la direction du flux de chaleur. Les cubes sont maillés avec un élément. L'écart entre les valeurs des conductivités obtenues pour 3 et 4 cellules est inférieur à 2%.

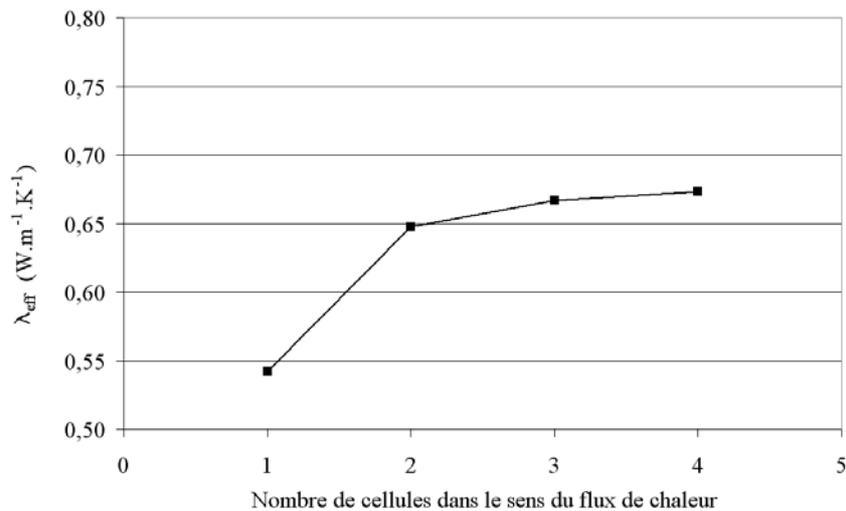


Figure II-20. *Variation de la conductivité thermique effective en fonction du nombre de cellules dans la direction du flux de chaleur. Paramètres pour la simulation numérique :*

$$\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}, \lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Nous fixons donc la taille du VER à 3 cellules dans la direction du flux de chaleur. La conductivité thermique de ce modèle est ensuite déterminée pour différents maillages. Les résultats de la Figure II-21 montrent que l'écart entre les conductivités thermiques obtenues avec les deux derniers maillages (4 et 5 éléments par côté de chaque cube) est inférieure à 2%. Il est donc nécessaire de mailler chaque cube avec 64 éléments (4^3).

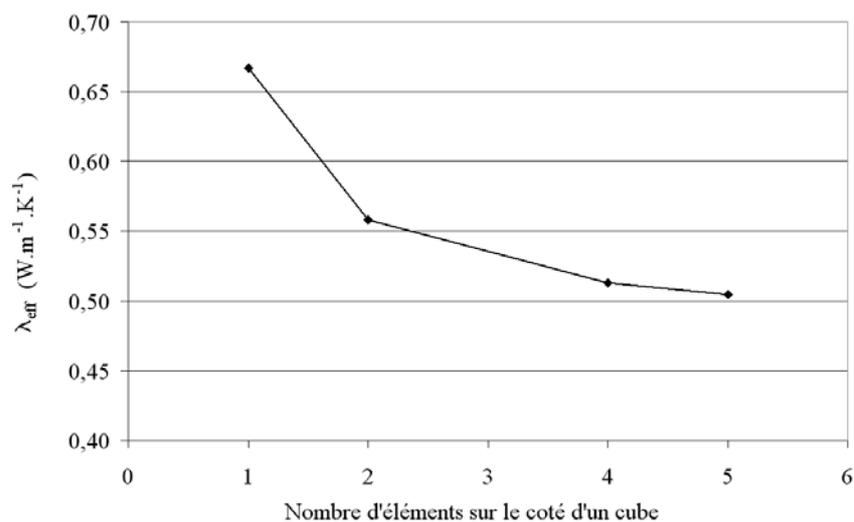


Figure II-21. *Variation de la conductivité thermique effective en fonction du maillage.*

Paramètres pour la simulation numérique : $\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

2) Conductivité thermique en fonction du taux de porosité

La simulation de la conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité se fait, au vu du paragraphe précédent, sur des modèles à base carrée constitué de 10 cubes (une cellule) dans les directions orthogonales au flux de chaleur et de 30 cubes (trois cellules) dans celle du flux de chaleur. Chaque cube est maillé avec 64 éléments, soit un total de 192 000 éléments. La Figure II-22 ci-dessous compare les variations de la conductivité thermique en fonction du taux de porosité déterminées par simulation numérique et par le modèle analytique de percolation.

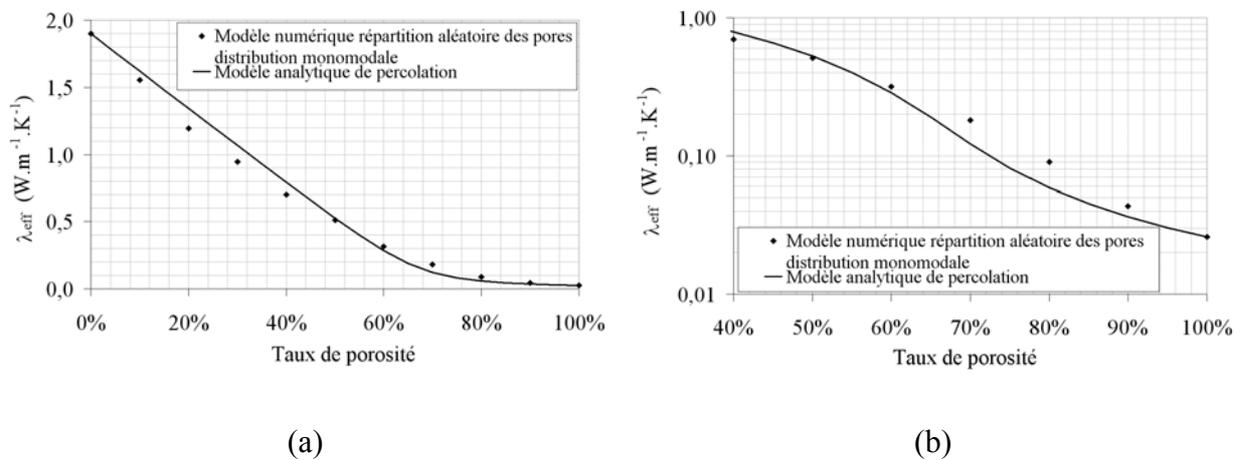


Figure II-22. Variation de la conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité.

(a) Echelle linéaire. (b) Echelle logarithmique. Données numériques : $\lambda_s=1,9 W.m^{-1}.K^{-1}$,
 $\lambda_p=0,026 W.m^{-1}.K^{-1}$.

La variation de la conductivité thermique déterminée par simulation numérique est voisine de celle calculée par le modèle de percolation. Outre les valeurs sensiblement proches, on retrouve la forme d'un mélange graduellement inversé propre à une interpénétration de phase décrit par Bruggeman [Bruggeman]. Les écarts entre les prédictions analytiques et par simulation numérique sont dus aux hypothèses différentes qui sont faites dans ces modèles. Les pores sont cubiques dans le modèle numérique et supposés sphériques dans le modèle de percolation. De plus les choix du VER et du maillage tiennent compte des possibilités informatiques à notre disposition. Ces choix pourraient être affinés davantage et modifier ainsi les résultats des simulations.

IV. CONCLUSION

Les prédictions de la conductivité thermique effective obtenues par des calculs analytiques sont fortement influencées par les hypothèses faites par les modèles sur la structure poreuse, Figure II-6 et Figure II-9. Les modèles analytiques sont classés en deux catégories suivant que l'on considère des inclusions isolées dans une matrice ou un mélange de deux phases interconnectées et plus ou moins continues suivant leur fraction volumique.

Des modèles numériques ont été développés afin d'évaluer l'importance de certains paramètres sur la conductivité thermique effective tels que l'organisation de la structure poreuse, la forme et la taille des pores.

References

- [Bakker] Bakker, K., Using the finite element method to compute the influence of complex porosity and inclusion structures on the thermal and electrical conductivity. *Int. J. Heat Mass Transfer* 1997, **40** [15], 3503-3511.
- [Broadbent] Broadbent, S.R., Hammersley, J.M., Proc. Camb. Phil. Soc. 53, 629 (1957).
- [Bruggeman] Bruggeman, D. A. G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. : Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Der Physik*. 1935, **5**, 636-664.
- [Collishaw] Collishaw, P. G. & Evans, J. R. G., An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. *J. of Mat. Sc.* 1994, **29**, 2261-2273.
- [Crane] Carne, R. A., Vachon, R. I., A prediction of the bounds on the effective thermal conductivity of granular materials. *Int. J. Heat Mass Transfer* 1977, **20**, 711-723.
- [Hashin] Hashin, Z. & Shtrikman, S., A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *J. Appl. Phys.* 1962, **33**, 3125-3131.
- [Landauer] Landauer, R., The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *J. Appl. Phys.* 1952, **21**, 779-784.
- [Loeb] Loeb, L., Thermal conductivity: VIII, A theory of Thermal Conductivity of Porous Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 1954, **37** [2], 96-99.
- [Maxwell] Maxwell, J. C., Treatise on Electricity and Magnetism. *Oxford University Press* 1904, **1** [3], 361-373.
- [Rayleigh] Rayleigh, L., On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of medium. *Phil. Mag.* 1892, **34**, 481-507.
- [Rhee] Rhee, S. K., Porosity – Thermal Conductivity Correlations for Ceramic Materials. *Mater. Sc. and Eng.* 1975, **20**, 89-93.

[Schulz] Schulz, B., Thermal conductivity of porous and highly porous materials. *High Temperatures – High Pressures* 1981, **13**, 649-660.

[Staicu] Staicu, D. M., Conductivité thermique des combustibles nucléaires hétérogènes. *Thèse INSA Lyon*, 2000, N° 2000 ISAL 0018.

[Veyret] Veyret, D., Cioulachtjian, S., Tadrist, L., Pantaloni, J., Effective thermal conductivity of a composite material: A numerical approach. *J. of Heat Transfert* 1993, **115**, 866-871.

[Weast] Weast, R. C. (editor), Handbook of Chemistry and Physics. 55th Edn, CRC Presse, Cleveland, Ohio 1974, p. E2.

[Xu] Xu, Y., Yagi, K., Automatic FEM model generation for evaluating thermal conductivity of composite with random materials arrangement. *Computational Materials Science* 2004, **30**, 242-250.

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE

I. INTRODUCTION

L'étude des paramètres influençant la conductivité thermique effective de matériaux contenant un taux de porosité élevé nous a conduit à élaborer différents types de matériaux. Nous avons ainsi fait varier plusieurs paramètres dont principalement l'organisation de la structure poreuse grâce à la méthode choisie pour l'élaboration et la conductivité thermique de la phase solide par le choix du matériau élaboré. Pour chaque type de matériau, le taux de porosité varie entre 45% et 75%, environ.

Après avoir présenté quelques généralités sur les matériaux poreux, leurs applications et les méthodes d'élaboration, nous détaillerons les trois catégories de matériaux élaborés, par ordre croissant de l'organisation de la structure poreuse. Nous avons choisi de développer davantage la partie concernant la préparation d'échantillons de zircone monoclinique présentant une structure cellulaire, pour son caractère innovant. Les techniques de caractérisation utilisées lors de l'élaboration (mesures de répartitions en taille de particules, de charges de surface) sont détaillées en annexes.

La caractérisation de la microstructure constitue l'étape préliminaire indispensable à toute discussion sur les valeurs de la conductivité thermique effective. En outre ces caractérisations ont guidé le choix de modèles analytiques et le développement des modèles numériques dont le but est la compréhension du transfert de chaleur dans les matériaux poreux. La caractérisation de la porosité se fera en trois étapes. Mesure du taux de porosité par poussée hydrostatique, observations au microscope électronique à balayage (MEB) et détermination de la répartition en taille de pores par porosimétrie au mercure. La taille moyenne des grains a également été déterminée. Ce paramètre est indispensable pour prendre en compte l'effet de la résistance thermique des joints de grains sur la conductivité thermique de la phase solide. Ces techniques de caractérisations sont détaillées en annexes.

La conductivité thermique effective des échantillons sera calculée via la mesure de la diffusivité par la méthode flash laser. Cette technique, très utilisée au sein du laboratoire, sera présentée en détail.

II. LES MATERIAUX CERAMIQUES POREUX

A. Généralités

D'une manière générale on parle de matériaux poreux lorsque le taux de porosité est compris entre 20% et 95%. Le taux de porosité est défini par le rapport du volume des pores sur le volume total. On distingue deux catégories de pores représentés sur la Figure III-1.a : les pores ouverts qui sont connectés à la partie extérieure du matériau et les pores fermés qui sont isolés à l'intérieur du matériau. Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.

Les nombreuses applications des matériaux poreux requièrent des tailles de pores qui peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée Figure III-1.b [Schaefer].

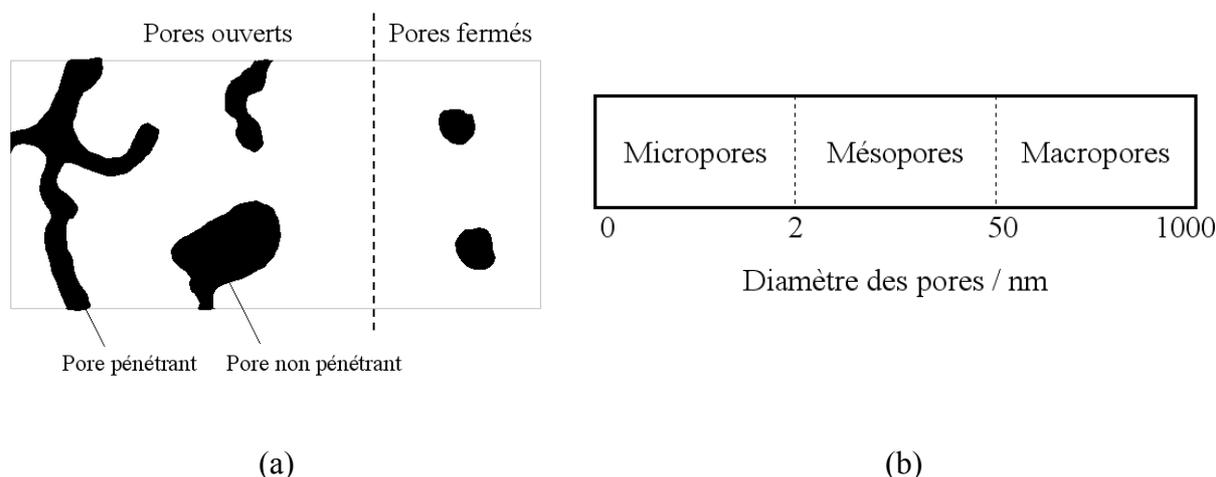


Figure III-1. (a) Schématisation des différents types de pores, (b) Nomenclature relative à la taille des pores.

Les céramiques poreuses offrent des propriétés intéressantes : faible densité, stabilité à haute température, faible conductivité thermique, activité catalytique, résistance à la corrosion et à l'érosion. Certaines de ces propriétés sont évidemment inhérentes aux céramiques denses.

Leur fragilité et les difficultés rencontrées pour corrélérer les propriétés mécaniques et thermiques à la structure poreuse sont deux problèmes majeurs quant à l'utilisation de ces matériaux. De nos jours les céramiques poreuses occupent une place importante dans des applications liées à l'environnement et à l'économie d'énergie.

Les matériaux céramiques poreux interviennent dans de nombreuses applications comme la filtration, les catalyseurs ou supports de catalyseur, les bioréacteurs, les piles à combustibles, les capteurs de gaz, la séparation de gaz, l'isolation thermique et électrique [Ishizaki].

Des céramiques traditionnelles poreuses sont employées pour la filtration de l'eau depuis 1861 [Shiraki]. Dans des champs d'application plus récents, des mousses céramiques présentant une bonne résistance aux chocs thermiques sont utilisées pour filtrer des métaux fondus. Des matériaux poreux (alumine, carbure de silicium) sont également employés pour la filtration des gaz d'échappement dans l'automobile.

L'utilisation des matériaux poreux comme catalyseurs ou supports de catalyseur est possible grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'ils développent. Les réactions chimiques interviennent lorsque le gaz est en contact avec les surfaces du matériau (souvent revêtu). L'objectif est donc d'offrir un maximum de surface au passage du gaz afin de traiter des débits importants.

Les bioréacteurs sont utilisés pour produire des réactions chimiques entre un liquide et des organismes ou enzymes piégés dans un matériau poreux. Les céramiques sont utilisées pour leur haute résistance chimique. Des pores de 15 nm à 70 nm de diamètre sont requis pour immobiliser des enzymes et des pores de 5 µm à 30 µm pour des microorganismes. Les matériaux présentant une répartition bimodale en taille de pores sont très employés dans ces applications. Ils permettent de fixer via les plus petits pores les microorganismes alors que les pores de plus grandes dimensions favorisent le transport du liquide [Sakka].

La présence de pores dans un matériaux céramique entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Le matériau s'oppose alors davantage au passage de la chaleur, ces propriétés isolantes sont améliorées. Les briques réfractaires représentent une des plus anciennes applications des matériaux céramiques poreux. Elles sont principalement utilisées pour la construction de fours. Les céramiques isolantes interviennent dans des applications

très variées. Dès les années 1970 des matériaux fibreux isolants, réutilisables, sont utilisés pour la protection thermique des navettes spatiales américaines lors de l'entrée dans l'atmosphère.

B. Méthodes d'élaboration

Les matériaux céramiques poreux sont élaborés selon différentes méthodes dont le choix est principalement déterminé par la structure poreuse désirée. Hirschfeld et al. propose un classement en quatre types : les matériaux fibreux, les structures cellulaires ouvertes, les structures cellulaires fermées et les membranes [Hirschfeld]. Les principales méthodes d'élaboration sont les suivantes :

- réalisation de mousses via l'infiltration de mousse de polymères ou l'utilisation d'agents moussants [Schwartzwalder].
- application d'un traitement thermique avec une température inférieure à celles habituellement employées pour élaborer le matériau dense.
- utilisation d'agents porogènes mélangés à des poudres céramiques.
- lixiviation de verres à séparation de phase.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux méthodes d'obtention de matériaux cellulaires présentant des tailles de pores submicrométriques. Une méthode récente pour obtenir des pores bien organisés consiste à infiltrer des cristaux colloïdaux par un précurseur. Le réseau de particules colloïdales polymériques est éliminé par traitement thermique [Wang], [Ni]. Des matériaux possédant une porosité ordonnée avec une taille de pores calibrée peuvent être obtenus par cette méthode. Cependant il est difficile de réaliser une infiltration complète par le précurseur. Le matériau présente alors une faible tenue mécanique et il est difficile de préparer des échantillons massifs. Tang et al. a présenté une approche nouvelle pour préparer des matériaux poreux ayant une microstructure bien définie [Tang]. Cette méthode consiste en l'assemblage spécifique de particules d'un latex et de céramique via un processus d'hétérocoagulation. Ce procédé consiste à mélanger par voie liquide des particules (céramique et latex) présentant des charges de surfaces de signes opposés. Sous l'effet d'attractions électrostatiques, les particules du latex se retrouvent entourées de céramique.

Après séchage et traitement thermique, les particules de latex laissent place à des vides, un matériau cellulaire est obtenu.

Nous avons combiné deux méthodes afin de réaliser des matériaux contenant de 45% à 75% de porosité. La première consiste à appliquer des traitements thermiques à des températures plus basses que celles utilisées traditionnellement pour fritter les matériaux. Le but étant de consolider le matériau en limitant la densification. La deuxième est l'utilisation d'agents porogènes (extrait sec de polymère, latex). La méthode présentée par Tang et al. a été utilisée pour élaborer des matériaux cellulaires en zircon monoclinique.

III. ELABORATION DE MATERIAUX A STRUCTURE POREUSE NON ORGANISEE

A. Elaboration et caractérisation de matériaux poreux en zircon stabilisée

1) Elaboration

Ces matériaux ont été élaborés à partir d'une suspension de zircone yttrée préparée à l'Université des Mines de Cracovie en Pologne. Cette suspension, obtenue par synthèse hydrothermale, contient 8% en mole d'oxyde d'yttrium [Buko]. Les cristallites ont une taille moyenne d'environ 6 nm comme le montre l'image obtenue au microscope électronique à transmission Figure III-2. Ces cristallites forment des agglomérats dont la taille moyenne mesurée au granulomètre laser est de 1 μm . La surface spécifique développée par cette poudre est de 169 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Cette suspension est mélangée à un extrait sec de polymère dispersé dans de l'eau. Le polymère est un produit commercial (Rhoimat UP 600B, Rhodia). La taille moyenne des particules polymériques dépend de la dilution. Elle est comprise entre 1 et 5 μm .

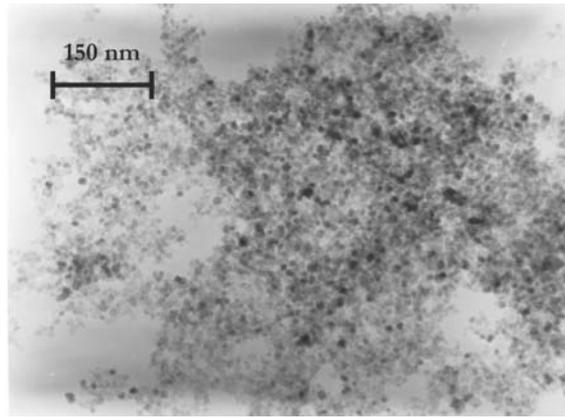


Figure III-2. Observation au microscope électronique à transmission des cristallites de zirconie stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8% mole).

Le mélange est réalisé en respectant le rapport suivant : $V_{\text{polymère solide}}/V_{\text{total de solide}}=0,7$. Il est ensuite séché pendant 24 heures à température ambiante. Des échantillons cylindriques sont préparés par compaction uniaxiale à 100 MPa de la pâte ainsi obtenue. Le traitement thermique présenté Figure III-3.a permet la consolidation du matériau. Un palier d'une heure à 600°C assure l'élimination de la partie organique, avant une montée plus rapide en température. Le taux de porosité du matériau final varie entre 45% et 75% par ajustement de la température maximale (T_{max}) du traitement thermique. La courbe dilatométrique Figure III-3.b permet d'optimiser le choix des températures T_{max} .

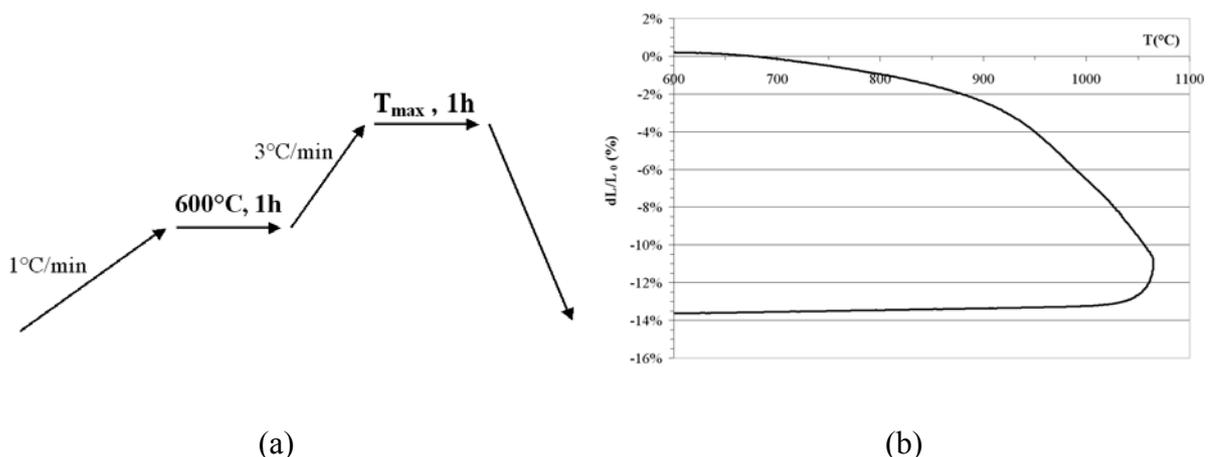


Figure III-3. (a) Traitement thermique de déliantage et de consolidation. (b) Courbe dilatométrique obtenue après déliantage à 600°C pendant une heure.

Des échantillons denses ont également été préparés à l'Université des Mines de Cracovie dans le but de déterminer la conductivité thermique de la matrice solide. Cette valeur étant nécessaire pour les calculs analytiques et pour les simulations numériques.

2) Caractérisation de la microstructure

Les taux de porosité en fonction des températures maximales imposées lors du traitement thermique sont reportées dans le Tableau 2. La densité théorique de la zircone (8% mole Y_2O_3) utilisée pour les calculs de taux de porosité est de 6,033 [Scott].

T_{max} (°C)	Densité apparente	Taux de porosité (%)
750	1,65	73
850	1,71	72
950	1,94	68
1000	2,27	62
1040	2,58	57
1070	2,97	51
1100	3,26	46

Tableau 2. *Taux de porosité en fonction de T_{max} .*

La Figure III-4 présente deux micrographies obtenues au MEB d'une fracture d'un échantillon fritté à 750°C. La taille et la forme des pores semblent hétérogènes. La taille des grains est inférieure à 100 nm et apparaît homogène. Les valeurs moyennes ont été mesurées pour les échantillons contenant 46% et 73% de porosité, elles sont respectivement de 62 nm et de 70 nm. La taille moyenne des grains pour le matériau dense a été évaluée par la méthode des intersections, après une révélation thermique des joints de grains, elle vaut 4 μm .

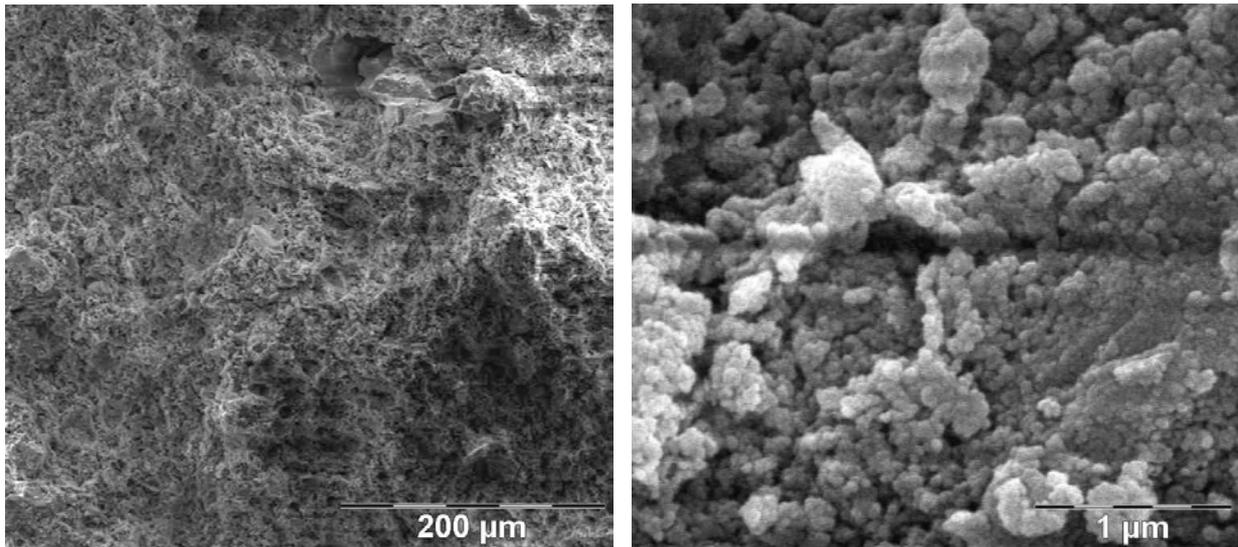


Figure III-4. Observations au microscope électronique à balayage d'une fracture d'un échantillon de zircone stabilisée contenant 72% de porosité.

Les courbes de porosimétrie au mercure Figure III-5 indiquent la présence de deux populations de pores. Des mésopores dont la taille est inférieure à 50 nm et des macropores dont la taille est supérieure à 50 nm. L'étude des courbes de porosimétrie montre que la fraction volumique des macropores est sensiblement constante et voisine de 30%. Celle des mésopores diminue lorsque la température maximale appliquée lors du traitement thermique augmente.

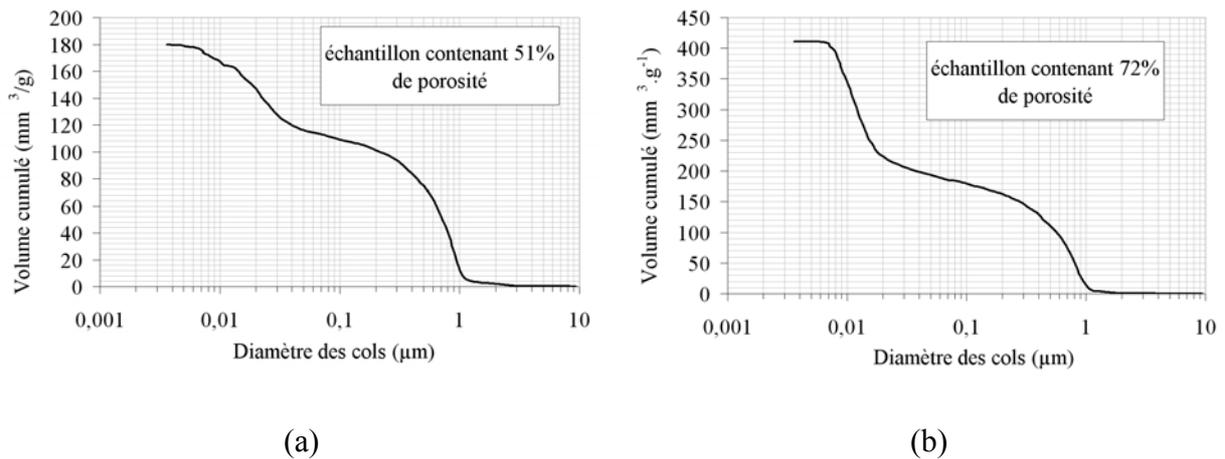


Figure III-5. Porosimétries au mercure. (a) Echantillon traité à 1070°C. (b) Echantillon traité à 850°C.

B. Elaboration et caractérisation d'alumine poreuse

1) Elaboration

Ces échantillons ont été préparés par voie sèche en mélangeant une poudre d'alumine à un extrait sec de polymère.

La poudre d'alumine (P172SB) présente une taille moyenne de grains de 500 nm. Elle est obtenue suivant le procédé Bayer.

L'extrait sec de polymère (Rhoimat UP150B, Rhodia) présente une taille moyenne de particules, donnée par la fabricant, de 80 μm . Le mélange se fait dans un mortier en agate en faisant varier la fraction volumique de polymère, que l'on note x, entre 0,6 et 0,85.

$$x = \frac{V_{\text{polymère}}}{V_{\text{polymère}} + V_{\text{alumine}}} \quad \text{Equ. III-1}$$

Les échantillons sont obtenus par compaction uniaxiale à 100 MPa, suivie de traitements thermiques présentés Figure III-6. A la différence du travail précédent le traitement thermique est identique pour tous les échantillons élaborés.

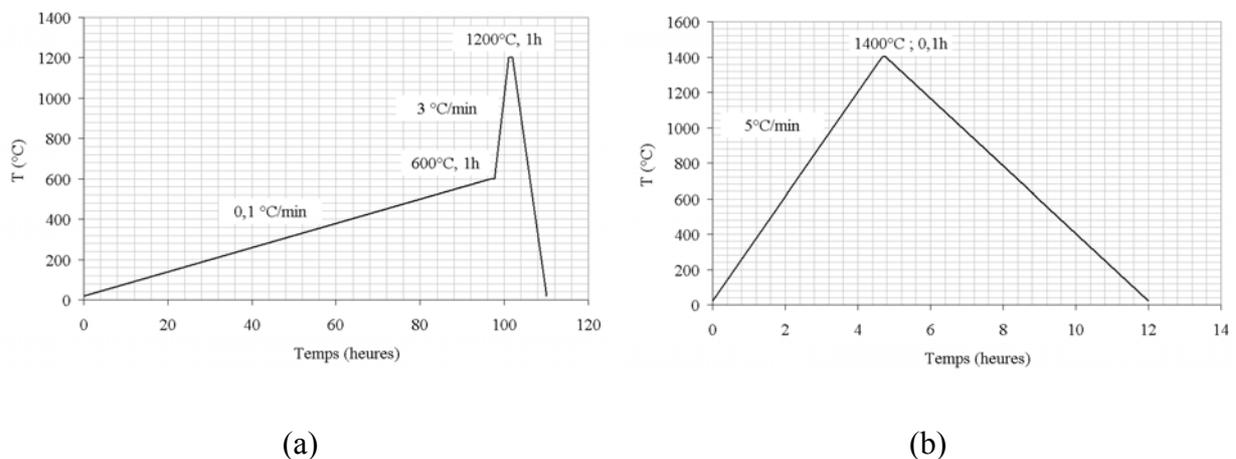


Figure III-6. Traitements thermiques. (a) Déliantage à 600°C et consolidation à 1200°C pour manipulation. (b) Consolidation finale à 1400°C.

2) Caractérisation de la microstructure

Le Tableau 3 présente la variation du taux de porosité en fonction de la fraction volumique de polymère x . La densité théorique de l'alumine utilisée pour les calculs est de 3,90.

x	Densité apparente	Taux de porosité (%)
0,6	1,99	49
0,7	1,58	59
0,75	1,39	64
0,8	1,22	69
0,85	1,08	72

Tableau 3. *Taux de porosité en fonction de x .*

La micrographie Figure III-7.a présente une fracture d'un échantillon contenant 72% de porosité. L'appréciation visuelle, qui ne pourrait être un élément suffisant de caractérisation, nous amène à émettre l'hypothèse selon laquelle les pores sont davantage organisés que dans le cas précédent des échantillons de zircone stabilisée. Le nombre d'interfaces par unité de longueur a été déterminé à partir d'observations de surfaces polies, afin d'évaluer la taille moyenne des grains par la méthode des intersections (Annexes). La micrographie Figure III-7.b a été obtenue après imprégnation dans une résine, polissage et révélation thermique de la microstructure à 1350°C. Le traitement thermique étant identique pour chaque échantillon élaboré, la taille moyenne des grains ne varie pas avec le taux de porosité et vaut 750 nm.

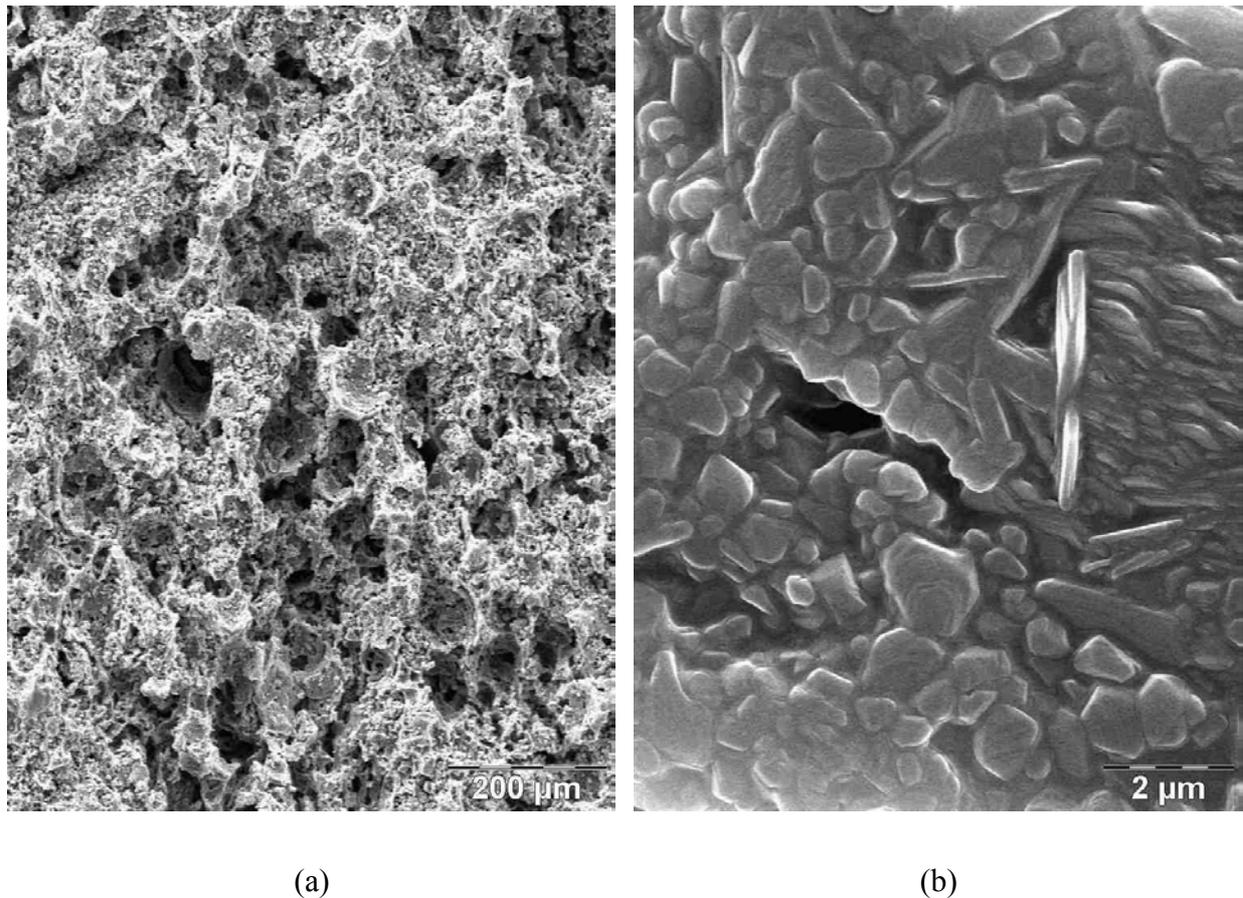


Figure III-7. *Observation au microscope électronique à balayage d'un échantillon d'alumine contenant 72% de porosité. (a) Fracture. (b) Surface polie.*

Les courbes de porosimétrie au mercure révèlent la présence d'une population de pores dont le diamètre moyen des cols est voisin de 15 μm . Des micrographies ont permis d'estimer la taille des pores à environ 80 μm , ce qui correspond à la taille des particules polymériques solides. La distribution en taille de cols d'un échantillon contenant 72% de porosité est présentée Figure III-8.

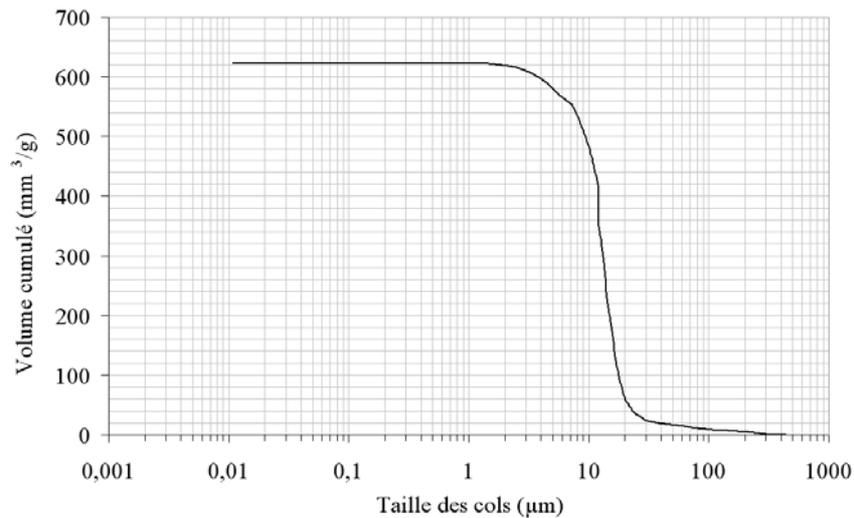


Figure III-8. Porosimétrie au mercure réalisée sur un échantillon contenant 72% de porosité.

IV. ZIRCON MONOCLINIQUE CELLULAIRE

A. Méthode d'élaboration

Des matériaux céramiques cellulaires, présentant donc une structure poreuse organisée, ont été élaborés à partir d'une suspension colloïdale de zircone monoclinique et d'un agent porogène : un latex. L'organisation cellulaire est obtenue suivant un processus d'hétérocoagulation qui a été évoqué précédemment et qui est représenté sur la Figure III-9.a. Sous l'effet d'attractions électrostatiques, les particules du latex se retrouvent entourées de zircone. Le matériau cellulaire Figure III-9.b est obtenu après traitement thermique. L'obtention de ces structures cellulaires nécessite deux conditions. Les particules du latex et de zircone doivent présenter des charges de surface de signes opposés. Le rapport des diamètres moyens des particules de polymère et de zircone doit être suffisamment grand pour atteindre les taux de porosité souhaités. Après une présentation de la suspension colloïdale de zircone et du latex nous détaillerons le processus d'hétérocoagulation appliqué à nos suspensions.

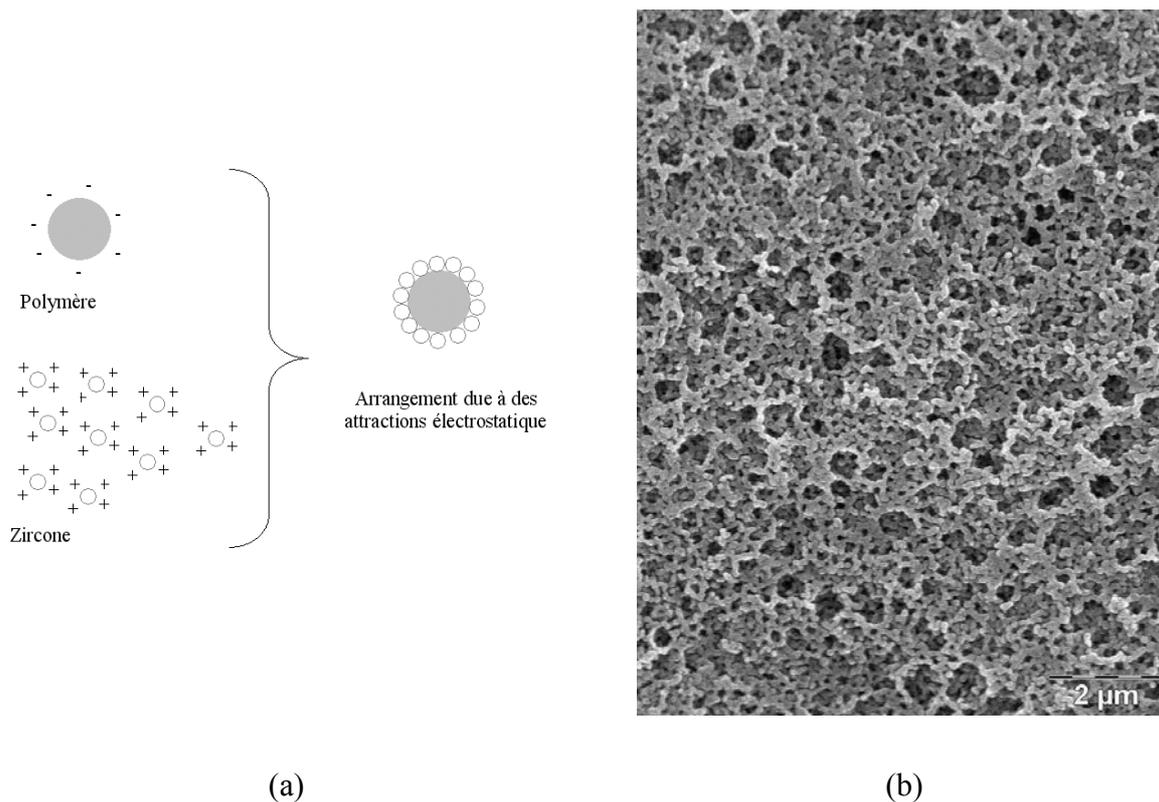


Figure III-9. (a) Principe de l'hétéro-coagulation. (b) Matériau cellulaire de zircone monoclinique.

1) La suspension colloïdale de zircone

La zircone de taille nanométrique peut être obtenue par synthèse à partir de composés métalloorganiques. Le système n-propoxyde de zirconium $Zr(OPr)_4$ modifié par l'acide acétique permet d'obtenir un précipité d'oxyacétate de zirconium, soluble dans l'eau [Jaccon]. Le traitement hydrothermal de la solution aqueuse correspondante donne des agrégats poreux de cristallites de zircone pure qui forment une solution colloïdale stable. La Figure III-10 montre des agrégats de cristallites traités à 600°C. La taille moyenne des cristallites varie en fonction du traitement thermique. Le diamètre des particules colloïdales et la nature des phases présentes dépendent des conditions du traitement hydrothermal. Le traitement est effectué avec une vitesse de montée en température de 2°C/min jusqu'à 240°C. Dans ces conditions, la taille moyenne des particules colloïdales est de 65 nm et la zircone est 100% monoclinique [Reveron]. Cette suspension colloïdale est stable pour des valeurs de pH inférieures à 5. Le potentiel zéta des particules colloïdales, mesuré au pH naturel de la suspension (2,3), vaut +55 mV.

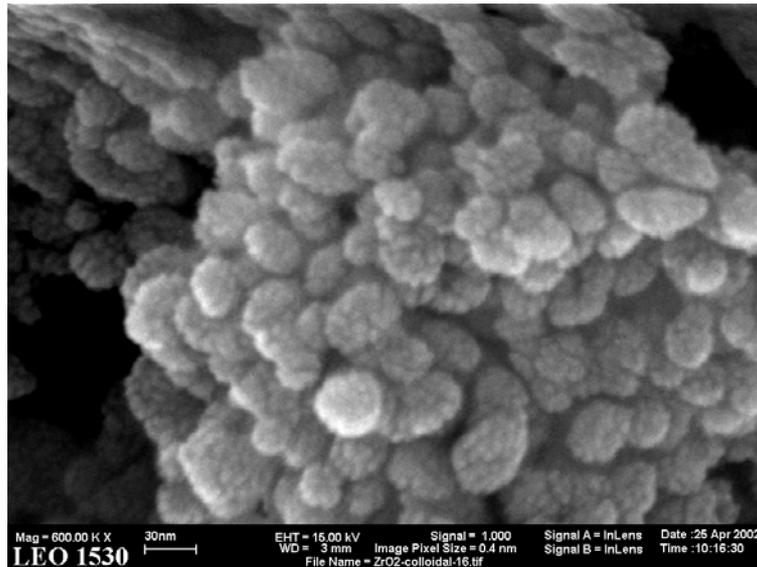


Figure III-10. *Agrégats de cristallites traités à 600°C.*

2) Le latex

Il existe deux catégories de latex commerciaux. Pour la réalisation de matériaux cellulaires avec une taille de pore calibrée, les meilleurs latex à utiliser seraient des suspensions colloïdales de particules polymériques dont la taille et la nature de la surface sont bien caractérisées. Les applications visées par ces suspensions sont, par exemple, l'étalonnage des techniques de mesure de taille ou, dans le domaine des matériaux, l'élaboration de cristaux colloïdaux. Cependant, l'obstacle à l'utilisation de ce type de latex est leur coût élevé.

La deuxième catégorie de latex est celle dont l'utilisation est banalisée, pour "grand public", comme, par exemple, dans le domaine de la peinture ou, comme liant pour le coulage en bande. Pour des raisons de coûts, nous avons préféré sélectionner des latex de cette catégorie, en fonction des données fournies par les fabricants et des résultats des caractérisations complémentaires. Des latex de pH inférieur à 5 ont été sélectionnés de manière à ne pas déstabiliser la suspension de zircone. Le deuxième critère concerne le diamètre des particules. Afin d'obtenir un matériau cellulaire, contenant jusqu'à 70% de porosité, la taille des particules polymériques doit être au minimum de 300 nm, les particules colloïdales de zircone ayant une taille moyenne de 65 nm. Enfin, pour satisfaire aux conditions de l'hétérocoagulation, la charge de surface des particules de polymère doit être négative. Si le pH et la taille moyenne des particules sont le plus souvent donnés par les fabricants de latex, il n'en est pas de même pour les charges de surface qui ont donc été

mesurées. L'intérêt d'une caractérisation détaillée du latex est la compréhension et la maîtrise de l'élaboration.

Le principal latex utilisé est le Mowilith 2975 fourni par la société Celanese. Il s'agit d'une suspension à base d'acétate de vinyle contenant 50% en masse de polymère. Son pH est de 3,5. La taille moyenne des particules élémentaires est de 300 nm. Des mesures de la répartition en taille de particules ont montré que le latex n'est pas parfaitement stable. En effet plusieurs populations de particules sont mises en évidence Figure III-11.a. Il a été possible d'isoler une population unique à 300 nm après, dilution, traitement ultrasonore et filtration (Figure III-11.a). Cependant la suspension est trop diluée pour pouvoir être utilisée dans un objectif d'élaboration de matériaux massifs. Les particules de polymère ont été observées au MEB après congélation du latex. La température de formation de film étant de 0°C, l'observation de la morphologie des particules ne peut se faire que par cryogénie. La micrographie Figure III-11.b met en évidence les particules élémentaires sphériques dont la taille est relativement calibrée. Cette micrographie est à mettre en relation avec la courbe granulométrique du latex obtenue après traitement ultrasonore et filtration. La variation du potentiel zêta des particules de latex, en fonction du pH est reportée sur la Figure III-12.

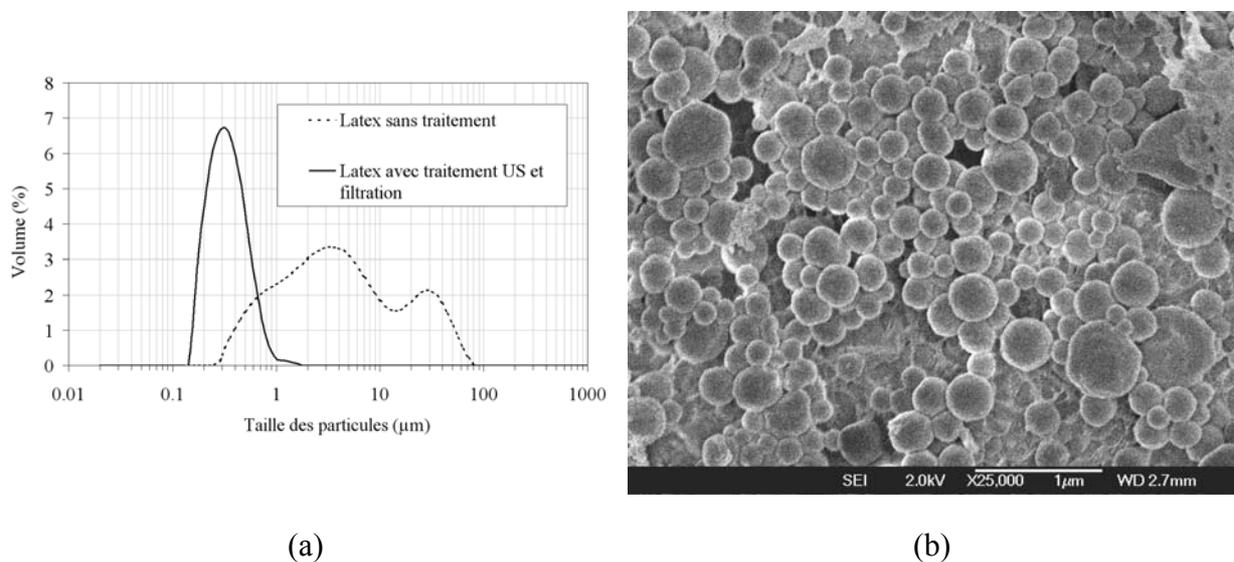


Figure III-11. (a) Granulométrie du latex. (b) Morphologie des particules de polymère.

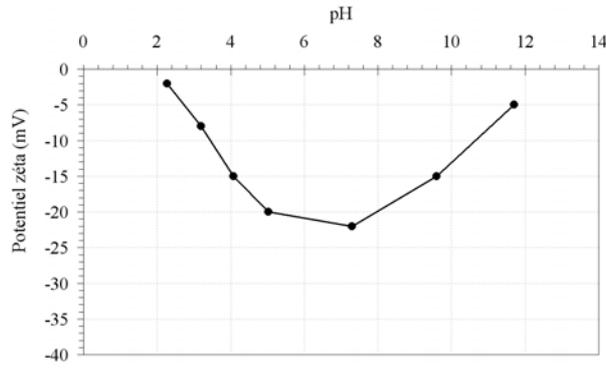


Figure III-12. *Potentiel zêta des particules du latex en fonction du pH.*

3) L'hétérocoagulation

Afin d'expliquer l'arrangement spécifique des particules au cours de l'hétérocoagulation, il convient d'évoquer un résultat important obtenu par Tang et al. L'élaboration de matériaux cellulaires via un processus d'hétérocoagulation nécessite que les particules de céramique et du latex présentent des charges de surface de signes opposés et de valeur absolue suffisamment élevée pour que les suspensions soient stables individuellement. Sans ces conditions le matériau final ne présente pas une structure cellulaire satisfaisante. Dans le cas de notre étude, le latex n'est pas une suspension stable, résultat en accord avec la faible valeur absolue de sa charge de surface. La structure cellulaire du matériau finale est pourtant satisfaisante. Pour expliquer ce résultat, nous avançons l'hypothèse selon laquelle les particules de zircone jouent le rôle d'un dispersant pour la suspension de latex qui est partiellement agglomérée. Nous proposons alors l'explication suivante.

La suspension de zircone est ajoutée, lentement et sous agitation, au latex en contrôlant le rapport v du volume des particules de latex sur le volume de toutes les particules Equ. III-2. Ce rapport représente le taux de porosité théorique que l'on obtiendrait si tout le solide présent dans le latex et lui seul donnait lieu à des pores après traitement thermique.

$$v = \frac{V_{\text{particules de latex}}}{V_{\text{particules de latex}} + V_{\text{particules de zircone}}} \quad \text{Equ. III-2}$$

Des mesures de répartition en taille des particules et de potentiel zêta ont été effectuées en fonction de l'ajout de zircone $(1-v)$ de manière à suivre le processus d'hétérocoagulation.

La Figure III-13.a présente les répartitions en taille de particules dans le mélange en fonction de l'ajout de zircone. Pour une fraction volumique ($1-v$) de 0,05 aucun signal traduisant la présence de particule libre de zircone ou du latex n'est détecté. Ceci suggère que toutes les particules de zircone se trouvent fixées sur celles du latex, formant des agglomérats dont la taille moyenne vaut $1 \mu\text{m}$ Figure III-15.a. Pour des fractions volumiques ($1-v$) supérieures (à partir de 0,1) des particules de zircone libres sont présentes dans le mélange. La taille moyenne de ces particules libres décroît lorsque ($1-v$) augmente de 0,1 à 0,2. L'hétérocoagulation consomme donc préférentiellement les plus petites particules de zircone.

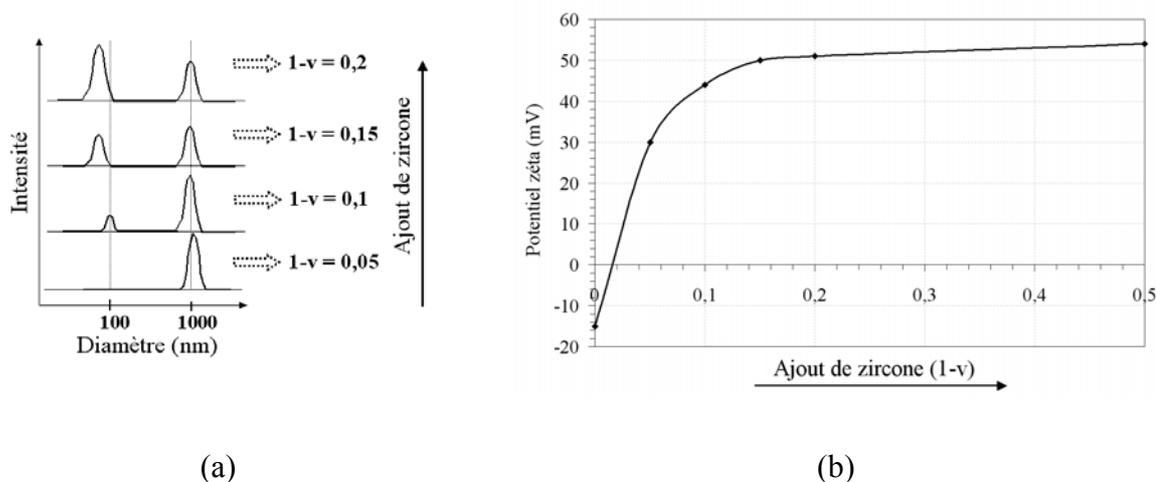


Figure III-13. Répartition en taille de particules (a) et potentiel zêta (b) en fonction de l'ajout de zircone.

Les mesures de potentiel zêta confirment que toutes les particules du latex ont fixé à leur surface des particules de zircone. En effet, même pour le plus faible ajout ($1-v = 0,05$, Figure III-14), aucun signal n'est détecté au voisinage de -15 mV , qui correspond au potentiel zêta des particules du latex au pH de travail ; les courbes obtenues ne présentent qu'un seul pic dont la valeur moyenne en fonction de l'ajout est reportée sur la Figure III-13.b.

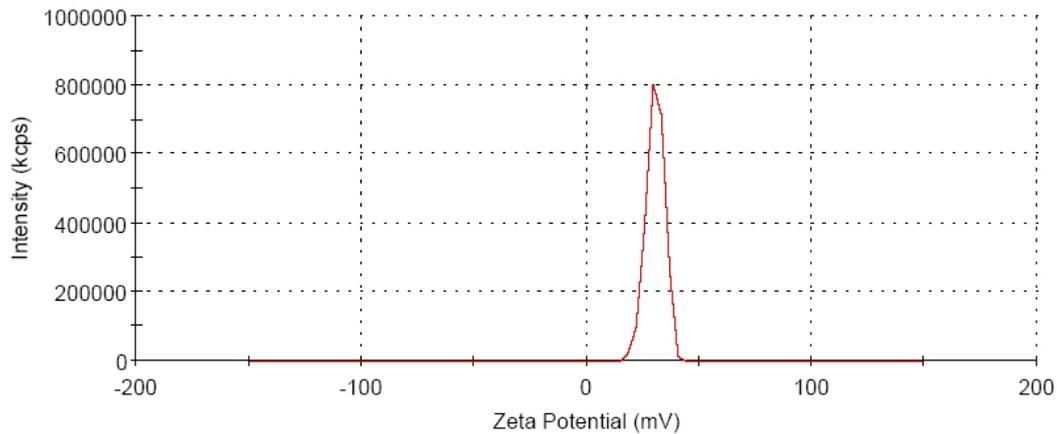


Figure III-14. *Potentiel zêta du mélange pour $1-v=0,05$.*

Au premier ajout ($1-v = 0,05$), la totalité de la zircone se fixe sur le latex mais sans le recouvrir entièrement. La zircone adsorbée écrante globalement la charge du latex mais il reste, néanmoins, à l'échelle de la particule de polymère, des zones de la surface avec une charge négative Figure III-15.a. La charge de surface globale est d'environ +30 mV et celle du latex a disparu. Au deuxième ajout ($1-v = 0,1$), les particules de zircone les plus volumineuses sont repoussées par celles déjà adsorbées et restent donc en suspension tandis que les plus petites ont une taille qui leur permet de se fixer sur la surface libre restante du latex Figure III-15.b. Ce phénomène, lié à des répulsions électrostatiques et à l'encombrement stérique, explique la diminution de la taille moyenne des particules de zircone en excès au fur et à mesure de l'ajout. Pour les ajouts suivants, le potentiel zêta moyen tend vers la valeur obtenue pour la suspension de zircone (+55 mV).

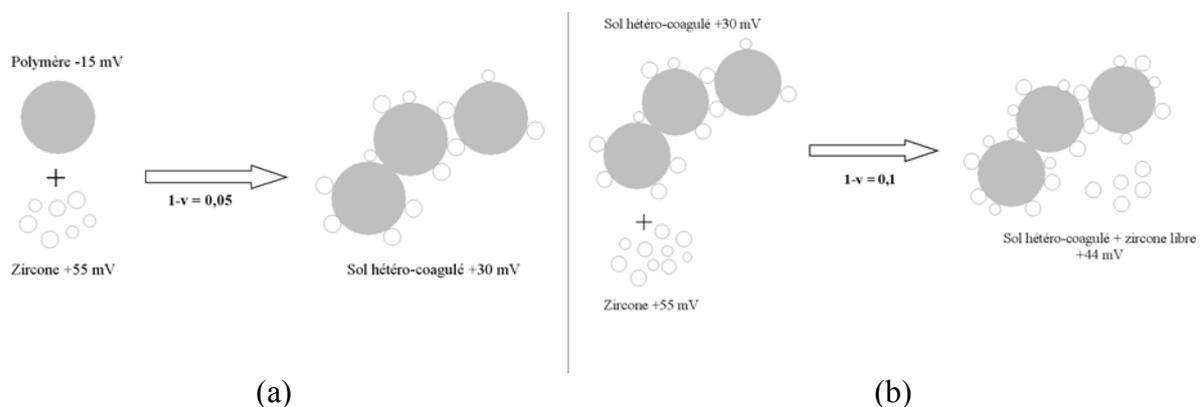


Figure III-15. *Suivi de l'hétérocoagulation (a) $1-v = 0,05$ (b) $1-v = 0,1$.*

B. Elaboration

L'objectif fixé est l'élaboration d'un matériau sans défaut présentant des dimensions géométriques suffisantes pour la mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash laser. La surface de l'échantillon doit recouvrir un disque de 8 mm de diamètre avec une épaisseur constante et supérieure à une valeur critique (Equ. III-13). Nous nous sommes fixés comme objectif une épaisseur supérieure à 0,5 mm. Nous avons choisi une mise en forme par coulage en bande. Des additifs, polypropylène glycol (PPG) et glycérol, ont été nécessaires pour améliorer la plasticité des bandes crues. Plusieurs suspensions de coulage ont été réalisées en faisant varier v entre 0,6 et 0,8. Ces suspensions ont été désaérées par agitation mécanique, puis coulées sur une feuille de Mylar. Les compositions précises des suspensions sont reportées dans le Tableau 4. Nous travaillons avec une fraction massique de solide identique pour la suspension de zircon et pour le latex, égale à 50%.

v	$m_{\text{zircon}} \text{ (g)}$	$m_{\text{polymère}} \text{ (g)}$	$V_{\text{eau}} \text{ (mL)}$	$V_{\text{PPG}} \text{ (mL)}$	$V_{\text{glycérol}} \text{ (mL)}$
0,6	5	1,15	6,15	0,29	0,05
0,7	5	1,17	6,79	0,44	0,08
0,8	5	3,07	10,14	0,76	0,14
0,9	5	6,91	24,06	1,71	0,32

Tableau 4. *Composition des suspensions pour le coulage.*

Une analyse thermogravimétrique a permis d'optimiser le cycle thermique (Figure III-16) avec de faibles vitesses de montées en température lors des pertes de masse.

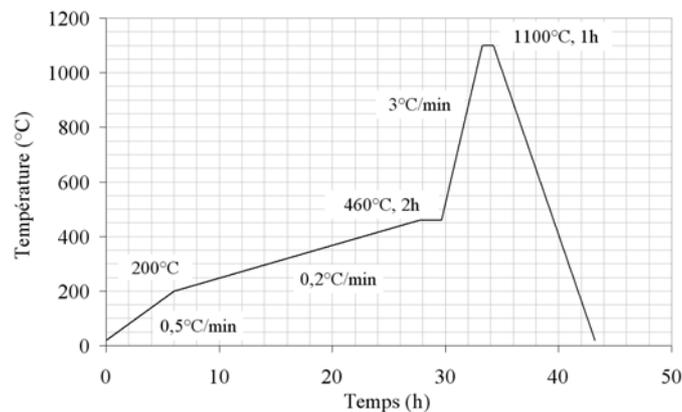


Figure III-16. *Traitement thermique pour le déliantage et la consolidation du matériau.*

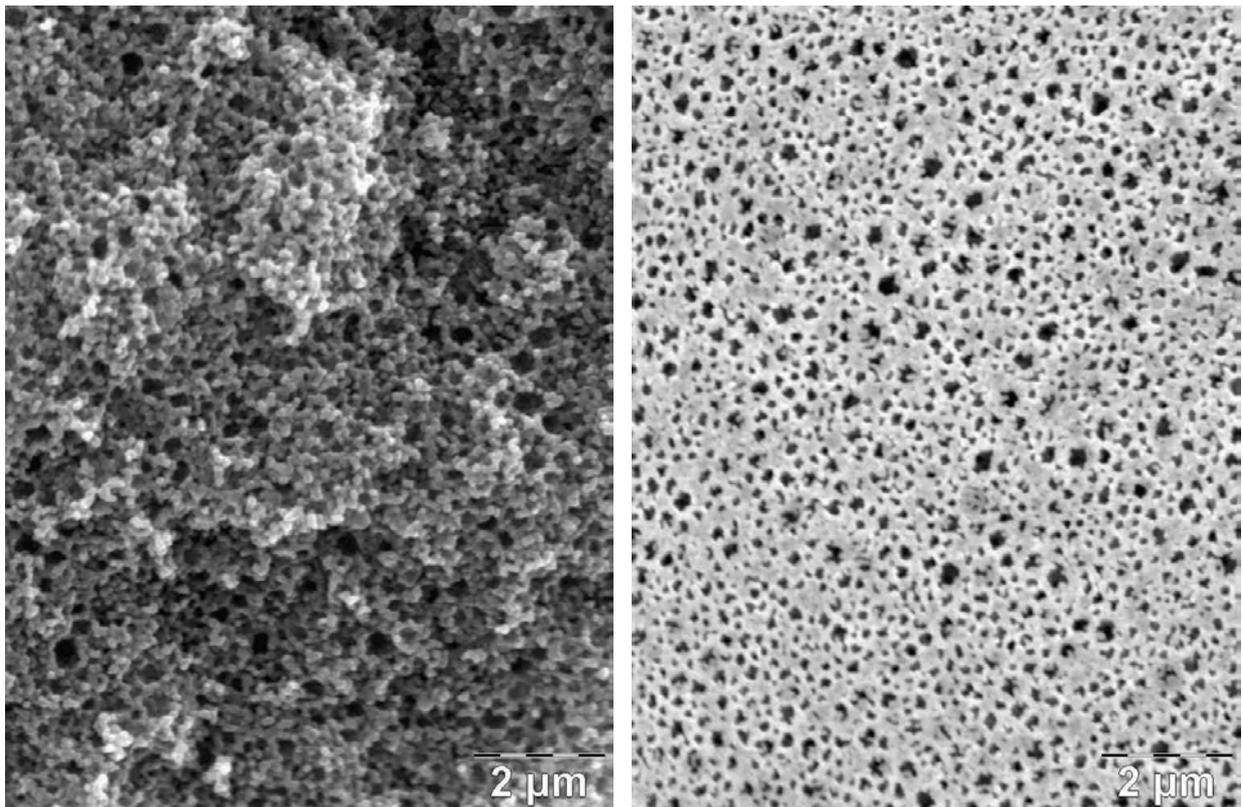
C. Caractérisation de la microstructure

Nous avons vu précédemment que pour des valeurs de $(1-v)$ supérieures à 0,1 (i.e. $v < 0,9$) toutes les particules du latex sont recouvertes de particules de zircone. Cependant seul les matériaux élaborés pour $v < 0,8$ présentent une tenue mécanique permettant leur manipulation. Les matériaux élaborés ne sont pas friables. Le Tableau 5 donne les taux de porosité atteints en fonction de la fraction volumique v de polymère. Un calcul géométrique basé sur un assemblage parfait de tétrakaïdécaèdres avec une épaisseur de parois de 70 nm et des pores de 300 nm de diamètre permet d'estimer le taux de porosité maximum que l'on peut espérer atteindre [Gibson]. Ce calcul donne une valeur de 74%. Expérimentalement nous avons atteint un taux de porosité de 69% avec ce latex. Un échantillon contenant 78% de porosité a été élaboré à partir d'un latex dont la taille moyenne des particules vaut 500 nm.

V	Densité apparente	Taux de porosité (%)
0,6	3,07	47
0,7	2,72	53
0,8	2,02	69
0,9	Tenue mécanique insuffisante	

Tableau 5. *Taux de porosité en fonction de v.*

La micrographie d'une fracture de l'échantillon contenant 69% de porosité (Figure III-17.a) montre une structure cellulaire avec une taille de pore calibrée égale au diamètre moyen des particules de latex (Figure III-11). La micrographie de la surface (Figure III-17.b) de l'échantillon (coté air) témoigne de l'arrangement spécifique présenté Figure III-9 entre les particules de latex et de zircone. La taille moyenne des grains vaut 65 nm.



(a)

(b)

Figure III-17. Zircone cellulaire contenant 69% de porosité. (a) Fracture, (b) surface coté air.

La porosimétrie au mercure, sur ce même échantillon, Figure III-18, met en évidence une répartition monomodale en taille de pores, avec une taille moyenne de cols comprise entre 100 nm et 200 nm.

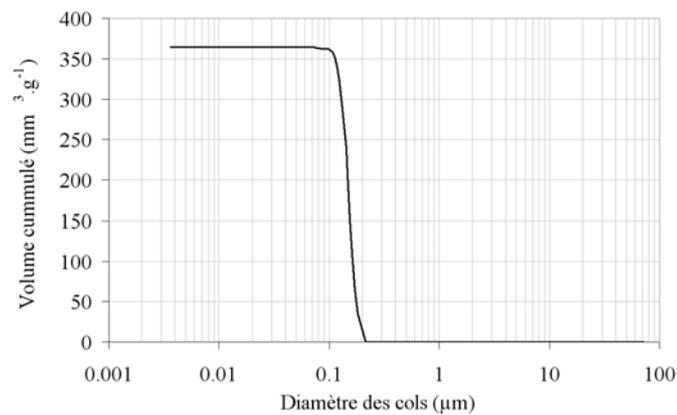


Figure III-18. Porosimétrie au mercure, courbe d'intrusion.

Nous venons de présenter les trois types de matériaux poreux qui font l'objet de cette étude. Nous allons maintenant nous intéresser à la détermination expérimentale de la conductivité thermique effective.

V. MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE (METHODE FLASH LASER)

La méthode flash laser est utilisée pour déterminer la diffusivité thermique des matériaux élaborés. En faisant l'hypothèse que le matériau poreux se comporte comme un milieu homogène, la conductivité thermique effective peut être calculée en utilisant la relation :

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad \text{Equ. III-3}$$

où α est la diffusivité thermique, ρ la masse volumique apparente et C_p la chaleur spécifique du matériau. La chaleur spécifique est déterminée d'après des valeurs bibliographiques ; dans le cas de la zircone selon les travaux de Leclercq [Leclercq].

La méthode flash laser a été développée par Parker [Parker], elle présente deux intérêts majeurs. La mesure est rapide et les échantillons peuvent être de petite taille. La technique flash laser fait partie du groupe des méthodes impulsionnelles. Le principe consiste à envoyer une impulsion énergétique sur la face avant d'un échantillon, la chaleur absorbée diffuse à travers le matériau et la diffusivité est déterminée par l'analyse de l'évolution de la température de la face arrière de l'échantillon (thermogramme).

Nous effectuons des mesures de diffusivité dans la gamme de température : 20°C – 1200°C. Nous présenterons ici les éléments clés du montage (la source d'énergie, les dispositifs permettant de suivre l'évolution de la température de la face arrière) ainsi que les méthodes d'analyse des thermogrammes et la préparation des échantillons.

A. Le laser

L'échauffement de la face avant se fait par un laser de type YAG dopé au néodyme. La longueur d'onde émise est de 1,054 μm et la durée d'impulsion de 450 μs pour approcher au maximum un pic de Dirac. L'énergie délivrée par le laser peut être modulée entre 28 et 128

Joules. Le diamètre du faisceau en sortie est de 16 millimètres, il faut ensuite tenir compte d'une divergence de 4 mrad.

B. Dispositifs de détection de l'évolution de la température

Nous disposons de différents détecteurs infrarouges dont les réponses spectrales sont centrées sur des longueurs d'onde différentes de manière à couvrir la gamme de température 20°C – 1200°C. Le détecteur est relié à un oscilloscope numérique via un préamplificateur. La Figure III-19 montre les réponses spectrales de deux détecteurs. Le détecteur MCT constitué d'une cellule photoconductrice en HgCdTe est utilisé pour des mesures entre 20°C et 500°C, le InSb (cellule photovoltaïque en InSb) pour les températures supérieures. L'avantage majeur du détecteur infrarouge est l'absence de contact avec l'échantillon.

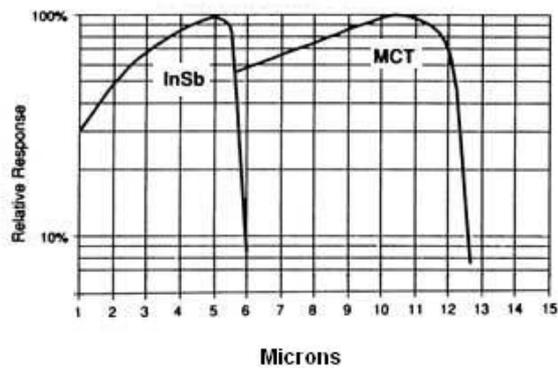


Figure III-19. Réponses spectrales des détecteurs infrarouges utilisés.

L'évolution de la température peut également être suivie à l'aide d'un thermocouple [Taylor]. Nous utilisons un thermocouple de type K (Chromel/Alumel). Les fils ne sont pas soudés, leurs extrémités sont positionnées sur la face arrière de l'échantillon séparées de quelques millimètres. Une faible épaisseur de laque d'argent permet d'assurer d'une part un contact thermique entre la surface de l'échantillon et les fils, d'autre part un contact électrique entre les fils (Figure III-20.a). Le signal est ensuite amplifié via le montage électrique présenté Figure III-20.b.

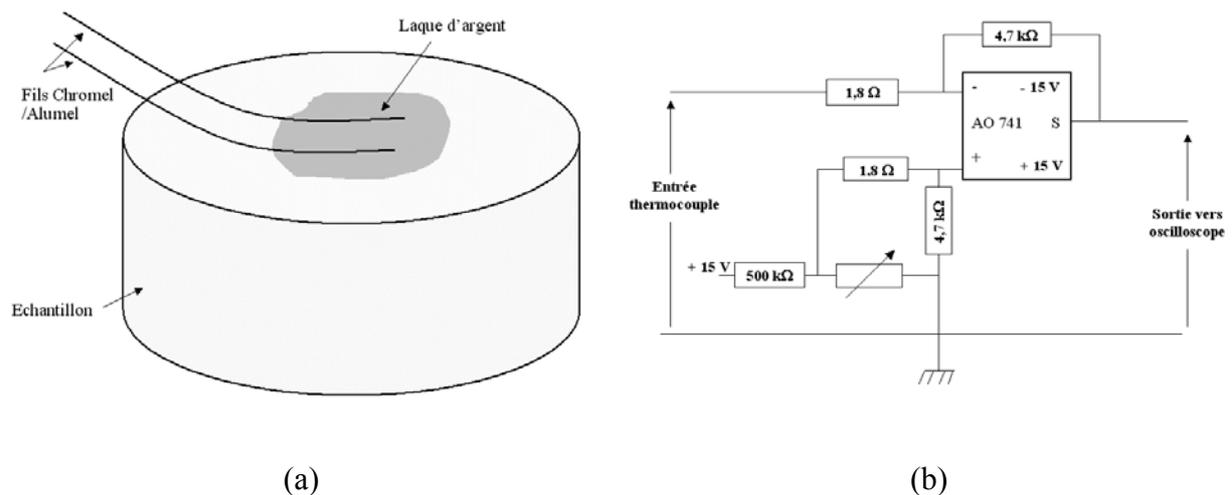


Figure III-20. Dispositif de suivi de l'évolution de la température à l'aide d'un thermocouple de type K. (a) Collage des fils sur l'échantillon. (b) Schéma électrique de l'amplification du signal.

L'utilisation d'un thermocouple est plus délicate en raison du contact direct avec l'échantillon. La question de l'influence de ce contact sur la validité de la mesure se pose naturellement. Nous avons donc comparé pour un échantillon de zircone stabilisée contenant 70% de porosité le signal obtenu avec un détecteur infrarouge à ceux obtenus avec des thermocouples dont l'épaisseur des fils varie. La Figure III-21 montre que les réponses obtenues avec le détecteur infrarouge et avec des fils de thermocouple de diamètre 0,1 millimètre sont quasiment superposées. L'écart entre les diffusivités thermiques calculées à partir de ces deux signaux est de 3%.

L'utilisation du thermocouple est toutefois réservée aux échantillons fragiles pour lesquels le détecteur infrarouge risquerait d'être endommagé.

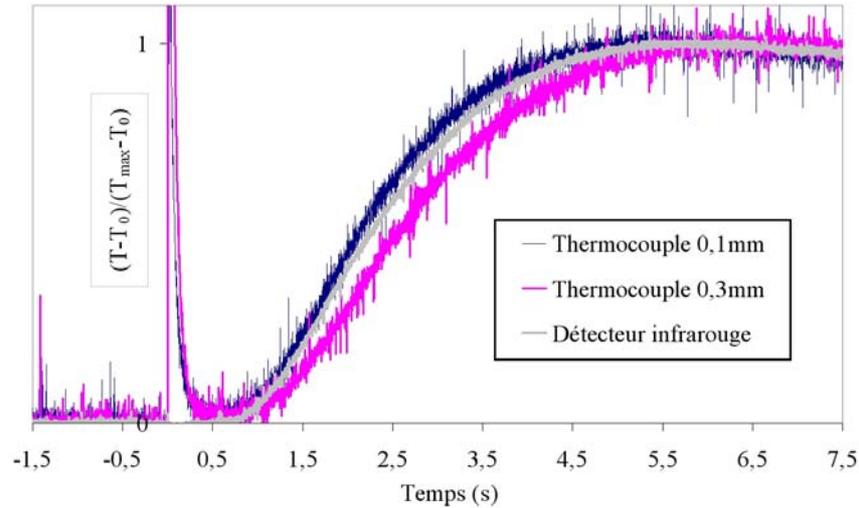


Figure III-21. Réponses obtenues avec un détecteur infrarouge et deux thermocouples ayant des diamètres de fils différents sur un échantillon de zircon (8% mole Y_2O_3), 70% de porosité, épaisseur : 2,06 mm.

C. Méthodes d'analyse des thermogrammes

1) Méthode de Parker

Le calcul proposé par Parker fait les hypothèses suivantes. Le matériau est homogène. L'impulsion laser est assimilée à un pic de Dirac. L'énergie est apportée uniformément sur l'échantillon qui après l'impulsion est supposé adiabatique. On considère un transfert de chaleur dans la direction z et on appelle ε l'épaisseur de la couche ayant absorbée l'énergie lors de l'impulsion. A l'instant $t = 0$ la couche d'absorption est supposée à la température : $T(z)=T_0+DT$ où DT est l'augmentation de température due à l'impulsion énergétique. T_0 est la température hors de la couche d'absorption à $t = 0$. DT est donnée par l'équation suivante :

$$DT = \frac{E}{A \rho C_p \varepsilon} \quad \text{Equ. III-4}$$

où E est l'énergie absorbée, A la section de l'échantillon qui reçoit la chaleur et C_p la chaleur spécifique du matériau.

L'équation Equ. III-5 de diffusion de la chaleur au sein du matériau est résolue avec les conditions initiales précédentes.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Equ. III-5}$$

Cette résolution est simplifiée par l'utilisation de la température réduite T^* et du temps réduit ω donnés par les équations :

$$T^*(e, t) = \frac{T(e, t) - T_0}{T_{\max} - T_0} \quad \text{Equ. III-6}$$

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{e^2} \quad \text{Equ. III-7}$$

Finalement la température réduite de la face arrière de l'échantillon est liée au temps réduit par l'équation Equ. III-8 dont le graphe est présentée sur la Figure III-22.a.

$$T^*(e, t) = 1 + 2 \sum_n^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad \text{Equ. III-8}$$

La diffusivité thermique est calculée par l'expression suivante qui fait intervenir l'épaisseur e de l'échantillon et le temps ($t_{1/2}$) nécessaire pour que la face arrière atteigne la moitié de sa température maximale.

$$\alpha = 0,139 \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Equ. III-9}$$

Cette approche faisant abstraction des pertes de chaleur, essentiellement par convection, d'autres méthodes ont été développées afin de prendre en compte cette contribution.

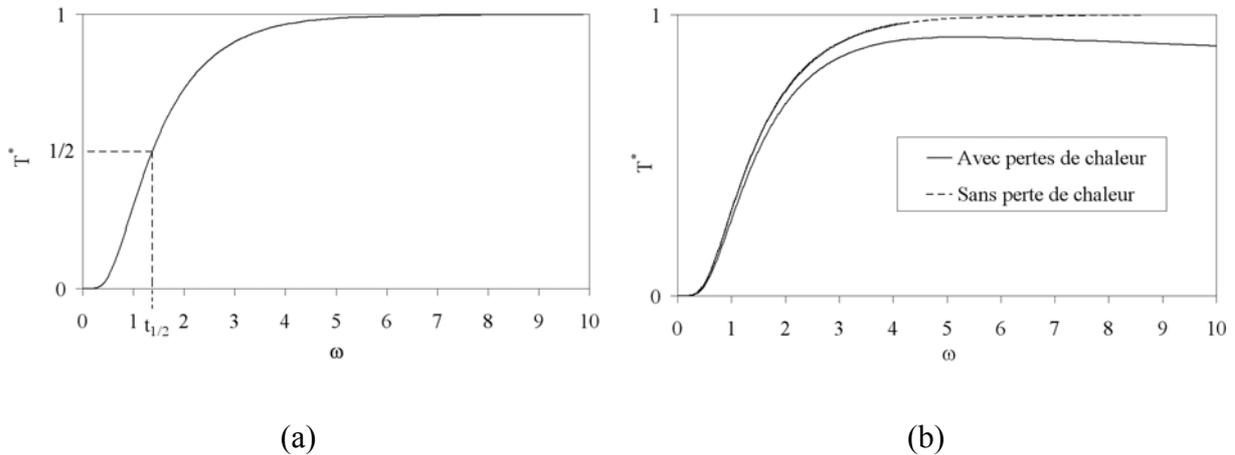


Figure III-22. *Température réduite en fonction du temps réduit sur la face arrière. (a) Sans perte thermique. (b) Avec pertes de chaleur sur les frontières de l'échantillon.*

Les pertes de chaleur sur les différentes faces de l'échantillon modifient la température maximale calculée dans le cas idéal précédent (Figure III-22.b). Ainsi l'estimation de la diffusivité thermique peut être faussée.

2) Méthode de Degiovanni

Les équations données par Degiovanni qui prennent en compte des pertes de chaleurs sur toutes les faces d'un échantillon cylindrique sont obtenues par la résolution de l'équation de la chaleur [Degiovanni,1][Degiovanni,2]. Les conditions aux limites ne sont plus adiabatiques mais font intervenir des coefficients d'échange de chaleur qui peuvent être différents sur les surfaces supérieure, inférieure et latérale. La détermination de la diffusivité fait intervenir des points particuliers de la courbe $T = f(t)$. En notant $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$ et $t_{5/6}$ les temps nécessaires pour que la température de la face arrière atteigne les fractions correspondantes de sa température maximale, Degiovanni propose trois équations permettant de calculer la diffusivité thermique.

$$\alpha_{1/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,8498 - 1,8451 \frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} + 1,0315 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Equ. III-10}$$

$$\alpha_{1/2} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,968 - 1,6382 \frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} + 0,6148 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Equ. III-11}$$

$$\alpha_{2/3} = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[5,1365 - 11,9554 \frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} + 7,1793 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad \text{Equ. III-12}$$

D. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons fait intervenir deux aspects importants qui sont le choix de l'épaisseur et une éventuelle opacification des surfaces.

Des études ont montré que l'épaisseur de l'échantillon doit être supérieure à une valeur critique (e_c) au dessus de laquelle la diffusivité mesurée n'est pas perturbée [Bouayad], [Mokhtari]. Nous utilisons l'équation Equ. III-13 donnée par Mokhtari, où τ est le temps d'impulsion du laser, pour déterminer l'épaisseur critique et nous vérifions toujours que nos échantillons ont une épaisseur supérieure à cette valeur.

$$e_c = \sqrt{230 \tau \alpha} \quad \text{Equ. III-13}$$

L'épaisseur ne doit cependant pas être trop importante afin de limiter la masse thermique de l'échantillon et rendre l'exploitation du signal plus aisée. En effet plus l'échantillon est mince, plus le temps de réponse de la face arrière est bref et le signal intense.

L'émissivité des surfaces est augmentée par l'utilisation d'un aérosol graphité afin de rendre plus importante, d'une part la quantité d'énergie absorbée par la face avant lors de l'impulsion et d'autre part la radiation émise par la face arrière. Ces deux effets permettent d'améliorer la qualité du signal et donc de la mesure. Maillet et Bouayad ont montré que, dans des conditions identiques à notre utilisation une ou deux pulvérisations de graphite ne modifient pas la mesure de la diffusivité thermique [Maillet], [Bouayad].

Lors de l'impulsion laser, dans le cas de matériaux semi-transparents, il peut arriver qu'une partie du faisceau soit transmise à travers l'échantillon provoquant une perturbation du thermogramme au voisinage de $t=0$. La préparation de la surface recevant l'impulsion laser peut dans ce cas faire intervenir l'application d'une couche de platine déposée à l'aide d'un pinceau, suivi d'un traitement thermique. Le but étant de limiter la transmission du faisceau laser dans le matériau. La Figure III-23 montre l'efficacité de cette couche. Les thermogrammes sont obtenus sur un échantillon de zircone stabilisée dense d'épaisseur 1,98

mm à l'ambiante. L'analyse de ces thermogrammes par les méthodes de Parker et Degiovanni donnent des résultats identiques à 2% près.

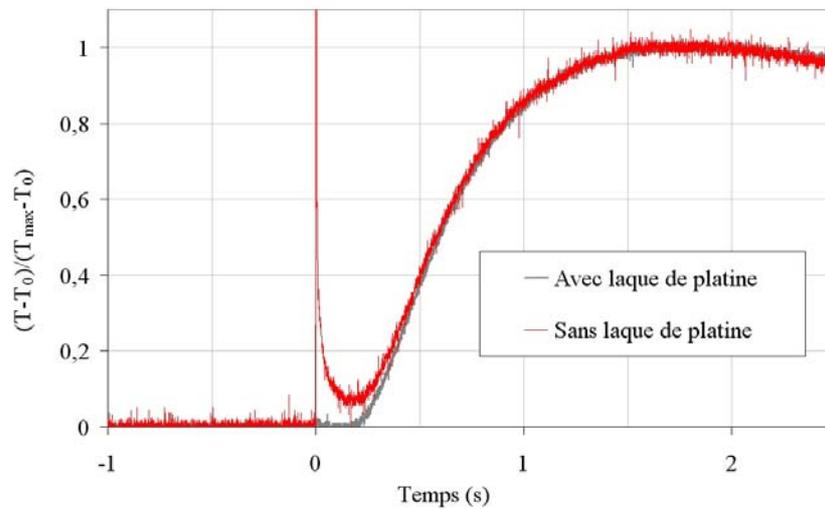


Figure III-23. Réponses obtenues sur un échantillon de zircone (8% mole Y_2O_3) dense, épaisseur : 1,98 mm, avec et sans application de laque de platine sur la face avant.

VI. CONCLUSION

Trois types de matériaux poreux ont été préparés, présentant des microstructures différentes. Des matériaux en zircone stabilisée dont la structure poreuse est hétérogène et la répartition en taille de pores bimodale. Des échantillons d'alumine dont la structure poreuse semble davantage organisée, avec une répartition monomodale en taille de pores. Enfin des matériaux cellulaires en zircone monoclinique. Les taux de porosité varient de 45% à 75%.

Nous allons maintenant nous intéresser, d'une part, à l'influence des paramètres microstructuraux, taille des grains, taille des pores, organisation de la structure poreuse, sur la conductivité thermique effective et d'autre part, au rôle des transferts radiatifs dans les pores lorsque la température est élevée ($>500^\circ\text{C}$).

Références

[Bouayad] Bouayad, H., Contribution à la caractérisation thermique de matériaux multicouches. Problème de l'homogénéisation. *Thèse Université de Limoges*, 1993, N° 27-1993, p. 69-118.

[Buko] Bucko, M. M. & Haberko, K., Crystallization of Zirconia under Hydrothermal Conditions. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, **78**, 3397-3400.

[Degiovanni,1] Degiovanni, A., Contribution à l'étude de la diffusivité thermique. *Thèse de doctorat d'état Lyon*, 1975, N° 75-19.

[Degiovanni,2] Degiovanni, A., Diffusivité et méthode flash. *Rev. Gen. Therm. Fr.* 1977, N°185, 420-441.

[Gibson] Gibson, L. J., Ashby, M. F., Cellular Solids Structure and Properties. *Pergamon Press* 1988, p. 23-24.

[Hirschfeld] Hirschfeld, D. A., Li, T. K., Liu, D. M., Processing of Porous Oxide Ceramics. *Key Eng. Mat.* 1996, **115**, 65-80.

[Ishizaki] Ishizaki, K., Komarneni, S., Nauko, M., Porous Materials Process Technology and applications. Kluwer, London, U.K., 1998.

[Jacon] Jacon, T., Poudres ultra-fines de zircone : synthèse par voie chimique en solution. *Thèse Université de Limoges*, 1990, N° 6-1990.

[Leclercq] Leclercq, B., Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires. *Thèse Université de Limoges*, 2002, N° 31bis.

[Maillet] Maillet, D., Moyne, C., Rémy, B., Effect of a thin layer on the measurement of the thermal diffusivity of a material by a flash method. *Int. J. Heat & Mass Transfer* 2000, **43**, 4057-4060.

[Mokhtari] Mokhtari, A., Application d'une méthode aux différences finies pour déterminer la diffusivité thermique de matériaux multicouches. *Thèse Université de Limoges*, 1995, N° 8-1995, p. 96-112.

[Ni] Ni, P., Dong, P., Cheng, B., Li, X., Zhang, D., Synthetic SiO₂ Opals. *Adv. Mater.* 2001, **13** [6], 437-441.

[Parker] Parker, W. J., Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity. *J. Appl. Phys.* 1961, **32**, 1679-1684.

[Reveron] Reveron, H., Vesteghem, H., Synthesis and thermal behaviour of nanostructured ZrO₂ powders obtained under hydrothermal conditions. *J. of Nanoscience and Nanotechnology* 2005, **5**, [10], 1643-1650.

[Sakka] Sakka, S., *Ceram. Japan* 1989, **24**, 601-607.

[Schaefer] Schaefer, D.W., *Mater. Res. Sc. Bull.* 1994, **19**, 14-17.

[Schwartzwalder] Schwartzwalder, K., Somers, A. V., Method of Making Porous Ceramic Articles. *U.S. Patent No. 3,090,094*, May 1963.

[Scott] Scott, H. G., Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mat. Sci.* 1975, **10**, 1527-1535.

[Shiraki] Shiraki, Y., History of Technology of Ceramics (in Japanese), *Gihodo Tokyo* 1983, p. 206.

[Tang] Tang, F., Fudouzi, H., Uchikoshi, T., Sakka, Y., Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, **24**, 341-344.

[Taylor] Taylor, R., An investigation of the heat pulse method for measuring thermal diffusivity. *J. Appl. Phys.* 1965, **16**, 509-515.

[Wang] Wang, D., Salgueirino-Maceira, V., Liz-Marzan, L. M., Caruso, F., Gold-Silica Inverse Opals by Colloidal Crystal Templating. *Adv. Mater.* 2002, **14** [12], 908-912.

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE LA STRUCTURE POREUSE SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE

I. INTRODUCTION

Le rôle de la microstructure sur la conductivité thermique effective de matériaux poreux a été étudié par le biais de mesures expérimentales et de prédictions, par des modèles analytiques et des simulations numériques. Nous présenterons les résultats obtenus pour les trois types de matériaux poreux étudiés au Chapitre III. Etant donné les méthodes d'élaboration, les résultats présentés dans ce chapitre ne concernent pas les structures poreuses s'opposant préférentiellement au passage du flux de chaleur dans une direction particulière, i.e. avec forme et orientation privilégiées des pores.

Nous avons choisi de comparer les résultats expérimentaux à deux modèles analytiques. Premièrement, le modèle de Hashin et Shtrikman qui permet de déterminer les bornes supérieure et inférieure les plus restrictives de la conductivité thermique effective [Hashin]. Deuxièmement, le modèle de percolation via l'expression de Landauer dont les hypothèses prennent en compte le caractère ouvert et pénétrant de la porosité, que l'on retrouve dans les structures poreuses de nos matériaux [Landauer]. L'utilisation du modèle de percolation ne fait intervenir que les conductivités thermiques des deux phases et le taux de porosité, cependant nous montrerons que l'on peut intégrer aux calculs des informations concernant la microstructure du matériau. Les modèles numériques utilisés ont été présentés au Chapitre II, ils ont été choisis pour vérifier des hypothèses concernant le rôle de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Des conclusions quant à l'élaboration de matériaux isolants seront finalement proposées.

II. ECHANTILLONS DE ZIRCON STABILISÉE, STRUCTURE POREUSE NON ORGANISÉE

Pour l'élaboration de matériaux poreux isolants, il paraît judicieux d'utiliser un solide qui présente une conductivité thermique intrinsèque basse. Ainsi les premiers matériaux ont été élaborés à base de zircone stabilisée dont la conductivité thermique est voisine de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Le Tableau 6 résume les différentes caractéristiques de ces échantillons.

Nature du solide	Zircone stabilisée
Taux de porosité	45% - 73%
Taille des grains	60nm – 70nm
Taille des pores	2 populations (10 nm et 1 μm)

Tableau 6. *Principales caractéristiques des matériaux poreux de zircone stabilisée.*

A. Conductivité thermique de la matrice solide

Entre 300K et 1000K, Raghavan a montré que la conductivité thermique de la zircone monoclinique décroît avec la température selon un comportement linéaire en fonction de $1/T$ [Raghavan]. Ce comportement est caractéristique d'une diffusion des phonons par des processus Umklapp. La conductivité thermique décroît fortement avec l'ajout d'oxyde d'yttrium, phénomène expliqué par l'augmentation de la concentration en défauts [Leclercq]. La conductivité thermique de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium présente un comportement en fonction de la température similaire à celui d'un matériau amorphe, i.e. très faiblement influencé par les variations de température. La conductivité thermique d'échantillons de zircone contenant 8,2% en mole d'oxyde d'yttrium a été mesurée par Raghavan, pour une taille de grain de 150 nm, la valeur est de $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Raghavan]. La conductivité thermique de monocristaux de zircone yttrée a été déterminée par Bisson et al. sur un diffusimètre à haute résolution spatiale utilisant la thermographie infrarouge stimulée [Bisson]. Pour une teneur de 8,3% en mole d'oxyde d'yttrium, la valeur obtenue est de $2,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Nous avons mesuré la conductivité thermique d'un échantillon dense préparé à partir de la poudre utilisée pour l'élaboration des matériaux poreux. La taille des grains étant de 4 μm , l'effet de la résistance thermique des joints de grains peut être considéré comme

négligeable. La valeur expérimentale obtenue est de $2,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit un écart avec les valeurs de Bisson et Raghavan inférieur à 5%.

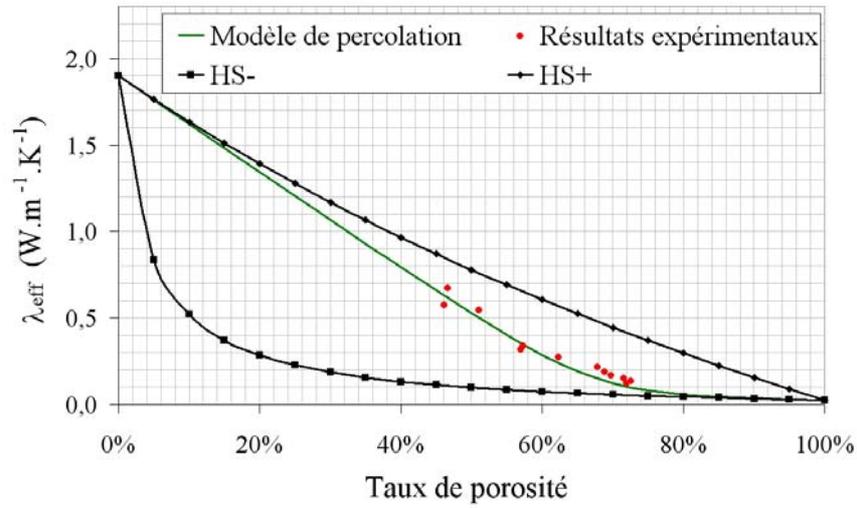
La valeur de la conductivité thermique du squelette solide, nécessaire pour les calculs analytiques et pour les simulations numériques, a été calculée à partir de la valeur déterminée par Bisson et al. pour un monocristal, modulée par l'équation Equ. I-18 afin de prendre en compte la résistance thermique des joints de grains [Bisson]. La valeur ainsi obtenue est de $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, le détail du calcul est reporté dans le Tableau 7. La valeur de la résistance thermique des joints de grains a été évaluée par Yang et al. [Yang].

$\lambda_{\text{single crystal}}$ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Taille moyenne des grains (nm)	R_{int}^* ($\text{m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$)	λ_{poly} ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
2,3	60-70	$0,5.10^{-8}$	1,9

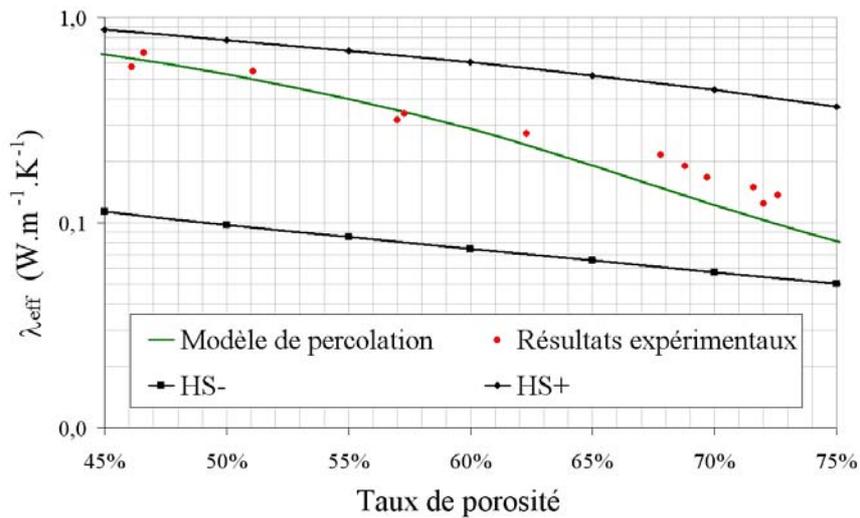
Tableau 7. *Détail du calcul de la conductivité thermique de la matrice solide.*

B. Conductivité thermique des échantillons poreux

Les variations de la conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité, déterminées expérimentalement et par calcul analytique, sont reportées Figure IV-1. Les résultats expérimentaux sont compris entre les bornes, inférieure et supérieure, du modèle de Hashin et Shtrikman. Ils sont proches des valeurs calculées par le modèle de percolation pour des taux de porosité inférieures à 65%. Cet accord peut s'expliquer par l'hypothèse d'interpénétration des phases qui est à la base du modèle de percolation et qui permet d'approcher au mieux la microstructure d'un matériau poreux hétérogène, présentant une porosité ouverte et pénétrante. Cette adéquation peut être améliorée par la prise en compte d'informations concernant la microstructure.



(a)



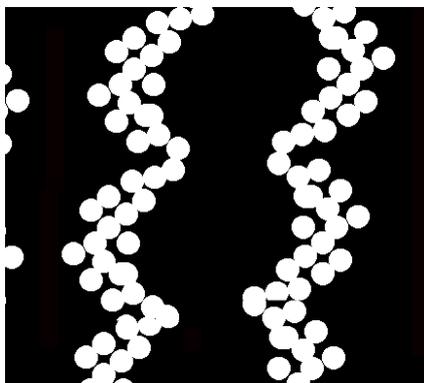
(b)

Figure IV-1. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité pour les échantillons de zircone stabilisée. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (a) Echelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

1) Effet de la répartition en taille de pores

a) Approche expérimentale et analytique

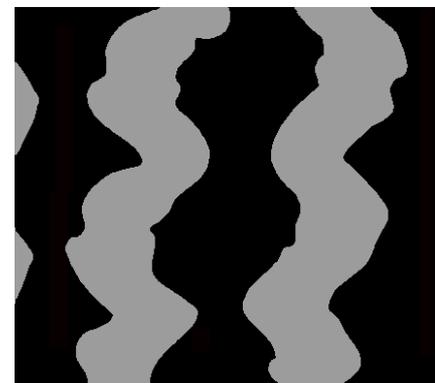
Le modèle établi par Landauer fait l'hypothèse d'un découpage du matériau en régions de phase 1 et 2 de tailles similaires (Figure II-8). Les courbes de porosimétrie au mercure, Figure III-5, pour ces échantillons, mettent en évidence deux populations de pores schématisées sur la Figure IV-2.a, formant deux réseaux distincts (un de mésopores et un de macropores). Ainsi une estimation plus rigoureuse de la conductivité thermique effective, par l'utilisation du modèle de percolation, peut être menée en effectuant un calcul en deux étapes illustrées par la Figure IV-2. Dans un premier temps la conductivité thermique effective du mélange constitué par le solide et les mésopores (Figure IV-2.b) est calculée, elle est notée $\lambda_{\text{solide+mésopores}}$. La conductivité thermique effective du matériau est ensuite déterminée en utilisant la valeur précédemment calculée et en tenant compte de la fraction volumique de macropores. Ce calcul nécessite, pour chaque échantillon, la détermination des volumes respectifs occupés par le solide, les mesopores et les macropores, via l'étude de la courbe de porosimétrie au mercure. Le Tableau 8 présente le détail du calcul pour cinq échantillons.



(a) solide (blanc), mésopores et macropores (noir)



(b) solide (blanc), mésopores (noir)



(c) solide + mésopores (gris), macropores (noir)

Figure IV-2. Schématisation du calcul en deux étapes par l'expression de Landauer.

Les valeurs déterminées à partir de l'expression de Landauer, prenant en compte la répartition bimodale en taille de pores, sont comparées aux résultats expérimentaux sur la Figure IV-3. D'un point de vue purement analytique la conclusion suivante peut être faite : une répartition bimodale en taille de pores entraîne une augmentation de la valeur de la conductivité thermique effective en comparaison avec une répartition monomodale.

Taux de porosité	$V_{\text{mésopores}}$		$\lambda_{\text{solide+mésopores}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$V_{\text{macropores}}$			λ_{eff} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
	$V_{\text{mésopores}}$	$+ V_{\text{solide}}$		$V_{\text{macropores}}$	$+ V_{\text{mésopores}}$	$+ V_{\text{solide}}$	
72%	0,59		0,32	0,30			0,19
68%	0,53		0,46	0,30			0,27
62%	0,46		0,63	0,31			0,36
57%	0,38		0,86	0,31			0,48
51%	0,30		1,08	0,32			0,59

Tableau 8. *Détail du calcul de la conductivité thermique effective par l'expression de Landauer en deux étapes.*

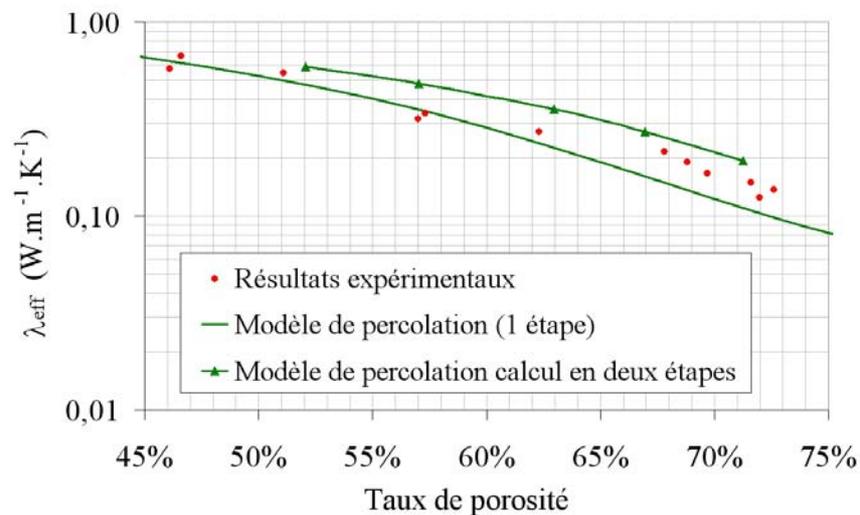


Figure IV-3. *Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité pour les échantillons de zircone stabilisée. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.*

La divergence des résultats expérimentaux par rapport aux prédictions du modèle de percolation, appliqué en une seule étape, au-delà de 65% de porosité peut être justifiée par la présence de deux populations de taille de pores.

Selon la théorie de la percolation, appliquée au cas des matériaux poreux, au delà du seuil de percolation (70% de porosité) la phase solide n'est plus interconnectée. Le matériau perd donc sa tenue mécanique. Nos matériaux présentent une tenue mécanique au moins suffisante à leur manipulation et à leur caractérisation même au-delà de 70% de porosité ce

qui peut s'expliquer par le fait que nous n'avons pas dépassé le seuil de percolation pour chacun des réseaux de mésopores et de macropores pris individuellement. La validité du choix du modèle analytique n'est donc pas mise en cause.

b) Approche numérique et analytique

Les valeurs de conductivité thermique effective déterminées par simulation numérique sur les modèles avec répartition aléatoire des pores et une distribution en taille monomodale (Figure IV-4) sont comparées aux prédictions analytiques obtenues par le modèle de percolation sur la Figure IV-5. Ces résultats ont déjà été présentés au Chapitre II, dans le cadre d'un exemple sur la méthode de détermination de la conductivité thermique effective par simulation numérique. Ces modèles numériques ont été choisis car ils présentent une porosité ouverte, pénétrante et aléatoire similaire à celle des échantillons poreux. En outre les hypothèses sont semblables à celles du modèle de percolation, i.e. deux phases interconnectées avec un découpage en objets de tailles similaires de phase 1 et 2.

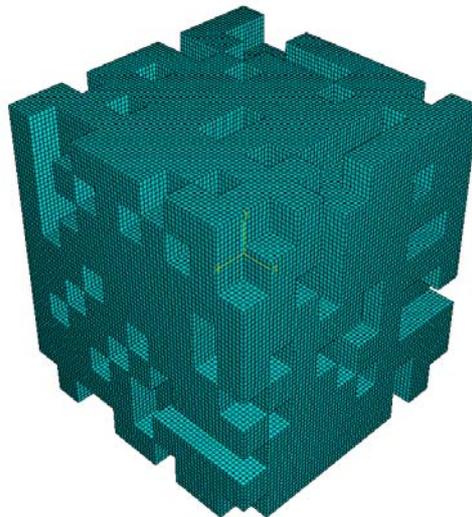
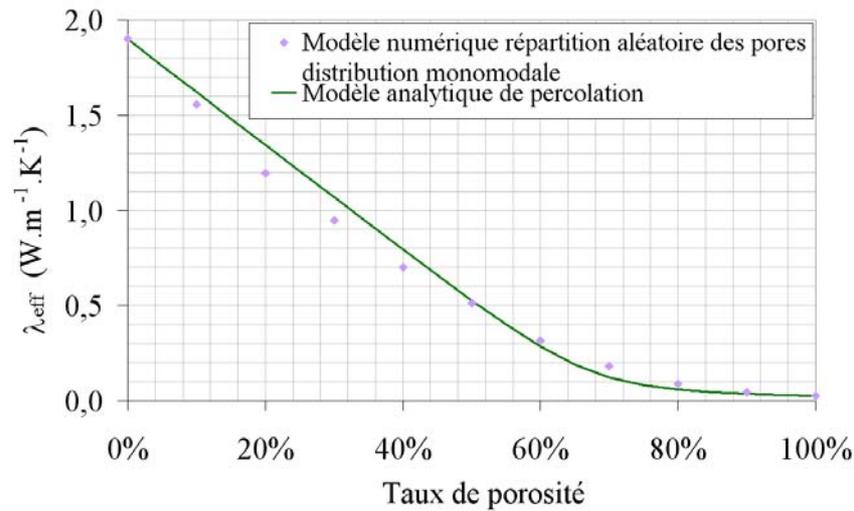
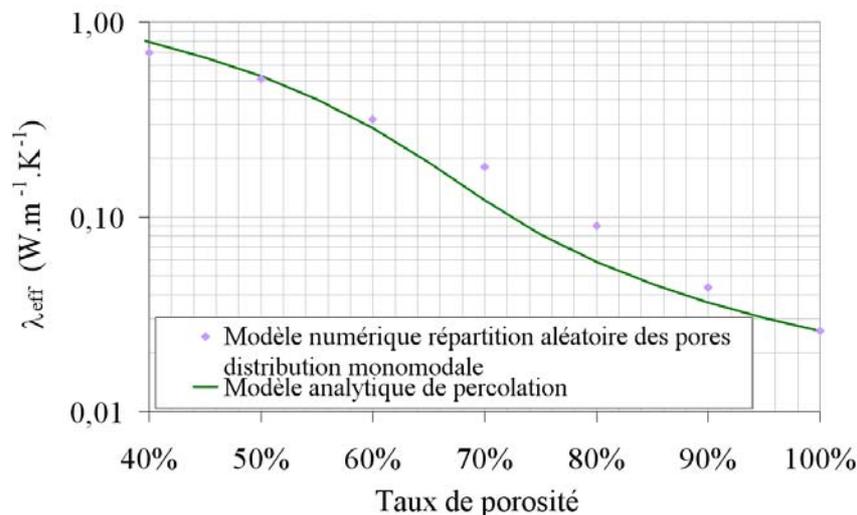


Figure IV-4. *Modèle numérique avec répartition aléatoire des pores. Distribution monomodale en taille de pores.*



(a)



(b)

Figure IV-5. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée par simulation numérique et par calcul analytique. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Les conductivités thermiques déterminées pour ces modèles numériques sont très proches de la courbe calculée par l'expression de Landauer. Les hypothèses du modèle numérique et du modèle analytique étant semblables, ce résultat n'est pas surprenant, il est cependant très satisfaisant. Rappelons que les modèles numériques peuvent être générés avec une condition de continuité de la phase solide (Chapitre II) qui fonctionne pour des taux de

porosité inférieurs à 70%. Les résultats des simulations numériques sont identiques avec ou sans cette condition.

Les résultats des simulations numériques obtenus avec des répartitions en taille de pores monomodale (Figure IV-6.a) et bimodale (Figure IV-6.b) sont comparés sur la Figure IV-7. Dans le cas des modèles avec une répartition bimodale en taille de pores, la fraction volumique des macropores est fixée à 30%, valeur mesurée pour les matériaux réels (Tableau 8). Le rapport des tailles macropore/mesopore est fixé à 7 (limite de nos outils informatiques pour un maillage et un VER affinés).

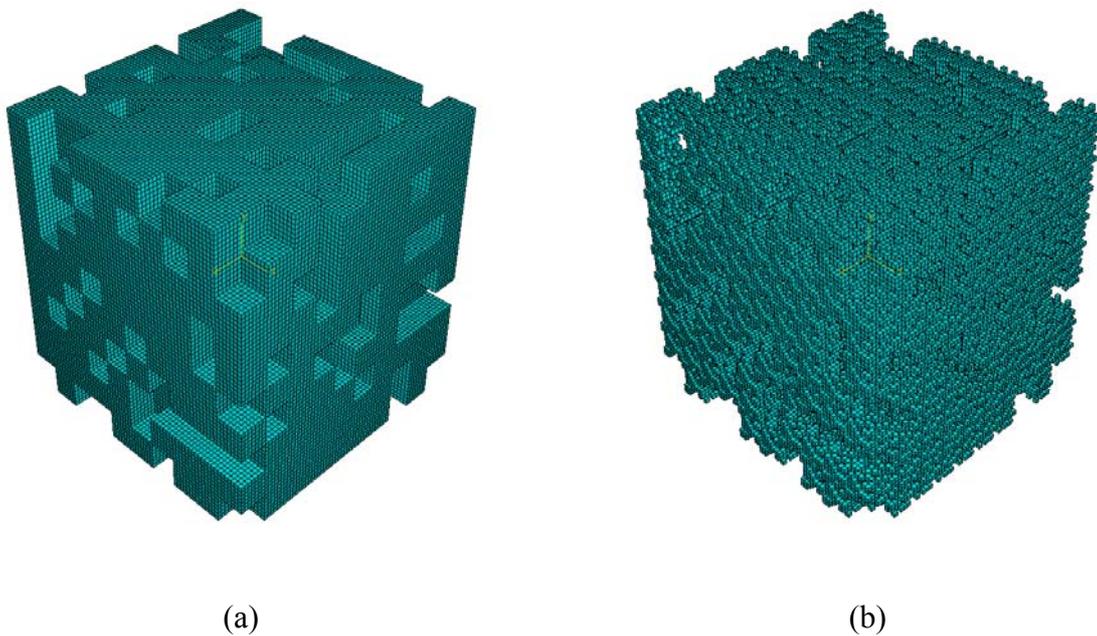


Figure IV-6. *Modèles numériques avec répartition aléatoire des pores. (a) Distribution monomodale en taille de pores, (b) distribution bimodale en taille de pores.*

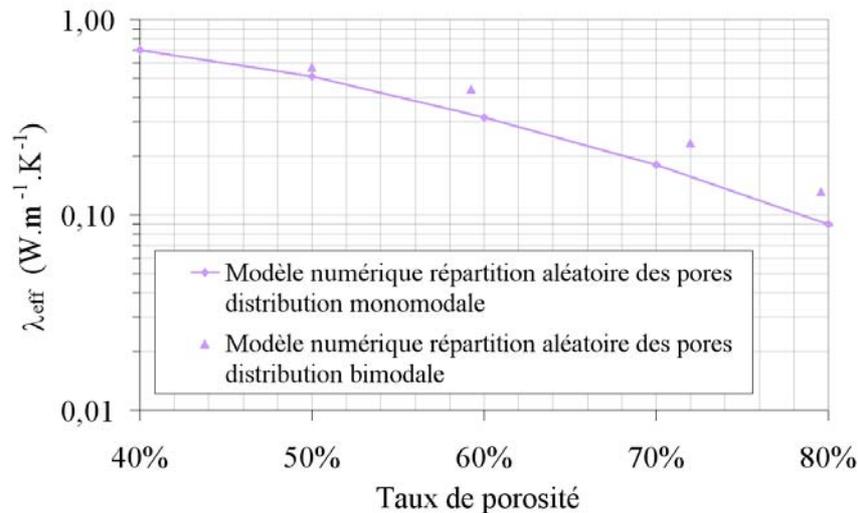


Figure IV-7. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée par simulation numérique. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Ces résultats confirment que dans le cas d'un matériau hétérogène, pour un même taux de porosité, la conductivité thermique effective dépend de la répartition en taille de pores. La conductivité thermique augmente lorsqu'on passe d'une répartition en taille monomodale à une répartition bimodale.

c) Comparaison expérimentale analytique et numérique

Les paragraphes précédents ont montré, à travers des approches analytique et numérique, qu'une répartition bimodale en taille de pores a pour effet d'augmenter la conductivité thermique en comparaison avec une répartition monomodale. La Figure IV-8 compare les valeurs de la conductivité thermique effective déterminées expérimentalement, par calcul analytique et par simulation numérique. Les calculs analytiques sont faits en deux étapes de manière à prendre en compte les deux populations de pores et les simulations numériques sont menées sur les modèles présentant une répartition bimodale en taille de pores.

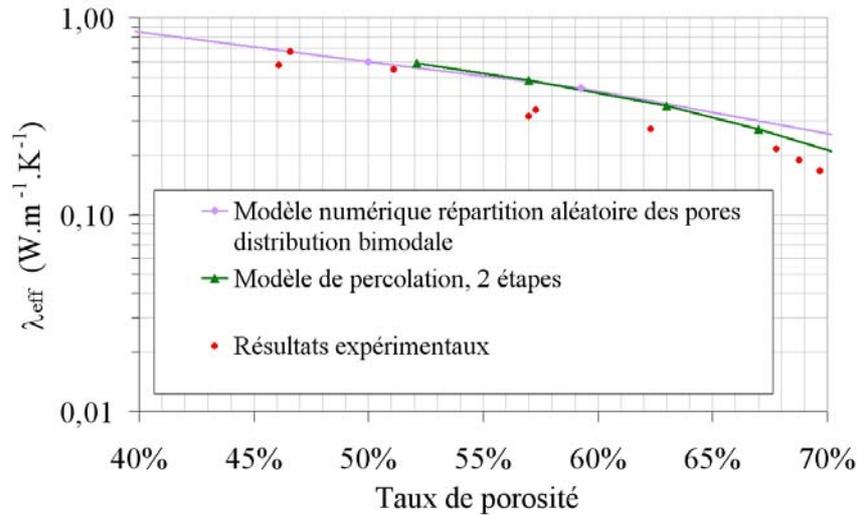


Figure IV-8. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée expérimentalement, par calcul analytique et par simulation numérique. Données numériques :

$$\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}, \lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

Les résultats obtenus par calcul analytique et par simulation numérique sont proches lorsque le taux de porosité est compris entre 50% et 65%. Les résultats expérimentaux sont inférieurs aux prédictions, quelles soient analytiques ou numériques. Au-delà de 65% de porosité, les valeurs calculées à partir du modèle de percolation, appliqué en deux étapes, sont inférieures aux prédictions obtenues par simulation numérique. Le calcul analytique est alors plus proche des résultats expérimentaux que ne l'est la simulation numérique.

2) Influence de la taille des pores

La taille des pores influence la valeur de la conductivité thermique de l'air, notamment pour des diamètres inférieures à 10 μm (Figure I-7). La valeur utilisée précédemment pour les prédictions analytiques et numériques ne tient pas compte de la taille des pores. L'utilisation de l'expression de Landauer pour la prédiction de la conductivité thermique effective peut être améliorée en modulant la valeur de la conductivité de l'air. L'utilisation en deux étapes, décrite précédemment, permet en outre d'affecter des conductivités distinctes aux réseaux de mésopores et de macropores. La valeur calculée pour le modèle d'un pore sphérique [Collishaw] (Equ. I-26) de diamètre 10 nm est affectée aux mésopores ($4.10^{-4} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la valeur calculée pour un diamètre de 1 μm est affectée aux macropores ($0,016 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les valeurs de la conductivité thermique effective ainsi calculées par l'expression de Landauer, prenant en compte la répartition bimodale en taille de pores avec une modulation de la conductivité de l'air, présentent un très bon accord avec les résultats expérimentaux, Figure IV-9, pour des porosités supérieures à 65%.

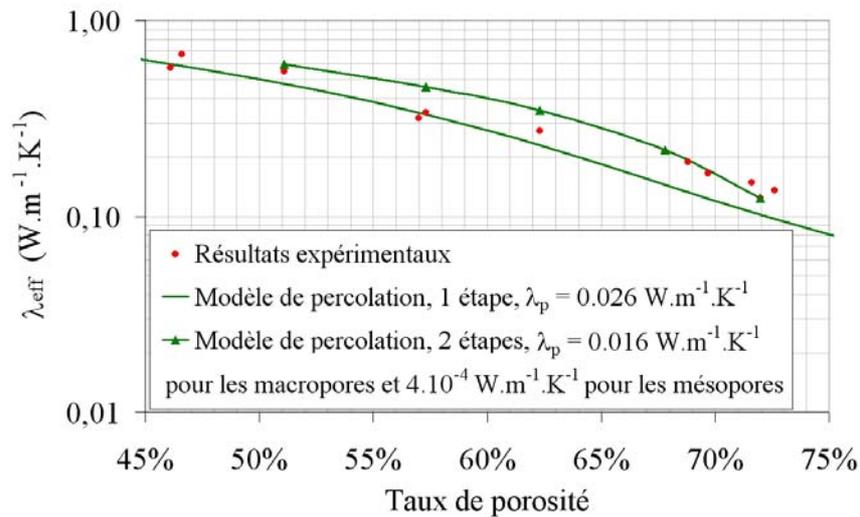


Figure IV-9. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée expérimentalement et par calcul analytique. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, λ_p : voir graphique.

C. Conclusion sur les échantillons de zircone stabilisée

La conductivité thermique effective pour les échantillons de zircone contenant un taux de porosité supérieur à 70% atteint la valeur limite de $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La structure poreuse de ces matériaux n'est pas organisée et la répartition en taille de pores est bimodale. L'expression de Landauer permet des prédictions satisfaisantes de la conductivité thermique effective. L'accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions du modèle analytique est amélioré par la prise en compte d'informations complémentaires sur la microstructure. Les résultats obtenus par calcul analytique et par simulation numérique ont montré que, pour un même taux de porosité, la conductivité thermique effective est plus importante lorsque la répartition en taille de pores est bimodale que lorsqu'elle est monomodale. Les calculs en deux étapes par l'expression de Landauer ont fait intervenir des taux de porosité intermédiaires inférieurs à 60% même si le taux global de porosité maximum est de 72%. La

validité de ce modèle n'a pas été testée pour des taux de porosité supérieurs à 60%, avec une répartition monomodale en taille de pores.

Nous avons également montré l'influence non négligeable de la valeur de la conductivité thermique de l'air lorsque le taux de porosité devient important (>60%).

L'utilisation avec succès du modèle de percolation dans le cas de ces matériaux nous a incité à tester sa validité pour d'autres matériaux. La Figure IV-10 montre les variations de la conductivité thermique effective calculée par le modèle de percolation pour des conductivités de la matrice solide de 1, 10 et 100 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour des taux de porosité supérieurs à 70%, la conductivité thermique effective reste du même ordre de grandeur et est inférieure à 0,2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, quelque soit la valeur de la conductivité de la matrice solide. Ainsi l'élaboration d'un matériau isolant contenant plus de 70% de porosité serait envisageable avec une matrice solide davantage conductrice. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons élaboré des matériaux poreux à base d'alumine.

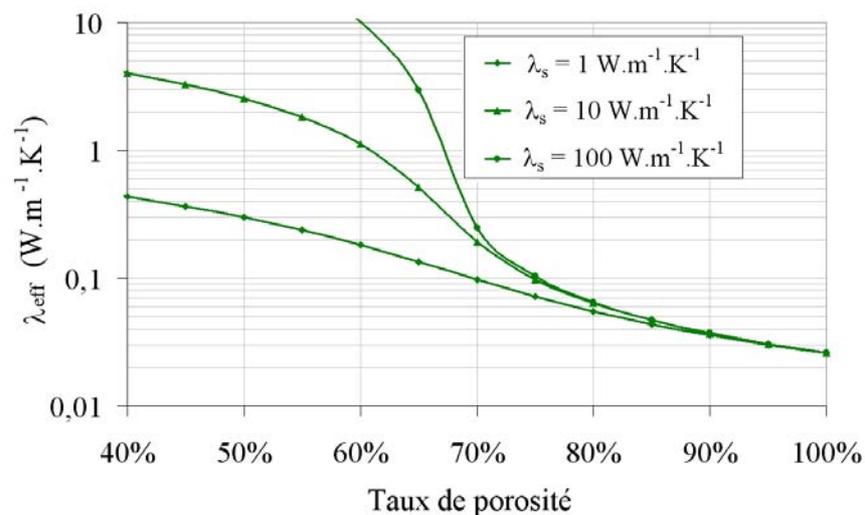


Figure IV-10. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée par l'expression de Landauer. Données numériques : λ_s : voir graphique, $\lambda_p = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

III. ECHANTILLONS D'ALUMINE

L'alumine est un matériau dont la conductivité thermique a été étudiée en détail au sein du laboratoire. Des travaux menés par Sylvain Fayette et Sylvie Grandjean ont permis d'évaluer la résistance thermique des joints de grains [Fayette], [Grandjean].

Le Tableau 9 résume les principales caractéristiques de nos échantillons d'alumine.

Nature du solide	Alumine α
Taux de porosité	45% - 73%
Taille des grains	750 nm
Taille des pores	1 population ($\sim 80 \mu\text{m}$)

Tableau 9. *Principales caractéristiques des échantillons poreux d'alumine.*

A. Conductivité thermique de la matrice solide

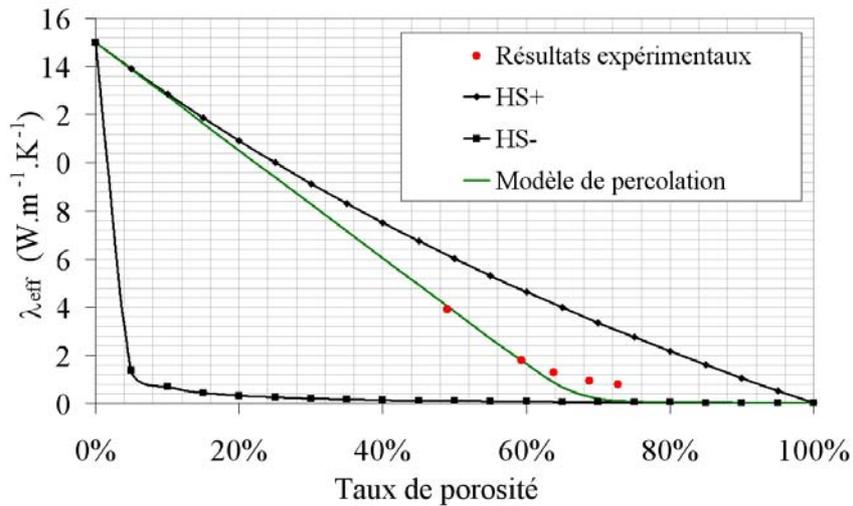
Charvat et Kingery ont mis en évidence une variation en $1/T$ de la conductivité thermique de l'alumine avec la température [Charvat]. La conductivité thermique intrinsèque de l'alumine dense à température ambiante est de l'ordre de $35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tenir compte de la résistance thermique des joints de grains dans le cas de l'alumine est indispensable dès lors que la taille des grains est inférieure à quelque dizaines de micromètres. Le Tableau 10 présente les données nécessaires au calcul de la conductivité thermique de la matrice solide.

$\lambda_{\text{single crystal}}$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Taille moyenne des grains (nm)	R_{int}^* ($\text{m}^2\cdot\text{K}\cdot\text{W}^{-1}$)	λ_{poly} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
35	750	$2\cdot 10^{-8}$	15

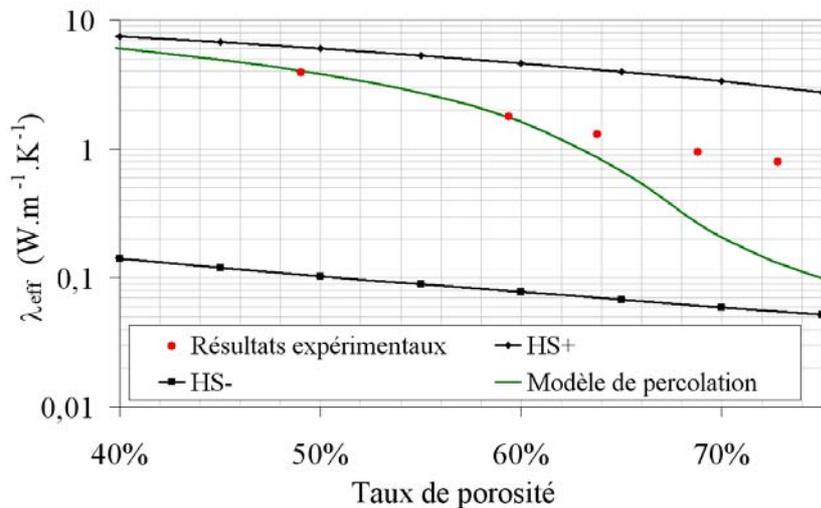
Tableau 10. *Calcul de la conductivité thermique de la matrice solide (polycristalline).*

B. Conductivité thermique des matériaux poreux

Les résultats expérimentaux sont comparés aux prédictions analytiques sur la Figure IV-11.



(a)



(b)

Figure IV-11. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité pour les échantillons d'alumine. Données numériques : $\lambda_s = 15 W.m^{-1}.K^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 W.m^{-1}.K^{-1}$. (a) Echelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Les valeurs expérimentales déterminées pour les deux échantillons ayant des taux de porosité inférieurs à 60% sont en parfait accord avec les prédictions obtenues à partir de l'expression de Landauer pour le modèle de percolation. Le même résultat avait été mis en évidence pour les échantillons de zircone stabilisée.

Les échantillons d'alumine présentent une répartition monomodale en taille de pores avec un diamètre moyen voisin de 80 μm , qui correspond à la taille moyenne des particules de polymère utilisées comme agent porogène. On ne peut pas définir comme précédemment deux réseaux poreux afin de répartir le taux de porosité total. Pour les taux de porosité supérieurs à 60%, i.e. lors du changement de comportement conducteur - isolant prévu par le modèle de percolation, les valeurs expérimentales de la conductivité thermique sont supérieures aux prédictions obtenues à partir de l'équation de Landauer. Cette divergence peut être expliquée par l'hypothèse faite au Chapitre III sur l'organisation de la structure poreuse. Ces matériaux semblent en effet présenter une structure poreuse plus organisée que celle des échantillons de zircone stabilisée. Le modèle de percolation n'est valide que dans le cas d'un mélange aléatoire de phases. Si une continuité de la phase solide est conservée par une méthode d'élaboration spécifique, alors que le taux de porosité augmente, la conductivité thermique effective ne peut plus être décrite par le modèle de percolation.

La Figure IV-12.a compare les valeurs expérimentales de la conductivité thermique aux résultats des modélisations numériques menées sur des structures poreuses ouvertes parfaitement organisées, Figure IV-12.b, avec des pores sphériques.

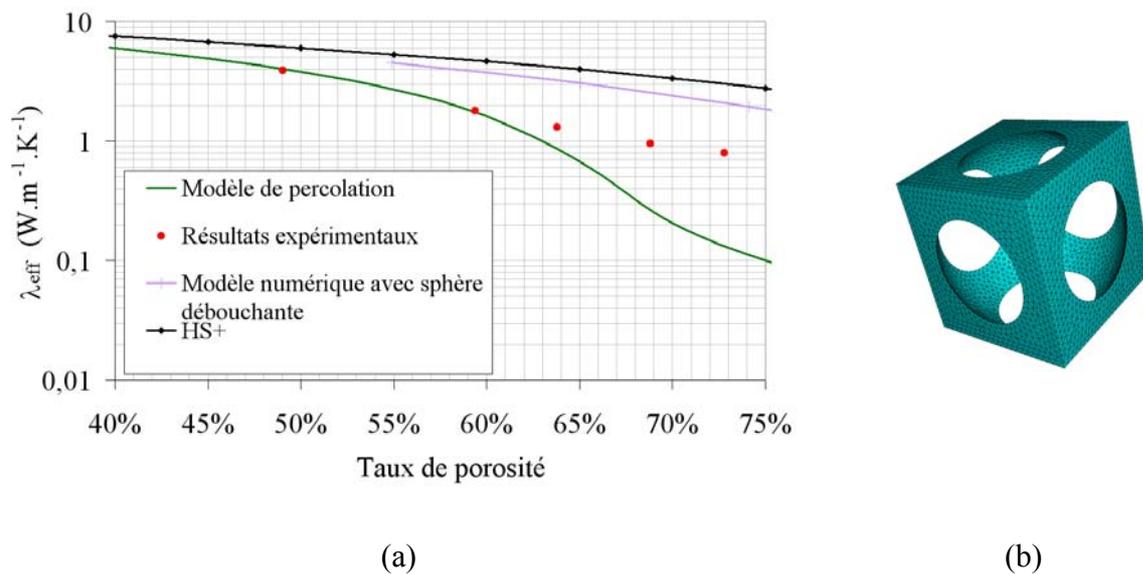


Figure IV-12.(a) Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée expérimentalement, par simulation numérique et par calcul analytique. Données numériques :

$$\lambda_s = 15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}, \lambda_p = 0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}. \text{ (b) Modèle numérique correspondant.}$$

Les résultats obtenus pour ces modèles numériques montrent un comportement voisin de celui de la borne supérieure du modèle de Hashin – Shtrikman, ce qui confirme que la conductivité d'un matériau est fortement influencée par l'organisation de la structure poreuse. Lorsque la structure poreuse est organisée, la phase solide conserve une continuité entraînant une augmentation de la valeur de la conductivité thermique effective.

La forme de la courbe obtenue par simulation numérique est similaire à celle des résultats expérimentaux. Ceci traduit un comportement identique de la conductivité thermique, entre le matériau réel et le modèle numérique, lorsque le taux de porosité augmente. La forme de la courbe met en évidence l'absence de transition vers une zone où la phase isolante impose sa conductivité (au dessus de 70% pour le modèle de percolation).

Ce modèle numérique surestime de manière évidente la conductivité thermique effective du matériau réel. Une translation des résultats des simulations numériques vers des valeurs inférieures de conductivité suffirait à obtenir un bon accord avec les points expérimentaux. La surestimation de la conductivité thermique due à l'organisation idéale de la structure solide de ces modèles numériques peut être réduite en sectionnant des chemins dans la direction de propagation de la chaleur. En procédant ainsi, des hétérogénéités sont introduites dans la structure idéale afin d'approcher la microstructure du matériau réel. La conductivité thermique du modèle présenté Figure IV-13.a, a été calculée pour quelques taux de porosités, les résultats sont reportés Figure IV-13.b.

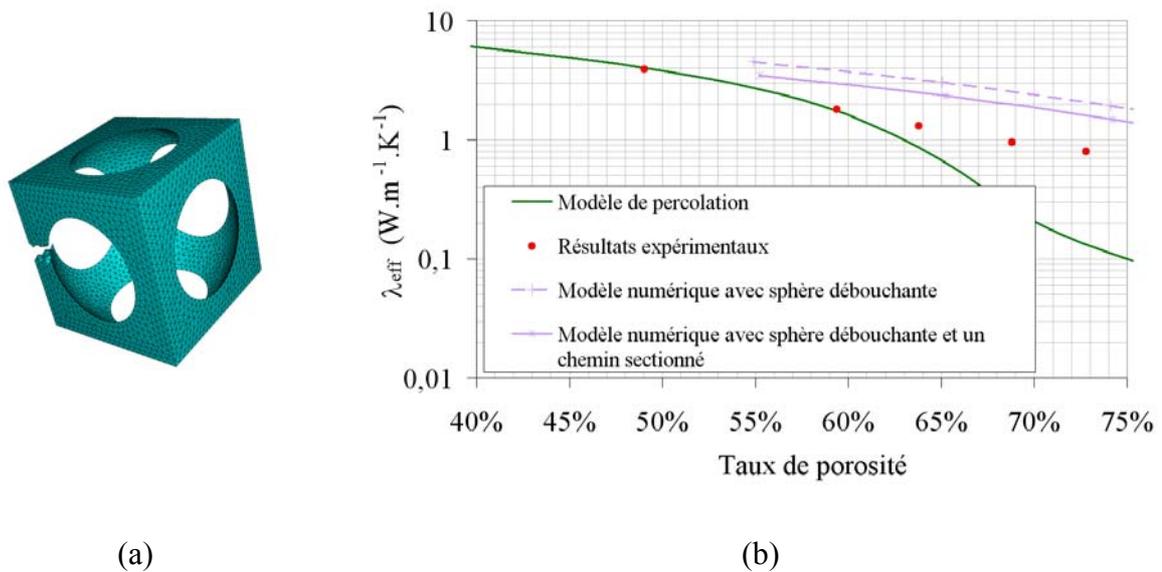


Figure IV-13. (a) Modèle avec un chemin solide sectionné. (b) Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée expérimentalement, par simulation numérique et par calcul analytique. Données numériques : $\lambda_s = 15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

C. Conclusion sur les échantillons d'alumine

La conductivité thermique effective de l'échantillon contenant le plus fort taux de porosité (73%) est de $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Pour des taux de porosité inférieurs à 60% le modèle de percolation permet une estimation juste de la conductivité thermique effective. L'organisation de la structure poreuse rend ce modèle inapproprié au dessus de 60% de porosité. L'idée suggérée par la Figure IV-10 selon laquelle la conductivité de la matrice solide n'influence pas la conductivité thermique effective au-delà de 70% de porosité ne peut être vérifiée. Elle suppose l'élaboration d'un matériau présentant une répartition monomodale en taille de pores et une structure poreuse désorganisée, ce qui pose un problème évident de tenue mécanique.

Les résultats des simulations numériques sur des modèles avec une organisation parfaite de la structure poreuse ont mis en évidence des variations de la conductivité thermique effective avec le taux de porosité, similaires à celles observées expérimentalement.

Les échantillons de zircone, cellulaires, ont été élaborés pour confirmer l'effet de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective.

IV. ECHANTILLONS CELLULAIRES DE ZIRCON

Les principales caractéristiques de ces matériaux sont reportées dans le Tableau 11.

Nature du solide	Zircone monoclinique
Taux de porosité	45% - 78%
Taille des grains	65 nm
Taille des pores	300 nm

Tableau 11. *Principales caractéristiques des échantillons cellulaires de zircone.*

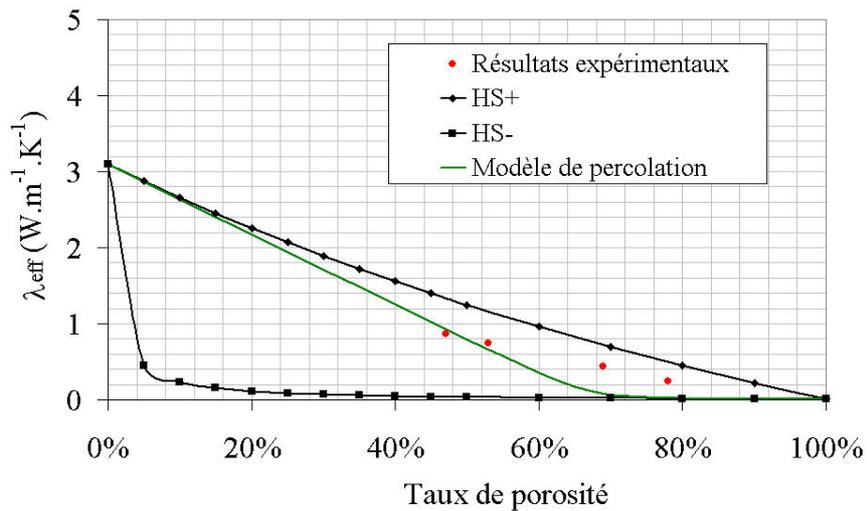
A. Conductivité thermique de la matrice solide

La conductivité thermique de monocristaux de zircone a été mesurée par Bisson et al. La valeur est de $8,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [Bisson]. Il n'existe cependant pas de valeur de résistance thermique des joints de grains pour la zircone monoclinique dans la littérature. Ainsi nous avons procédé différemment pour le calcul de la conductivité thermique de la matrice solide.

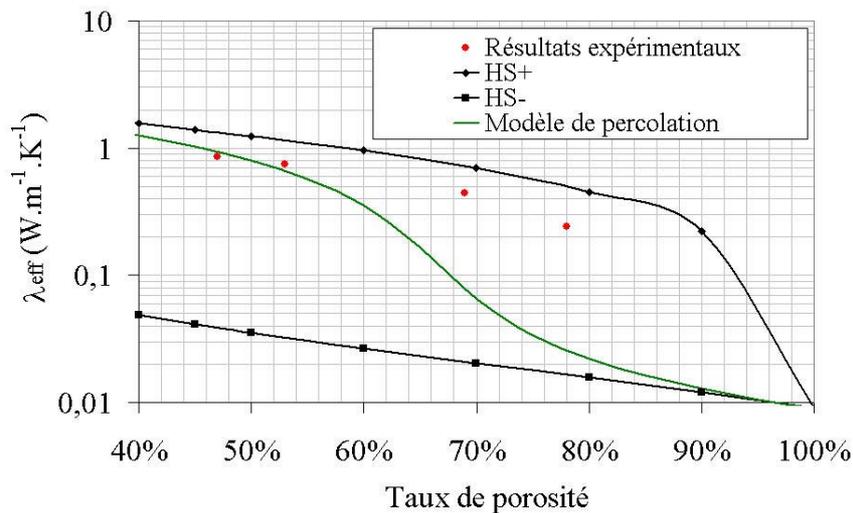
La validité du modèle de percolation a été montré pour des taux de porosité inférieurs à 30% par les travaux de Sylvie Grandjean [Grandjean]. Un échantillon, contenant 33% de porosité, a été préparé par pressage de la poudre de zircone monoclinique utilisée pour l'élaboration des matériaux cellulaires, sans ajout d'agent porogène. Il a subi le même traitement thermique que celui appliqué aux matériaux cellulaires, garantissant une taille moyenne de grains identique de 65 nm. La conductivité thermique de cet échantillon a été mesurée expérimentalement, la valeur obtenue a été extrapolée, via l'expression de Landauer, au matériau dense. La conductivité thermique de la matrice solide ainsi déterminée vaut : $3,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

B. Conductivité thermique des matériaux poreux

Les valeurs expérimentales de la conductivité thermique sont comparées aux prédictions analytiques sur la Figure IV-14. La valeur de la conductivité thermique de l'air utilisée pour les calculs analytiques tient compte de la taille des pores. Elle est calculée par l'équation Equ. I-26 faisant l'hypothèse de pores sphériques [Collishaw].



(a)



(b)

Figure IV-14. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité pour les échantillons de zircon monoclinique. Données numériques : $\lambda_s = 3,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,009 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (a) Echelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

Les valeurs calculées par le modèle de percolation pour les taux de porosité inférieurs à 60% sont très proches des résultats expérimentaux. En revanche pour les taux de porosité de 69% et 78% les valeurs expérimentales sont plus proches de la borne supérieure du modèle de Hashin et Shtrikman. Ce dernier résultat confirme qu'une structure poreuse organisée conduit à des valeurs de la conductivité thermique élevées par rapport aux prédictions du modèle de

percolation et dont la forme, en fonction du taux de porosité, se rapproche de la borne supérieure du modèle de Hashin et Shtrikman.

Le modèle numérique basé sur un empilement de tétrakaïdecaèdres présente une structure proche de celle du matériau réel (Figure IV-15).

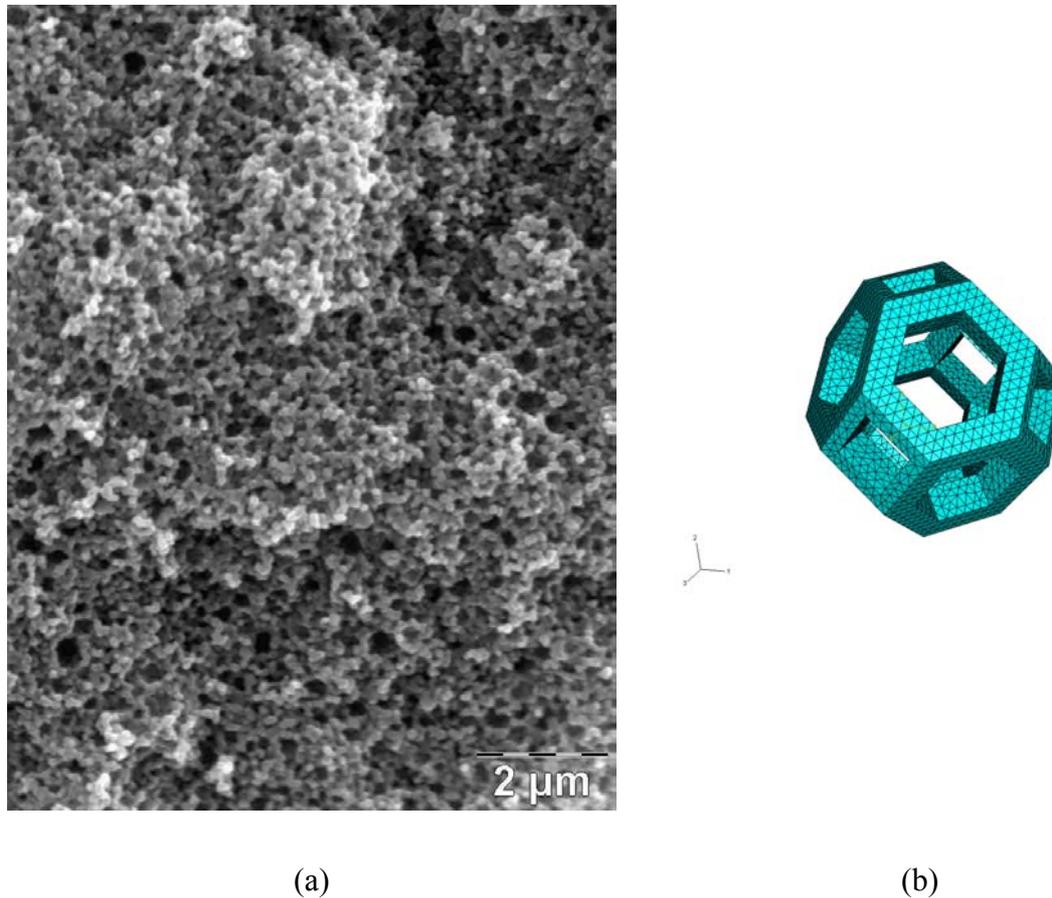


Figure IV-15. (a) Microstructure réelle. (b) Tétrakaïdecaèdre servant de base géométrique pour le modèle numérique.

Les résultats des simulations numériques sur ce modèle sont comparés au résultats expérimentaux sur la Figure IV-16.

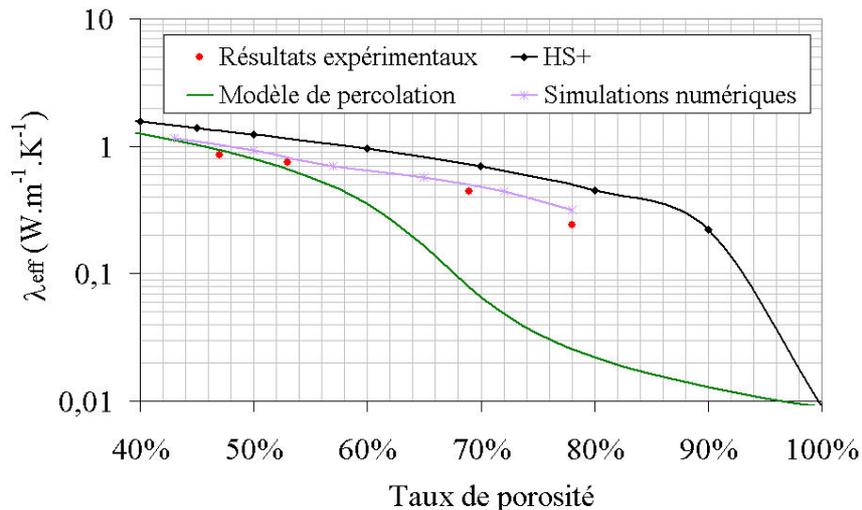


Figure IV-16. Conductivité thermique effective en fonction du taux de porosité déterminée expérimentalement, par calcul analytique et par simulation numérique. Données numériques : $\lambda_s = 3,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,009 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Un bon accord est obtenu entre les résultats des simulations numériques et les valeurs expérimentales. La conductivité thermique des modèles numériques surestime celle des matériaux réels de manière moins significative que dans le cas de l'alumine. Ceci s'explique, par la structure plus idéale présentée par le matériau cellulaire élaboré. Ces résultats confirment que la conductivité thermique effective d'un matériau poreux est fortement influencée par l'organisation de la structure poreuse. Les matériaux cellulaires, en conservant des chemins solides permettant de véhiculer la chaleur, présentent des valeurs de la conductivité thermique effective élevées par rapport à des structures désordonnées.

C. Conclusions sur la conductivité thermique des matériaux cellulaires

La conductivité thermique de l'échantillon présentant le maximum de porosité (78%) est de $0,24 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Nous avons montré que l'organisation de la structure poreuse entraîne une augmentation de la valeur de la conductivité thermique effective en comparaison avec une porosité désorganisée (aléatoire). Les prédictions du modèle de percolation sont satisfaisantes pour des taux de porosité inférieurs à 60%. Les prédictions de la conductivité thermique effective, les plus en adéquation avec les mesures expérimentales, ont été obtenues pour les modèles numériques basés sur un assemblage de tétrakaïdècaèdres.

V. CONCLUSIONS

Les matériaux étudiés présentent une porosité ouverte, ne s'opposant pas au passage de la chaleur dans des directions particulières, comme dans le cas des barrières thermiques, où les pores ont des formes allongées. Il nous a donc paru judicieux de choisir comme outil de prédiction analytique, le modèle de percolation via l'expression de Landauer, dont les seuls paramètres sont le taux de porosité et les conductivités thermiques du solide et des pores. Ce modèle s'est avéré être un excellent outil de prédiction de la conductivité thermique effective pour les matériaux poreux que nous avons élaborés et pour des taux de porosité inférieurs 60%. Ce résultat a été confirmé avec ou sans organisation dans la structure poreuse.

L'utilisation d'outils de prédiction (analytique ou numérique) exige des précautions concernant les conductivités du solide et des pores. En effet la conductivité thermique de la matrice solide doit impérativement tenir compte de la résistance thermique des joints de grains. Le cas de l'alumine est flagrant, la conductivité thermique passe de $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ par l'effet de la taille des grains. La valeur de la conductivité thermique de l'air doit être modulée en fonction de la taille des pores, notamment pour les taux de porosité supérieurs à 60% et lorsque la porosité est désorganisée.

Nous avons mis en évidence le rôle de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Les matériaux cellulaires, en conservant des chemins pour véhiculer la chaleur, dans la direction parallèle au flux, présentent une conductivité thermique effective supérieure à celle obtenue pour des microstructures désorganisées.

Finalement l'obtention d'un matériau très isolant nécessite :

- le choix d'une matrice solide ayant une faible conductivité thermique,
- des petites tailles de grains pour augmenter le nombre d'interfaces et faire diminuer ainsi la conductivité thermique du solide,
- une structure poreuse désordonnée avec une répartition en taille monomodale,
- des pores de petites dimensions (mésopores) afin de diminuer la conductivité thermique de l'air (effet Knudsen).

Références

[Bisson] Bisson, J-F., Fournier D., Poulain, M., Lavigne, O., Mévrel, R., Thermal Conductivity of Yttria-Zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, **83** [8], 1993-1998.

[Bruggeman] Bruggeman, D. A. G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. : Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Der Physik.* 1935, **5**, 636-664.

[Charvat] Charvat, F. R., Kingery, W. D., Thermal conductivity: XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1957, **40** [9], 306-315.

[Collishaw] Collishaw, P. G. & Evans, J. R. G., An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. *J. of Mat. Sc.* 1994, **29**, 2261-2273.

[Fayette] Fayette, S., Conduction thermique dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains. *Thèse Université de Limoges*, 2001, N° 6-2001.

[Grandjean] Grandjean, S., Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains. *Thèse Université de Limoges*, 2002, N° 43-2002.

[Hashin] Hashin, Z. & Shtrikman, S., A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. *J. Appl. Phys.* 1962, **33**, 3125-3131.

[Hasselman] Hasselman, D. P. H., Johnson, L. F., Bentsen, L. D., Syed, R. & Lee, H. L., Thermal Diffusivity and Conductivity of Dense Polycrystalline ZrO₂ Ceramics: A Survey. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987, **66**, 799-806.

[Landauer] Landauer, R., The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *J. Appl. Phys.* 1952, **21**, 779-784.

[Leclercq] Leclercq, B., Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zirconium relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires. *Thèse Université de Limoges*, 2002, N° 31bis.

[Raghavan] Raghavan, S., Wang, H., Dinwiddie, R. B. & Porter, W. D., The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia. *Scripta Materialia* 1998, **39**, 1119-1125.

[Schelling] Schelling, P. K. & Phillpot, S. R., Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Yttria-Stabilized Zirconia by Molecular-Dynamics Simulation. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, **84**, 2997-3007.

[Schulz] Schulz, B., Thermal conductivity of porous and highly porous materials. *High Temperatures – High Pressures* 1981, **13**, 649-660.

[Yang] Yang, H. S., Bai, G. R., Thompson, L. J., & Eastman, J. A., Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria stabilised zirconia. *Acta Materialia* 2002, **50**, 2309-2317.

CHAPITRE V : ROLE DES TRANSFERTS RADIATIFS SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MATERIAUX POREUX

I. INTRODUCTION

Dans la majorité des applications pour lesquelles les matériaux céramiques poreux sont utilisés comme isolant thermique, les températures d'utilisation sont élevées et peuvent atteindre 2000 °C (exemple : réfractaires en zircone). La conductivité thermique effective d'un matériau poreux est largement influencée par la température. D'une part, les conductivités thermiques du solide et du gaz, régies respectivement par la diffusion des phonons et des molécules, dépendent de la température ; d'autre part, la proportion des transferts de chaleur par rayonnement augmente avec la température.

Les transferts radiatifs peuvent intervenir à travers les pores et dans les grains du matériau à condition que le solide soit semi-transparent. Charvat et Kingery ont montré que la conductivité thermique de matériaux polycristallins denses, présentant des impuretés ou des défauts, n'est pas influencée par les transferts par rayonnement [Charvat]. Ce résultat, obtenu pour des échantillons d'alumine et pour une taille de grains donnée, ne peut être généralisé à l'ensemble des matériaux céramiques polycristallins. Nous nous proposons d'examiner l'influence des transferts radiatifs intervenant à travers les pores sur la conductivité thermique effective par des approches analytique, numérique et expérimentale.

II. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PORES

A. Cas des pores fermés non connectés

Le modèle analytique de Loeb permet de prédire la conductivité thermique effective de matériaux poreux en prenant en compte un transfert de chaleur radiatif entre les surfaces des pores [Loeb]. Les pores sont considérés comme fermés et non connectés. L'expression,

Equ. II-11, fait intervenir la conductivité du solide (λ_s), le taux de porosité ($P_c \cdot P_l$), l'émissivité des surfaces (ε), la constante de Stefan Boltzman, la température et un facteur lié à la forme des pores (γ). Ce modèle ne prend pas en compte la conductivité thermique de l'air. Pour des taux de porosité élevés, il est indispensable de tenir compte de la valeur de la conductivité de l'air pour obtenir des prédictions satisfaisantes de la conductivité thermique effective. Dans l'objectif d'isoler la contribution radiative à la conductivité thermique, l'air peut être omis. Le flux radiatif est directement lié à la distance entre les surfaces qui échangent de la chaleur donc à la taille des pores. Ainsi pour évaluer l'influence de ce paramètre sur la conductivité thermique effective, nous avons utilisé le modèle de Loeb, pour des pores laminaires ($\gamma=1$) de section carrée représentés Figure V-1. Dans cette configuration, la fraction surfacique de pore dans un plan orthogonal au flux de chaleur est égale à la fraction linéique de pore dans la direction du flux de chaleur ($P_c = P_l = 0,909$). La température est fixée à 1400 K et l'émissivité des surfaces à 1 de manière à maximiser le flux radiatif.

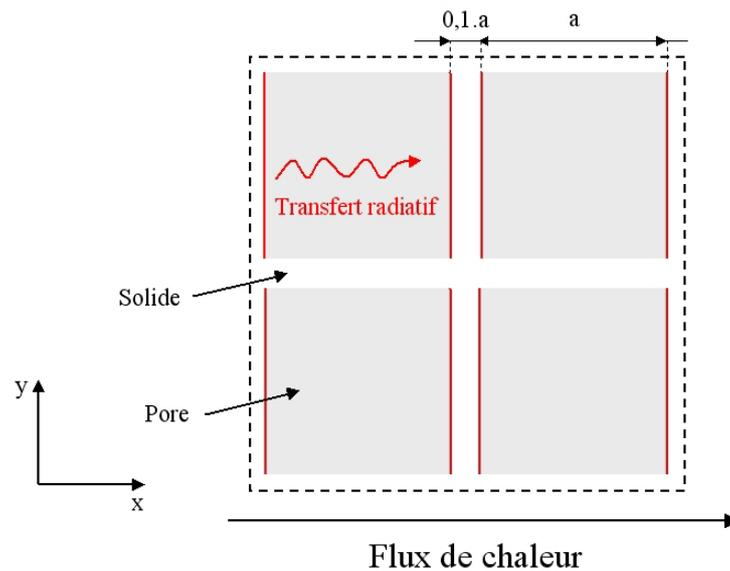


Figure V-1. Représentation géométrique du matériau poreux et des transferts radiatifs selon le modèle de Loeb, $P_c=0,909$, $P_l=0,909$, $\gamma=1$.

La conductivité thermique du solide est fixée à $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit la valeur calculée pour une zircone stabilisée présentant une taille de grains de l'ordre de 70 nm. Les variations de la conductivité thermique effective en fonction de la taille des pores, Figure V-2, montrent que la contribution radiative devient prépondérante, à 1400 K, au dessus de 100 μm . La conductivité thermique effective est augmentée de 350 % lorsque la taille des pores passe de 1

μm à 1 mm . La conductivité thermique due aux transferts radiatifs peut être estimée à $0,06\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des pores de $100\ \mu\text{m}$ et à $0,6\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des pores de 1 mm .

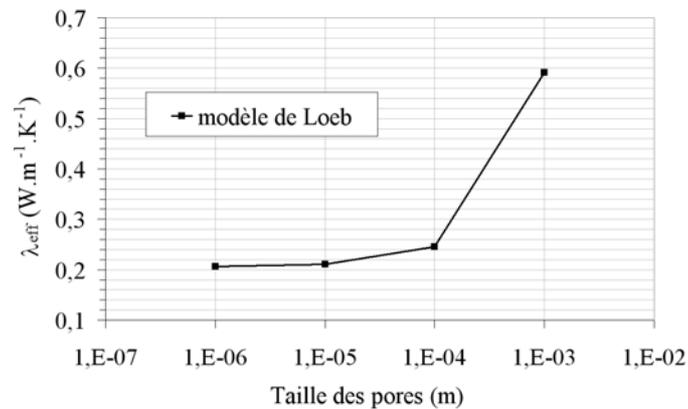


Figure V-2. Conductivité thermique effective calculée par le modèle analytique de Loeb en fonction de la taille des pores. Données numériques : $\lambda_s = 1,9\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $T = 1400\text{ K}$, $\varepsilon = 1$.

Des modèles numériques présentant une géométrie identique ont été développés. Les surfaces fermées des pores définissent des cavités rayonnantes, décrites au Chapitre II. Le transfert radiatif n'intervient pas uniquement entre les faces opposées perpendiculaires au flux de chaleur (cas du modèle de Loeb), mais entre toutes les surfaces du pore (Figure V-3). Le gradient de température appliqué au modèle est de 1K/mm (Chapitre II).

Les prédictions obtenues à partir de ces modèles numériques, l'air n'étant pas pris en compte, sont comparées aux valeurs calculées via l'expression de Loeb. Les résultats numériques et analytiques présentent un très bon accord. Les écarts, inférieurs à 5%, peuvent être expliqués par deux raisons. Premièrement, dans le cas du modèle de Loeb, seules les surfaces perpendiculaires au flux de chaleur interviennent dans les transferts radiatifs. Deuxièmement, aucune hypothèse simplificatrice concernant la perturbation du flux de chaleur par les pores n'est faite pour les modèles numériques.

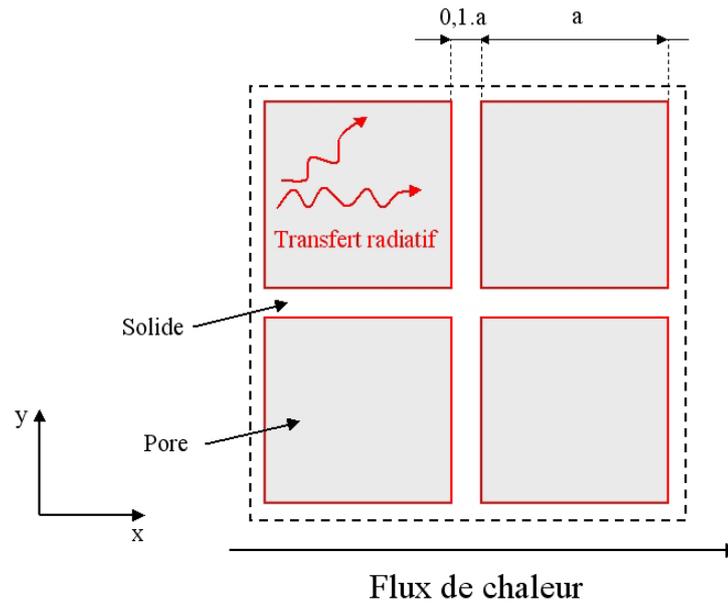


Figure V-3. Représentation géométrique du modèle numérique et des échanges radiatifs.

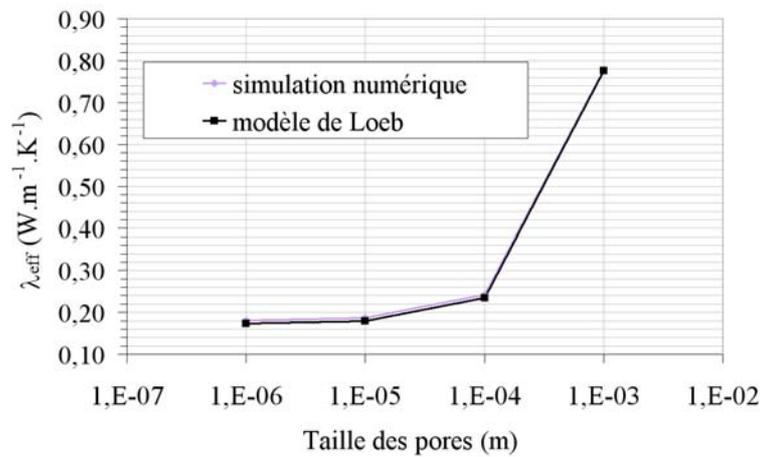


Figure V-4. Variations de la conductivité thermique effective en fonction de la taille des pores déterminée par le modèle de Loeb et par simulation numérique. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T = 1400 \text{ K}$, $\varepsilon = 1$.

Ce résultat valide notre méthode numérique de modélisation des transferts radiatifs dans des pores fermés.

A la différence du modèle analytique de Loeb, la conductivité thermique de l'air peut être intégrée dans les modèles numériques. Ainsi les prédictions par simulation numérique

présentées par la suite prendront en compte la conductivité thermique de l'air et sa dépendance avec la température [Weast]. La Figure V-5 montre les variations de la conductivité thermique effective en fonction de la température, pour trois tailles de pore : 1 μm , 100 μm et 1 mm, déterminée par le modèle analytique de Loeb, Figure V-5.a, et par simulation numérique, Figure V-5.b. Les prédictions analytiques, qui ne tiennent pas compte de la conductivité thermique de l'air, permettent de quantifier la contribution radiative à la conductivité thermique. L'augmentation avec la température des résultats déterminés par simulation numérique, en comparaison avec les prédictions analytiques, s'explique par l'augmentation de la conductivité thermique de l'air.

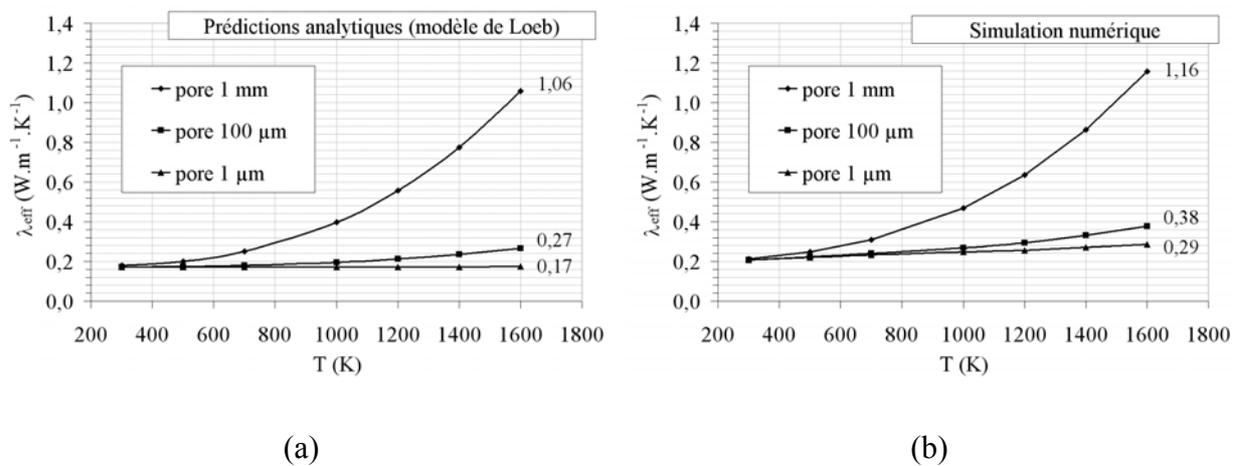


Figure V-5. Variations de la conductivité thermique effective en fonction de la température déterminée par le modèle de Loeb (a) et par simulation numérique (b) pour trois tailles de pore : 1 μm , 100 μm et 1 mm. Données numériques : $\varepsilon=1$, $\lambda_s=1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

$$\lambda_p = 0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ pour les calculs analytiques,}$$

$$\lambda_p \text{ dépend de } T \text{ pour les prédictions par simulation numérique.}$$

B. Cas des pores fermés connectés

Le modèle analytique de Loeb permet de prédire la conductivité thermique, incluant un transfert de chaleur radiatif, dans le cas de pores fermés non connectés. La Figure V-5 montre que lorsque la taille des pores est supérieure à 100 μm , la contribution du transfert radiatif à la conductivité thermique n'est pas négligeable. Afin d'évaluer cette contribution dans le cas de pores connectés, nous avons développé un modèle numérique présenté Figure V-6. Le transfert de chaleur par radiation intervient sur l'ensemble du contour décrit par les

pores connectés. Nous avons fait varier le nombre de pores connectés dans la direction du flux de chaleur. Le diamètre des pores est fixé à 90 μm . Le taux de porosité de ces modèles varie de 64% à 76%. La température est fixée à 1400 K et l'émissivité des surfaces à 1. Le gradient de température vaut toujours 1K/mm.

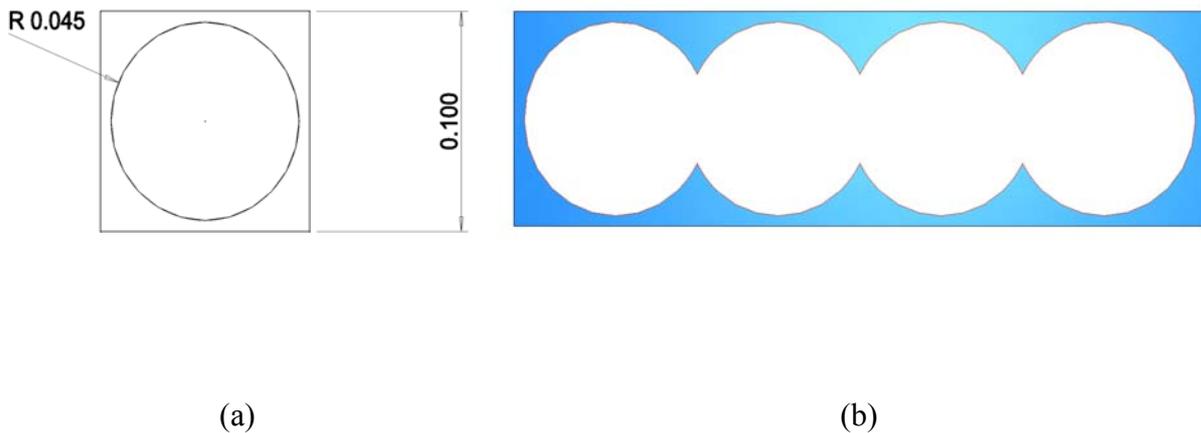


Figure V-6. (a) Géométrie servant de base pour la construction de modèles numériques présentant des pores connectés. (b) Modèle avec pores connectés.

Les variations de la conductivité thermique effective avec le nombre de pores connectés sont représentés sur la Figure V-7. Ces variations ont été déterminées avec et sans transferts radiatifs à travers les pores. La soustraction de ces deux courbes a permis d'isoler la contribution radiative à la conductivité thermique.

La contribution radiative à la conductivité thermique effective augmente de 130 %, de 0,04 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 0,09 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ lorsque le nombre de pores connectés passe de 1 à 32. Cette variation, liée aux transferts radiatifs, peut avoir deux origines. L'augmentation du taux de porosité lorsque le nombre de pores connectés augmente et l'allongement de la distance maximale entre les surfaces susceptibles d'échanger de la chaleur par rayonnement. La diminution de la conductivité thermique, calculée par le modèle analytique de Loeb, lorsque le taux de porosité passe de 64 % à 76 % est constante entre 300 K et 1400 K. Ce constat permet d'écarter la première hypothèse.

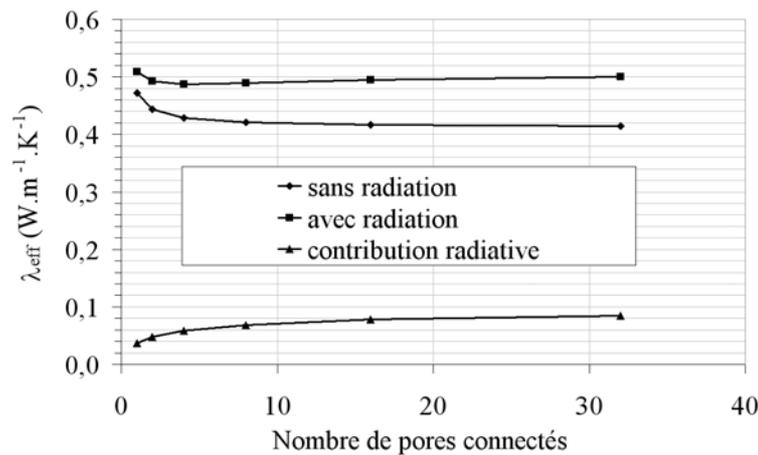


Figure V-7. Variations de la conductivité thermique effective en fonction du nombre de pores connectés dans le sens du flux de chaleur. Données numériques : $\lambda_s = 1.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\lambda_p = 0,091 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $T = 1400 \text{ K}$, $\varepsilon = 1$.

Il est évident que les modèles numériques présentant un nombre important de pores connectés dans le sens du flux de chaleur sont éloignés des microstructures réelles de nos matériaux ; de plus, de par la méthode d'élaboration, les pores sont connectés aléatoirement et aucune direction n'est privilégiée. Cependant les résultats obtenus pour un nombre limité de pores connectés sont plus probables pour les matériaux poreux étudiés. Ainsi il est intéressant de constater des augmentations de 30% et 60% de la contribution radiative lorsque le nombre de pores connectés vaut respectivement 2 et 4 en comparaison avec le modèle à un pore isolé.

Ainsi, à une température donnée, la taille des pores n'est pas le seul paramètre géométrique qui gouverne la contribution radiative à la conductivité thermique. La distance maximale des surfaces susceptibles d'échanger de la chaleur par rayonnement est également à prendre en compte. Ce résultat ne peut être mis en évidence par le modèle analytique de Loeb, qui ne considère que des pores fermés, non connectés.

III. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DES EFFETS RADIATIFS DANS LES PORES

Des mesures expérimentales, entre 300 K et 1450 K, de la conductivité thermique de matériaux poreux ont été menées, dans l'objectif d'isoler un transfert de chaleur radiatif. Nous avons choisi d'étudier des matériaux dont la taille des pores rend la contribution radiative non

négligeable. Des échantillons, en alumine et en zircon, ont été préparés à partir d'un agent porogène : un extrait sec de polymère. La taille moyenne des particules de polymère est de 80 μm , taille pour laquelle, comme nous l'avons montré précédemment, des effets radiatifs sont attendus. Les taux de porosité de ces échantillons sont voisins de 70 %. L'élaboration de cet échantillon en zircon n'a pas été présentée dans le Chapitre III.

A. Echantillon d'alumine

1) Résultats expérimentaux

L'échantillon mesuré présente un taux de porosité de 69%, la taille moyenne des pores est de 80 μm et celle des grains est de 0,5 μm . Les variations de la conductivité thermique en fonction de la température sont présentées Figure V-8. Une augmentation très faible de la conductivité thermique, de l'ordre de l'erreur expérimentale, est mise en évidence entre 1200 K et 1450 K. Cette augmentation de la conductivité thermique, ne peut donc pas être attribuée avec certitude à un transfert de chaleur par rayonnement. Mettre en relation cette augmentation avec des effets radiatifs est d'autant plus délicat qu'elle peut trouver son origine dans l'augmentation de la conductivité thermique de l'air avec la température, comme nous allons le montrer dans l'étude analytique.

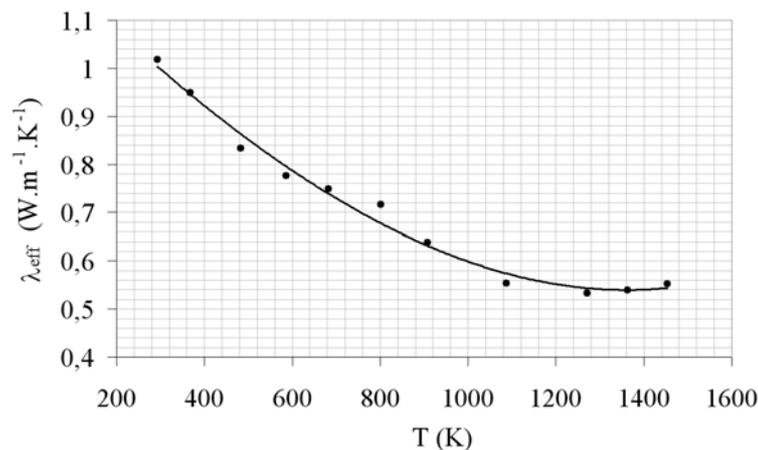


Figure V-8. *Variation de la conductivité thermique avec la température, déterminée expérimentalement pour un échantillon en alumine contenant 69% de porosité.*

2) Approche analytique

La conductivité thermique de l'air augmente, quasi linéairement, avec la température, Figure V-9.a, [Weast]. Les variations avec la température de la conductivité thermique pour une alumine contenant 4 % de porosité et dont la taille moyenne des grains vaut $30\ \mu\text{m}$ ont été déterminées par Fayette [Fayette]. Les valeurs obtenues, extrapolées au matériau dense via le modèle de percolation et modulées afin de tenir compte de la résistance thermique des joints de grains par l'équation Equ. I-18, ont permis de calculer la courbe théorique représentant les variations de la conductivité thermique pour une alumine dense dont la taille moyenne des grains est identique à celle de l'échantillon poreux étudié, Figure V-9.b.

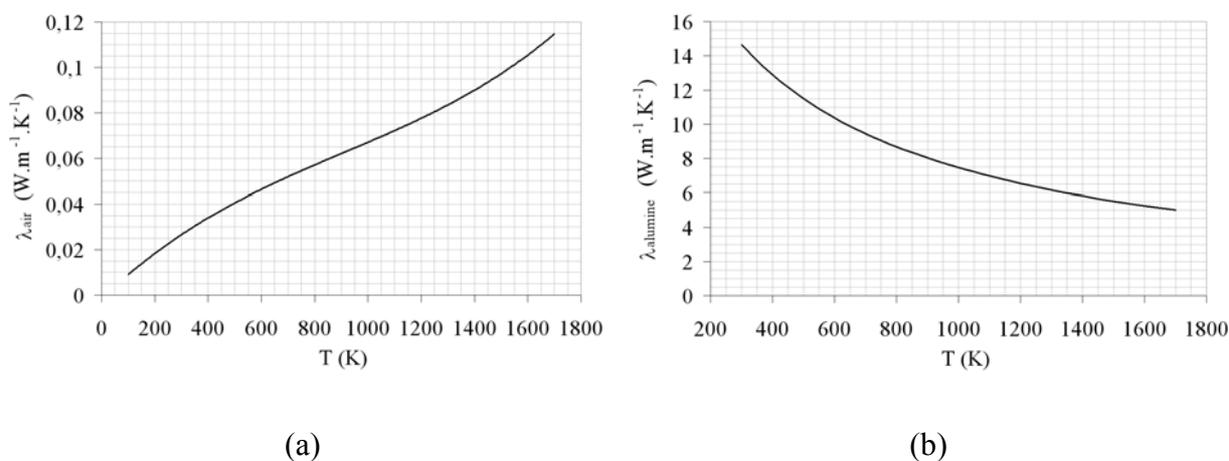


Figure V-9. Variation avec la température des conductivités thermiques de l'air (a) et de l'alumine (b) pour une taille moyenne de grain de $0,5\ \mu\text{m}$.

A température ambiante, la valeur expérimentale de la conductivité thermique de l'échantillon étudié (69 % de porosité) est comprise entre les prédictions obtenues à partir du modèle de percolation et de la borne supérieure du modèle de Hashin – Shtrikman (résultat du Chapitre IV).

Les prédictions analytiques de la conductivité thermique effective, en fonction de la température, obtenues à partir des valeurs de conductivité du solide et de l'air présentées Figure V-9, pour un taux de porosité de 69%, montrent deux comportements bien distincts, Figure V-10. Dans le cas du modèle de percolation, pour 69% de porosité, la phase isolante impose sa conductivité thermique, ainsi l'augmentation de la conductivité de l'air s'impose devant la diminution de celle de l'alumine. Dans le cas du modèle de Hashin – Shtrikman (borne supérieure), la matrice conductrice impose sa conductivité, d'où la décroissance des

valeurs de la conductivité thermique effective calculées par ce modèle. Une combinaison linéaire de ces deux courbes permet d'obtenir une forme similaire à celle des variations expérimentales de la conductivité thermique avec la température. Décroissance jusqu'à 1200 K et légère augmentation au-delà. Ainsi il n'est pas possible d'attribuer la faible augmentation de la conductivité thermique (quelques centième de $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) constatée expérimentalement au dessus de 1200 K à des effets radiatifs. Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à 1450 K pour cet échantillon ne permettent pas de mettre en évidence une contribution radiative à la conductivité thermique.

Pour parvenir à mettre en évidence des effets radiatifs dans les pores, nous avons étudié un échantillon poreux dont le squelette solide, en zircone stabilisée, présente une conductivité thermique plus basse que celle de l'alumine. La conductivité thermique effective du matériau poreux est alors plus basse et il est plus facile d'isoler une contribution radiative.

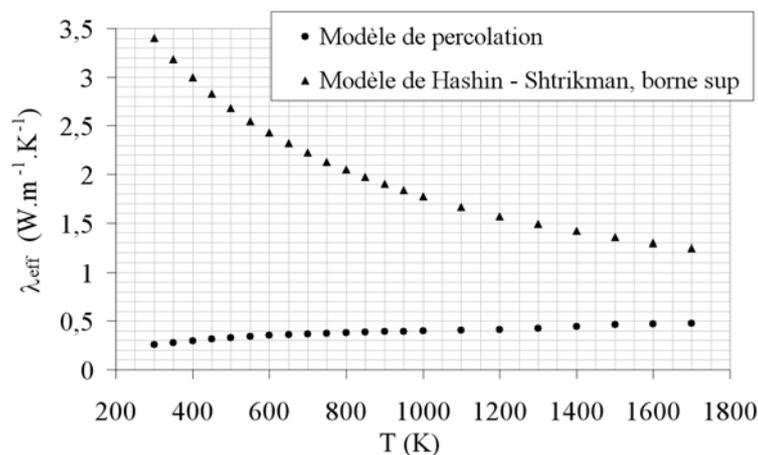


Figure V-10. *Variation de la conductivité thermique effective en fonction de la température déterminée par calcul analytique. Données numériques : selon Figure V-9.*

B. Echantillon de zircone stabilisée

1) Résultats expérimentaux

L'échantillon étudié contient 71% de porosité. La taille moyenne des pores est de 80 μm , celle des grains de 70 nm. Les variations expérimentales de la conductivité thermique avec la température sont reportées Figure V-11. L'augmentation non linéaire de la

conductivité thermique au-delà de 1000 K pourrait être expliquée par un transfert de chaleur par radiation. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse par des calculs analytiques.

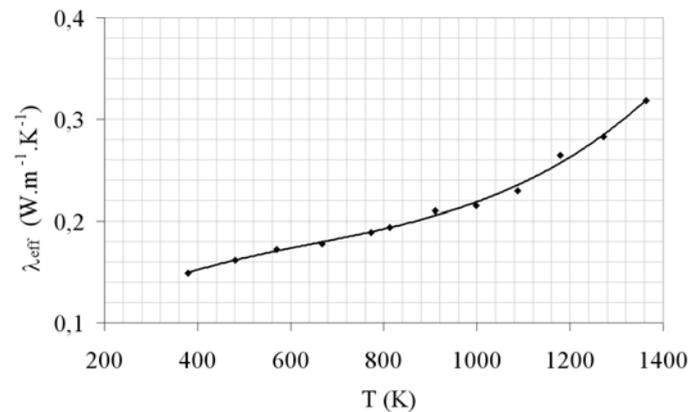


Figure V-11. *Variation de la conductivité thermique avec la température, déterminée expérimentalement pour un échantillon en zircone stabilisée contenant 71% de porosité.*

2) Approche analytique

La conductivité thermique de la zircone stabilisée (8% mole Y_2O_3) a été déterminée en fonction de la température par Raghavan ou Leclercq, [Raghavan], [Leclercq]. Leurs résultats ont montré que la conductivité thermique ne varie pas avec la température. Pour une taille moyenne de grains de 70 nm la conductivité thermique de la zircone stabilisée vaut $1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (résultat du Chapitre IV). Comme nous l'avons évoqué précédemment la conductivité thermique de l'air augmente linéairement avec la température Figure V-9.b. Ceci justifie l'augmentation linéaire des résultats expérimentaux jusqu'à 1000 K.

D'un point de vue analytique, suivant les modèles de percolation et de Hashin – Shtrikman (borne supérieure), l'augmentation maximale de la conductivité thermique avec la température est obtenue par le modèle de percolation qui pour un taux de porosité de 71% rend la contribution de la phase isolante prédominante. La Figure V-12 compare les variations de la conductivité thermique effective déterminée expérimentalement et par le modèle de percolation. Les variations sont similaires jusqu'à 1000 K. L'augmentation marquée au-delà de 1000 K ne peut être expliquée par l'augmentation de la conductivité thermique de l'air. Il s'agit donc de la contribution des échanges de chaleur radiatifs dans les pores. Cette contribution est de l'ordre de $0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, soit près de 16% de la conductivité thermique effective.

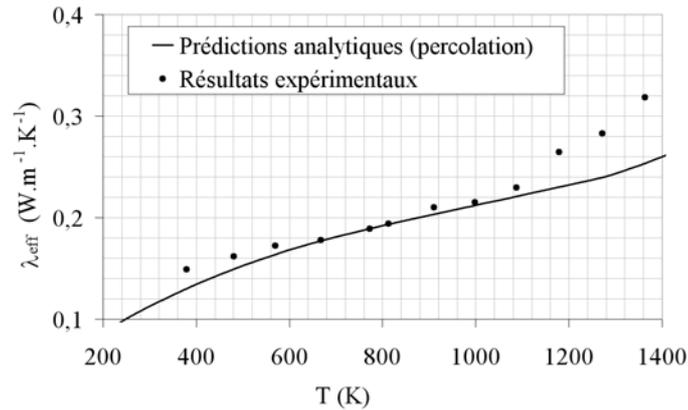


Figure V-12. Variation de la conductivité thermique avec la température d'un échantillon en zircone stabilisée contenant 71% de porosité, déterminée expérimentalement et par calcul analytique. Données numériques : $\lambda_s = 1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, λ_p : selon Figure V-9.a.

Des simulations numériques sur le modèle présenté Figure V-6.b, intégrant la valeur expérimentale de l'émissivité de la zircone, 0,34 à 1400 K [Shaffer], ont permis d'évaluer la contribution radiative en fonction du nombre de pores connectés dans la direction du flux de chaleur. Cette contribution varie de 0,01 à 0,03 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, lorsque le nombre de pores connectés passe de 1 à 4. La contribution déterminée par simulation numérique est inférieure à la valeur expérimentale ; elle est cependant du même ordre de grandeur. L'écart entre les contributions radiatives déterminées expérimentalement et par simulation numérique peut trouver son origine dans la simplification que représente le modèle numérique par rapport à la microstructure réelle.

IV. CONCLUSION

Les résultats obtenus par simulation numérique et par le modèle analytique de Loeb s'accordent sur une contribution non négligeable des échanges de chaleur radiatifs sur la conductivité thermique effective, lorsque la taille des pores est supérieure à 100 μm et au-delà de 500 K.

Outre la taille des pores, la contribution du transfert radiatif dépend de la connexion éventuelle des pores. Lorsque le taux de porosité est important, la porosité est interconnectée, la distance maximale entre les surfaces des pores susceptibles d'échanger de la chaleur est alors supérieure à la taille des pores. Nous avons montré que la contribution radiative peut

être multipliée par deux lorsque le nombre de pores connectés dans le sens du flux de chaleur est important.

Des mesures expérimentales entre 300 K et 1360 K sur un échantillon de zircone stabilisée contenant 71% de porosité et dont la taille moyenne des pores est de 80 μm ont mis en évidence une contribution radiative à la conductivité thermique qui atteint $0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1360 K.

Références

[Charvat] Charvat, F. R., Kingery, W. D., Thermal conductivity: XIII, Effect of microstructure on conductivity of single-phase ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1957, **40** [9], 306-315.

[Fayette] Fayette, S., Conduction thermique dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains. *Thèse Université de Limoges*, 2001, N° 6-2001.

[Leclercq] Leclercq, B., Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires. *Thèse Université de Limoges*, 2002, N° 31bis.

[Loeb] Loeb, L., Thermal conductivity: VIII, A theory of Thermal Conductivity of Porous Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* 1954, **37** [2], 96-99.

[Raghavan] Raghavan, S., Wang, H., Dinwiddie, R. B. & Porter, W. D., The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia. *Scripta Materialia* 1998, **39**, 1119-1125.

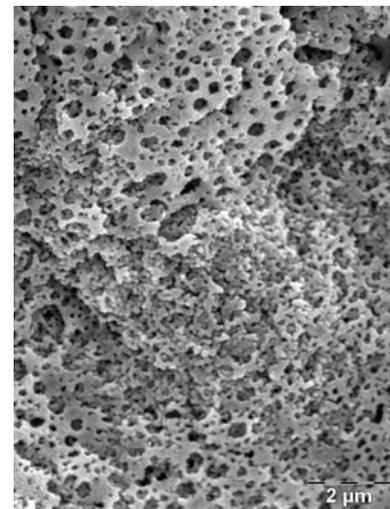
[Shaffer] Shaffer, P.T.B., (editor), Plenum Press Handbook of High Temperature Materials, Number 1. Materials Index (New York: Plenum), 1964, p. 384.

[Weast] Weast, R. C. (editor), Handbook of Chemistry and Physics. 55th Edn, CRC Presse, Cleveland, Ohio 1974, p. E2.

CONCLUSION

Pour répondre à l'objectif fixé, étudier l'influence de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective, trois types de matériaux poreux ont été élaborés. Des échantillons en zircone stabilisée présentant une structure poreuse hétérogène avec une répartition bimodale en taille de pores. Des échantillons d'alumine, avec une répartition monomodale en taille de pores. Enfin des matériaux cellulaires (i.e. avec une porosité organisée) en zircone ont été préparé selon un procédé innovant basé sur un processus d'hétérocoagulation. Les taux de porosité des échantillons varient de 45% à 78%.

La microstructure de ces matériaux a été caractérisée et leur conductivité thermique a été déterminée expérimentalement via la mesure de la diffusivité par la méthode flash. L'étude de l'influence de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique a été conduite selon des comparaisons entre les résultats expérimentaux et des prédictions, par des calculs analytiques et par simulation numérique. Les modèles analytiques de Hashin - Shtrikman et de percolation ont servi de références pour comparer les résultats expérimentaux et lier la microstructure aux valeurs de la conductivité thermique. Le modèle de Hashin et

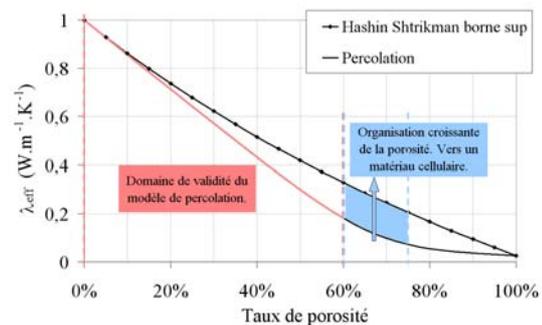


Zircone cellulaire.

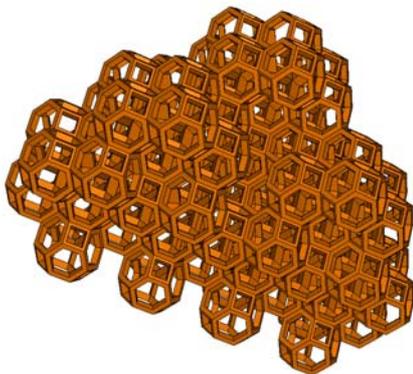
Shtrikman, basé sur des inclusions sphériques dans une matrice, permet de déterminer les bornes les plus restrictives entre lesquelles les résultats expérimentaux sont nécessairement compris. Le modèle de percolation prend en compte une éventuelle interpénétration des phases en fonction du taux de porosité. Des modèles par éléments finis ont été développés afin d'aider la réflexion sur le rôle de l'organisation de la structure poreuse sur la conductivité thermique. Une application développée en C++ a permis de générer des modèles 3D présentant des pores placés aléatoirement, ouverts et pénétrants, dans le but d'approcher les microstructures réelles.

Les résultats obtenus ont montré que le modèle analytique de percolation permet des prédictions satisfaisantes de la conductivité thermique lorsque le taux de porosité est inférieur à 60%, pour les trois types de matériaux poreux étudiés. La validité de ce modèle a été montrée pour des conductivités thermiques de la matrice solide comprise entre $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Au-delà de 60% de porosité, selon les hypothèses du modèle de percolation, la continuité de la phase solide s'atténue et la phase isolante impose alors sa conductivité.

Ceci n'a pas été constaté avec nos matériaux, pour lesquels, lorsque le taux de porosité est supérieur à 60%, la conductivité thermique est comprise entre les prédictions du modèle de percolation et de la borne haute du modèle de Hashin - Shtrikman. Le précédent résultat, rapporté aux hypothèses de ces modèles analytiques, indiquent que les matériaux étudiés présentent une microstructure intermédiaire entre interpénétration de phases (modèle de percolation) et pores isolés dans une matrice (Hashin – Shtrikman).



Conductivité en fonction du taux de porosité.



Empilement de tétrakaidécédres.

Outre l'effet de l'organisation de la porosité, que nous venons d'évoquer, d'autres paramètres microstructuraux influencent la conductivité thermique effective des matériaux poreux. La conductivité thermique de la matrice solide doit être ajustée en fonction de la taille moyenne des grains et de la valeur de la résistance thermique des joints. La valeur de la

conductivité thermique de l'air (ou du gaz) doit être calculée en fonction de la taille des pores, i.e. de l'effet Knudsen.

Finalement, prédire la valeur de la conductivité thermique d'un matériau poreux nécessite plusieurs étapes. Une étape de caractérisation, comprenant la mesure du taux de porosité, de la taille moyenne des grains, de la répartition en taille de pore et de l'observation de l'organisation de la porosité. Une deuxième étape consiste à déterminer les conductivités thermiques des deux phases (solide et gaz) intégrant la taille des grains et des pores. Enfin, l'étape la plus délicate concerne le choix d'un modèle, analytique ou par éléments finis, dont les hypothèses sur la géométrie et l'arrangement des phases se rapprochent de la microstructure réelle. Les résultats obtenus au cours de cette étude donnent des éléments qui permettent de guider ce choix.

Une dernière partie de cette étude a montré, lorsque la température est supérieure à 500°C, qu'un transfert de chaleur radiatif entre les surfaces des pores apporte une contribution non négligeable à la conductivité thermique lorsque la taille des pores dépasse 100 µm. Cette contribution a été mise en évidence sur un échantillon de zircone contenant 71 % de porosité et dont la conductivité thermique a été mesurée expérimentalement jusqu'à 1100°C. La contribution du transfert radiatif, à cette température, a été évaluée à 0,05 W.m⁻¹.K⁻¹. Une étude analytique et par simulation numérique a montré que la taille des pores n'est pas le seul paramètre géométrique qui gouverne le transfert de chaleur radiatif. Lorsque les pores sont connectés parallèlement au flux de chaleur, la contribution radiative à la conductivité thermique augmente.

Annexes

Caractérisation des poudres ou suspensions

Le granulomètre laser

Les répartitions en taille de particules pour des diamètres supérieurs à 100 nm ont été déterminées par granulométrie laser sur un « Mastersizer » de la société Malvern. Le principe de cet appareil est basé sur l'étude de la diffraction d'un faisceau laser sur les particules. La mesure nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du solide analysé. Les résultats sont donnés en pourcentage volumique par classe granulométrique.

L'analyseur de taille de particules par spectroscopie de corrélation de photons

L'analyseur de taille de particules 4700 PCS de la société Malvern a été utilisé pour mesurer des particules inférieures à 100 nm. Il fonctionne sur la détection du mouvement Brownien des particules en milieu dilué. La suspension est introduite dans une cellule de mesure traversée par un faisceau laser. Les fluctuations de l'intensité diffusée par les particules sont liées à leur taille. Le détecteur est placé à 90° par rapport au faisceau laser. Un traitement mathématique basé sur la théorie de la spectroscopie de corrélation de photons permet de déterminer la taille moyenne des particules. De nombreux indices permettent d'interpréter les résultats. Notamment un facteur de polydispersité qui indique si la répartition est monodisperse ou polydispense. Dans le cas où la taille des particules en suspension ne serait pas monodisperse il est possible par un traitement mathématique de simuler une courbe de répartition en taille.

Le zétaphoromètre

Les mesures de charge de surface ont été réalisées avec le « zétasizer nano ZS » de la société Malvern. Cet appareil mesure l'effet Doppler des particules en mouvement soumises à un champ électrique alternatif à haute fréquence. Pour décrire brièvement le principe de la mesure, il convient de définir deux termes.

- L'électrophorèse est le mouvement des particules chargées soumises à un champ électrique. La particule migre vers l'électrode de signe opposée.

- L'électroosmose est le mouvement du liquide contenant des ions en contact avec une surface chargée quand on applique un champ électrique.

L'application d'un champ à fréquence élevée permet de s'affranchir du phénomène d'électroosmose qui n'a pas le temps de s'établir. Ce procédé est appelé FFR : Fast Field Reversal.

Le déplacement des particules est mesuré par l'interaction qu'elles génèrent avec un réseau de franges d'interférence obtenu par le croisement de deux faisceaux laser déphasés. C'est l'effet Doppler.

Caractérisation de la microstructure

Mesure du taux de porosité

La masse volumique apparente des échantillons est mesurée par la méthode d'imprégnation sous vide basée sur le principe d'Archimède. L'expérience consiste à effectuer trois pesées.

La masse sèche de l'échantillon est déterminée après l'avoir placé dans une étuve à 100°C pendant 2 heures. On la note m_1 .

L'échantillon est imprégné d'eau sous un vide de 30 mbar. Sa masse immergée dans l'eau est déterminée. On la note m_2 .

La dernière pesée est effectuée à l'air sur l'échantillon dont les pores ouverts sont imprégnés d'eau. On note cette masse m_3 .

La masse volumique apparente est alors calculée par l'équation suivante :

$$\rho_{\text{app}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_{\text{eau}}$$

La porosité globale est ensuite déterminée via la connaissance de la densité théorique du solide.

Observation au microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer les structures poreuses. Sur des fractures lorsqu'il s'agit d'apprécier la taille et la forme des pores et des grains. Sur des surfaces polies et après révélation thermique pour mesurer le nombre d'interfaces par unité de longueur. Avant observation, les échantillons sont métallisés avec un film d'or dans un évaporateur sous vide. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est le modèle HITASHI SC 2500.

Mesure de la répartition en taille de pores

Les courbes de répartition en taille de pores sont obtenues par porosimétrie au mercure. La théorie repose sur le principe physique qu'un liquide non-réactif, non-mouillant ne va pas pénétrer dans les pores à moins de lui appliquer une pression. Lors de l'application d'une pression pour introduire le mercure dans les pores, ce sont les cols des pores qui limitent la pénétration du liquide. La loi de Washburn lie la taille des cols (d) à la pression du liquide (P). γ est la tension de surface et θ l'angle de mouillage (pour le mercure, $\gamma = 0,485$ N/m et $\theta = 140^\circ$).

$$P = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{d}$$

Rigoureusement la courbe d'intrusion du mercure correspond donc à la mesure de la taille des cols bien que dans la littérature les résultats sont souvent présentés avec en abscisse le diamètre des pores.

Lors de l'application de la pression, le matériau subit une déformation élastique qu'il n'est plus possible de négliger lorsque la porosité est trop importante ($> 1 \text{ cm}^3/\text{g}$) [Pirard]. Dans le cas des matériaux hyper poreux, la pression de mercure provoque une densification par écrasement du matériau. L'équation de Washburn n'est alors plus applicable.

Détermination de la taille moyenne des grains et du nombre de joints de grains par unité de longueur

Il existe diverses techniques de détermination de la taille moyenne des grains. La méthode des intersections est la plus employée [Wurst]. Cette méthode consiste à tracer un segment sur une micrographie, à compter le nombre de joints sur ce segment et à diviser la valeur obtenue par la longueur du segment auquel on aura retiré la longueur des pores. Le résultat obtenu doit être multiplié par un facteur correctif afin de prendre en compte la forme des grains. Ce facteur vaut 1,5 pour des grains sphériques. Finalement la taille moyenne des grains, ϕ , est calculée via la relation :

$$\phi = 1,5 \frac{L - P}{n_i}$$

L est la longueur du segment, P celle des pores et n_i le nombre d'interfaces.

Cependant, pour prendre en compte la résistance thermique des joints de grains, le paramètre qui nous intéresse est le nombre d'interfaces par unité de longueur, n, ainsi nous utilisons la relation :

$$n = \frac{n_i}{L - P}$$

Cette méthode nécessite de préparer des surfaces polies d'une section de l'échantillon et de révéler les joints de grains par une attaque thermique par exemple.

Une autre méthode a consisté à mesurer la taille des grains à partir de micrographies de fractures de l'échantillon. Dans ce cas le nombre d'interfaces par unité de longueur est obtenu en divisant la taille des grains par le facteur correctif de 1,5 en supposant que les grains sont sphériques.

References

[Pirard] Pirard, R., Alie, C., Pirard, J.P., Characterization of porous texture of hyperporous materials by mercury porosimetry using densification equation. *Powder Technology*, 2002, **128**, 242-247.

[Wurst] Wurst, J.C., Lineal Intercept Technique for Measuring Grain Size in Two-Phase Polycrystalline Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972, **109** [2].