
MODELISATION DES TRANSFERTS THERMIQUES AU SEIN DES SUPERISOLANTS NANOPOREUX

Franck ENGUEHARD
(LR/DMAT/SCMF/LIMO)

&

Denis ROCHAIS
(LR/DMAT/SRCC/LMC)

CONTEXTE DE LA MODELISATION



Recherche de barrières thermiques très intenses :

résistance thermique ($R = e / \lambda$) de l'ordre du $m^2.K/W$ pour une épaisseur caractéristique e de 10 mm

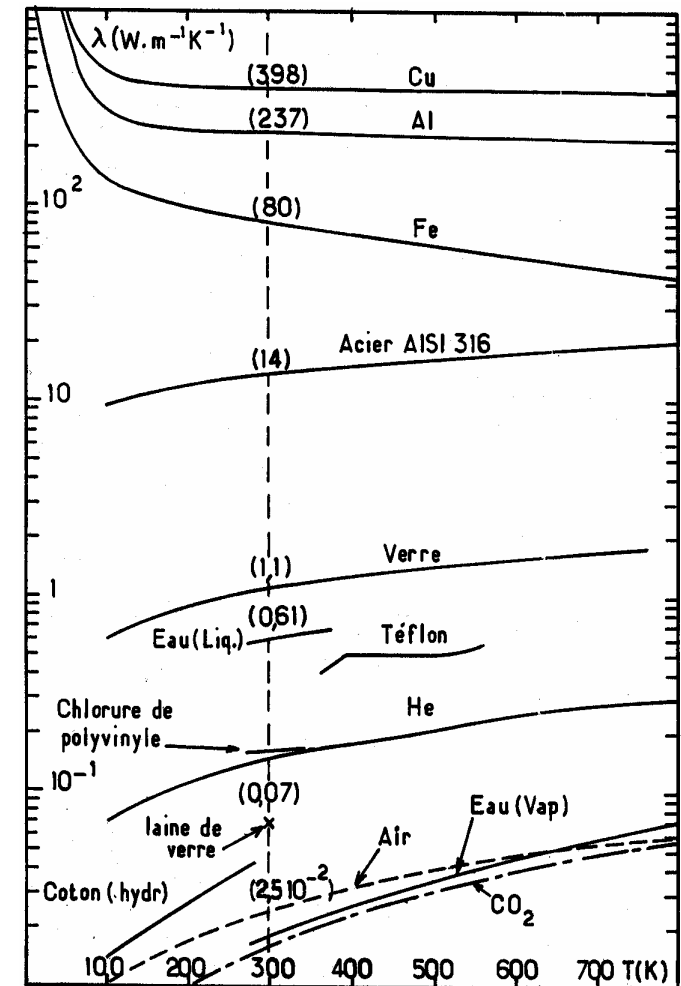
⇒ isolant thermique très performant : $\lambda \approx 5 \text{ mW/m/K}$

il existe une famille de matériaux produisant ce niveau de conductivité thermique : **matériaux microporeux** :

$\lambda \approx$ quelques $mW/m/K$ sous vide primaire de gaz

Objectifs de la modélisation:

- compréhension des transferts thermiques au sein de ces isolants
- aide à l'élaboration de ces matériaux

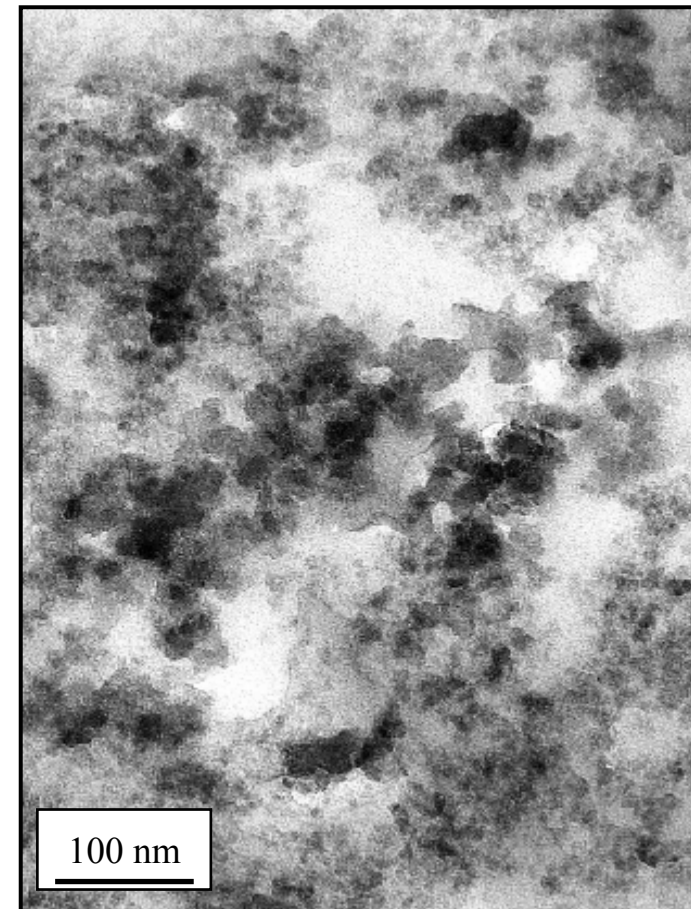
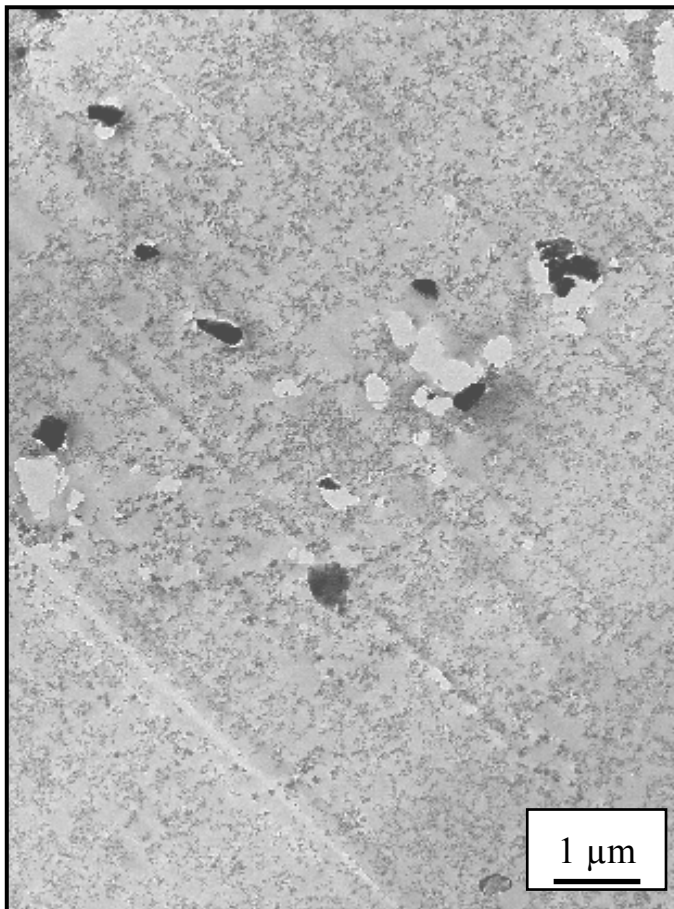


CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE D'UN MATERIAU MICROPOREUX TYPE



nano-particules	: SiO ₂ amorphe - $\varnothing \approx 10 \text{ nm}$ - $\alpha_m = 83\%$ - $\alpha_v = 7\%$
micro-particules opacifiantes	: SiC cristallisé - $\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$ - $\alpha_m = 12\%$ - $\alpha_v = 1\%$
fibres	: cellulose amorphe - $\varnothing \approx 10 \mu\text{m}$ - $L \approx 1 \text{ mm}$ - $\alpha_m = 5\%$ - $\alpha_v = 1\%$
porosité	: $\Pi = 91\%$ - $\varnothing \approx 100 \text{ nm}$ à $1 \mu\text{m}$ - porosité ouverte
masse volumique apparente	: $\rho_a \approx 200 \text{ kg/m}^3$
conductivité thermique apparente	: sous air à 20°C à la P _a : $\lambda_a \approx 15 \text{ mW/m/K}$: sous vide primaire à 20°C : $\lambda_a \approx 5 \text{ mW/m/K}$

DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE DU MATERIAU A SES DEUX ECHELLES CARACTERISTIQUES



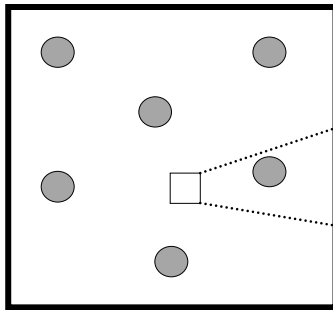
Images MET (E. Bruneton SRCC/LMC)

MICROSTRUCTURE DU MATERIAU ET PHENOMENOLOGIE DES TRANSFERTS THERMIQUES SUSCEPTIBLES DE SE PRODUIRE EN SON SEIN



Pourquoi une telle performance d'isolation ?

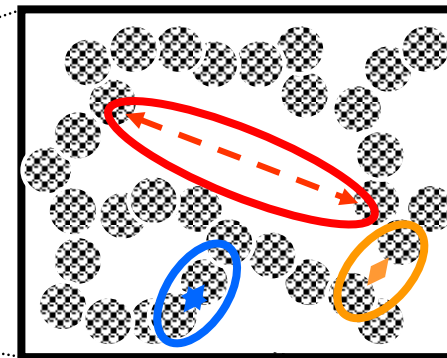
échelle des micro-particules ($\approx 1 \mu\text{m}$) :



Hypothèses:

- rôle des micro-particules
→ limiter le transfert radiatif
- dispersion en faible fraction volumique des micro-particules dans la matrice
→ conduction par les micro-particules faible
- conductivité thermique de la matrice très faible

échelle des nano-particules ($\approx 10 \text{ nm}$) :

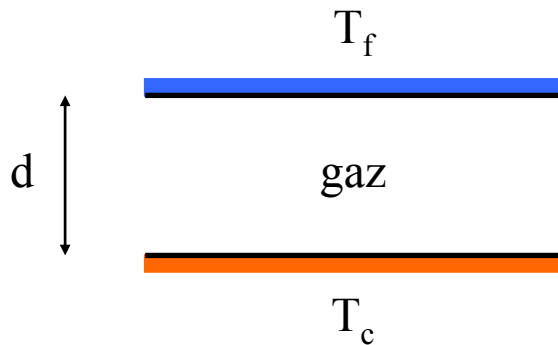


- Echange conductif
- Champ Proche
- Echange radiatif

Hypothèses:

- taille des nano-particules $\approx 10 \text{ nm}$
→ λ_{np} très faible
- influence de l'architecture et des zones de coalescence
- gaz confiné dans des inclusions de taille caractéristique $\approx 100 \text{ nm}$
→ λ_g très faible
→ convection gazeuse négligeable

Convection gazeuse négligeable : critère de Rayleigh (1916)



apparition de mouvements convectifs

pour
$$Ra = \frac{g \beta (T_c - T_f) d^3}{a \nu} \geq 1700$$

$\Delta T = 300$ K imposée aux extrémités d'une cavité fermée par 2 parois

parallèles distantes de $d = 3$ mm

$\Rightarrow Ra \approx 70$

$\Rightarrow \Delta T = 0.01$ K imposée aux extrémités d'un pore de diamètre 100 nm

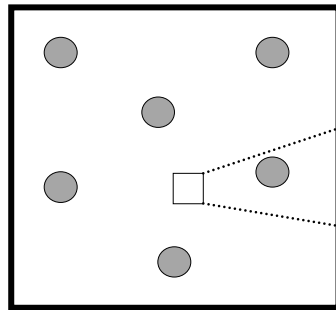
$\Rightarrow Ra \approx 10^{-16}$

MODELISATION DU TRANSFERT CONDUCTIF

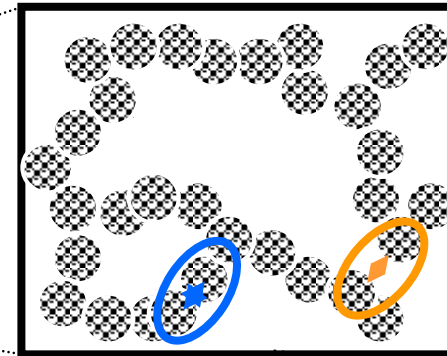
Démarche de modélisation



échelle des micro-particules ($\approx 1 \mu\text{m}$) :



échelle des nano-particules ($\approx 10 \text{ nm}$) :



— Echange conductif
— Champ Proche

$\alpha_{v\mu p}$ faible

→ loi de mélange de type Maxwell :

$$\lambda_e = \lambda_{\mu p} \frac{\lambda_m + 2\lambda_{\mu p} + 2\alpha_{v_m}(\lambda_m - \lambda_{\mu p})}{\lambda_m + 2\lambda_{\mu p} - \alpha_{v_m}(\lambda_m - \lambda_{\mu p})}$$

→ attention car

$$\alpha_{v\mu p} \ll 1 \text{ mais } \lambda_{\mu p} \gg \lambda_m$$

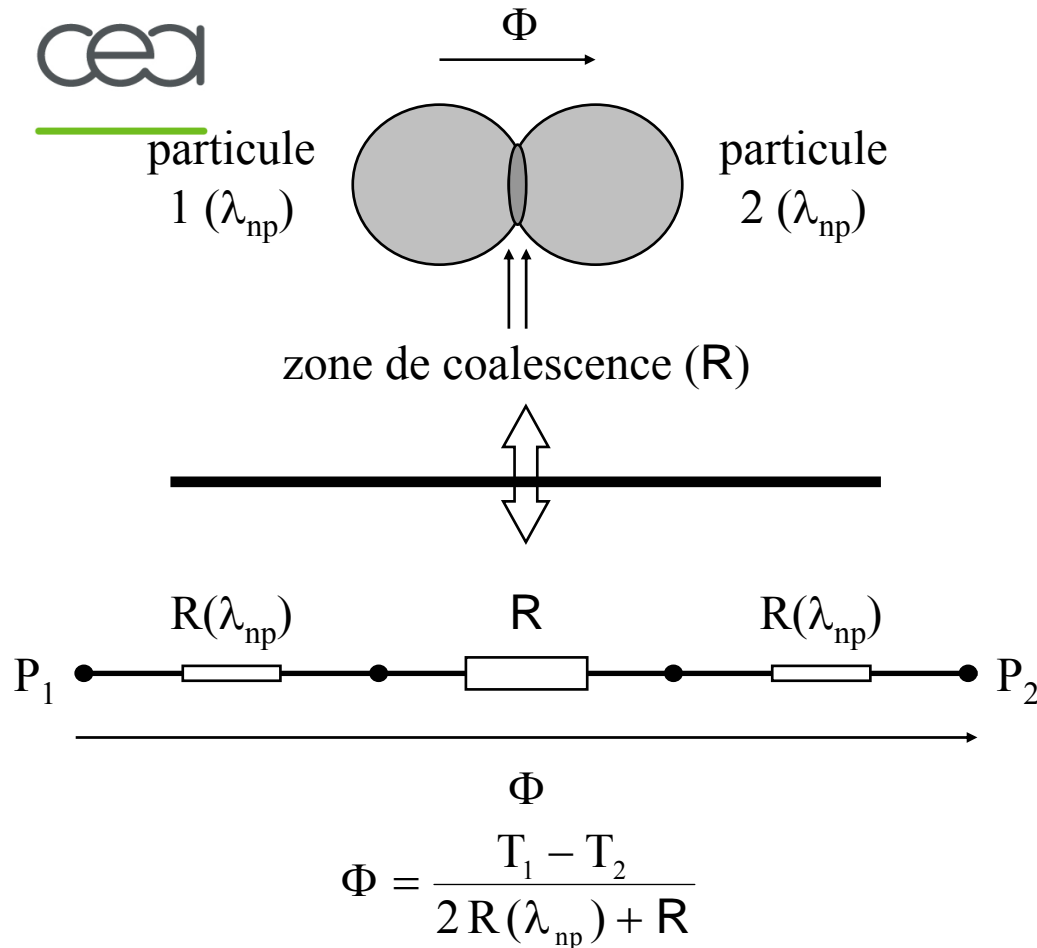
λ_{np} très faible : ?

Conductances thermiques d'échange entre 2 nano-particules hors ou en contact (influence de la zone de coalescence) : ?

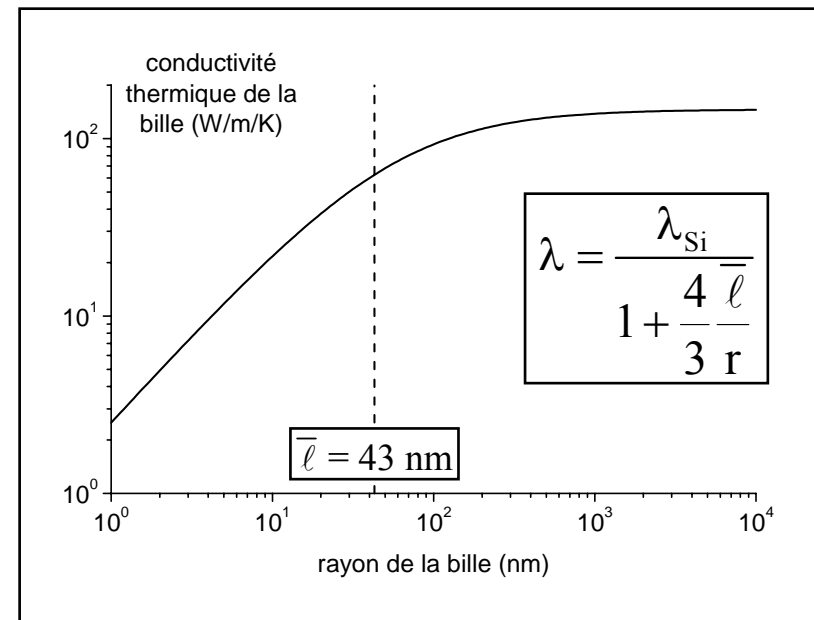
génération d'architectures squelettiques 3-D de nano-particules coalescées : \approx OK

λ_g très faible : OK

Conductivité thermique des nano-particules de silice et résistance thermique d'interface aux zones de coalescence



conductivité thermique λ
d'une bille monocristalline de Si
de rayon r variable (Lysenko, 1999) :



- Étude de λ_{np} et R :
- calculs de dynamique moléculaire (collaboration ENSMA/LET)
 - observations au MET de zones de coalescence (DMAT/SRCC/LMC)

**Simulation par dynamique moléculaire
de la conduction thermique dans les nanofibres de silice SiO₂
(G. Domingues & S. Volz, LET - ENSMA Poitiers) 1/2**

1^{ère} étape: détermination du potentiel d'interaction adapté à la silice

interactions Si–Si , Si–O et O–O :

$$\rightarrow \text{potentiels BKS : } U(r) = \pm \frac{A}{r} - \frac{B}{r^6} + C \exp(-Dr)$$

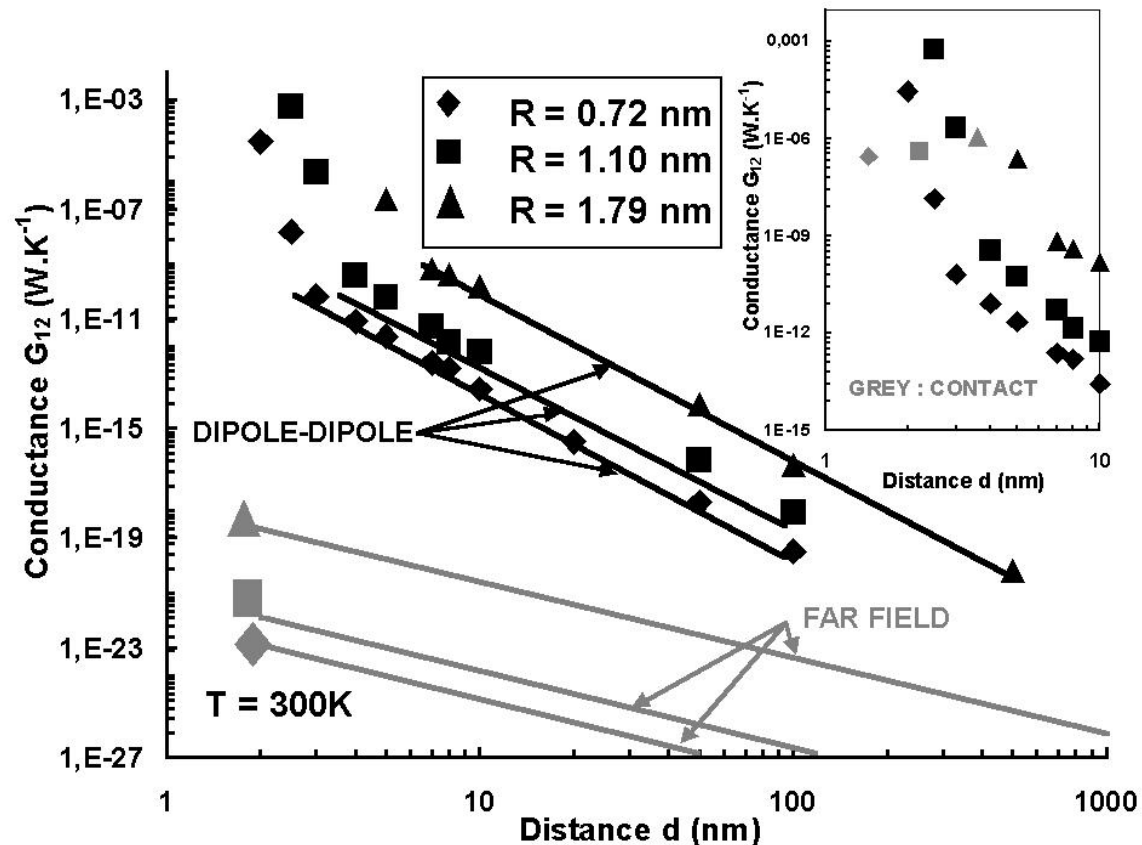
2^{ème} étape: mise en place du code de dynamique moléculaire utilisant ce potentiel pour déterminer les propriétés thermiques de la silice

3^{ème} étape: validation du code

=> calcul de la conductivité thermique de la silice massive pour les phases β -cristobalite (proche de la silice amorphe) et α -quartz (référéncée dans la littérature)

Simulation par dynamique moléculaire de la conduction thermique dans les nanofibres de silice SiO_2 (G. Domingues & S. Volz, LET - ENSMA Poitiers) 2/2

4^{ème} étape: détermination des conductances thermiques d'échange entre 2 nanoparticules de silice hors ou en contact



G. Domingues, S. Volz, K. Joulain et J.-J. Greffet, J-B. Saulnier "Extraordinary Heat transfer Enhancement Between Two Nanoparticles Through Near Field Interaction", *Physical Review Letters*, accepté pour publication

Conductivité thermique du gaz confiné dans la matrice microporeuse : réduction liée à l'état de raréfaction du gaz ($d \ll \bar{\ell}$)



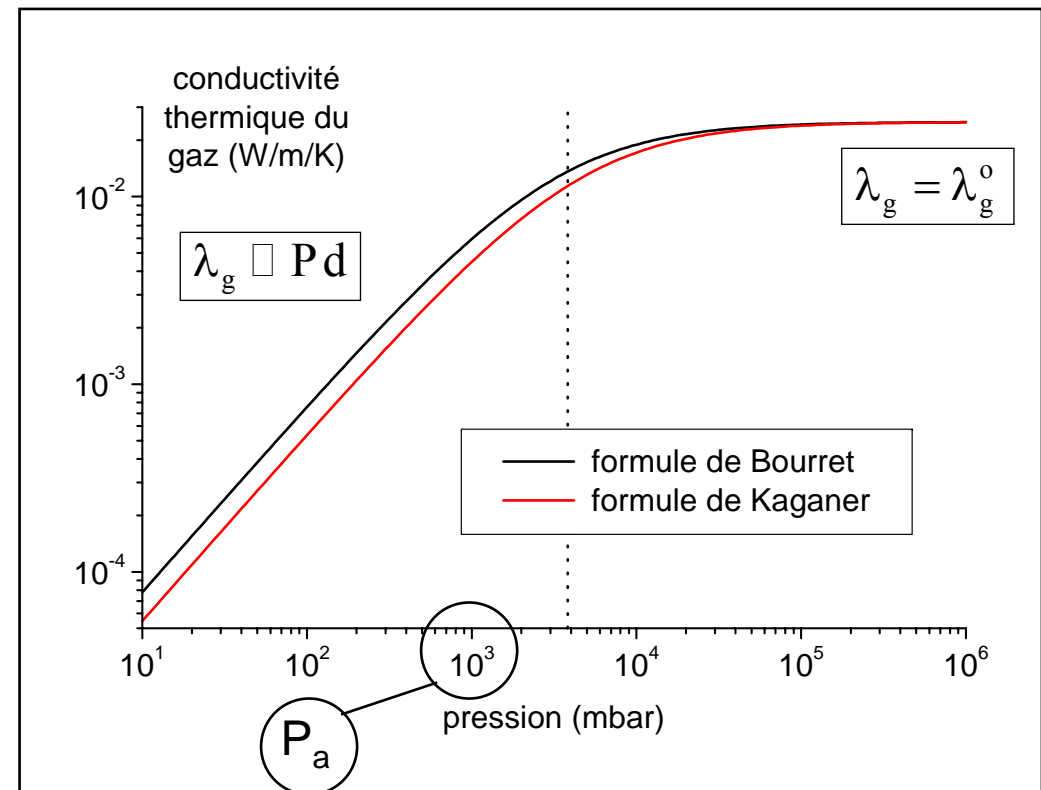
$$\lambda_g(T, P, d) = \frac{\lambda_g^o(T)}{1 + \frac{\lambda_g^o(T)}{P d} \sqrt{\frac{\pi M T}{2 R}}}$$

(Bourret, 1995)

$$\lambda_g(T, P, d) = \frac{\lambda_g^o(T)}{1 + 2\beta \frac{\bar{\ell}(T, P)}{d}}$$

(Kaganer, 1969)

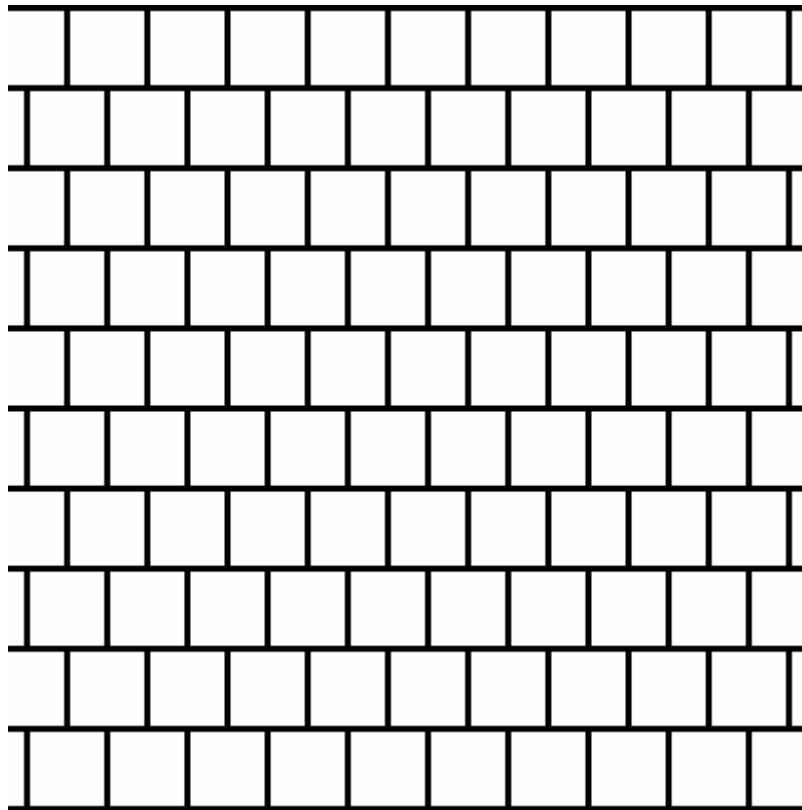
air à $T = 300 \text{ K}$ confiné dans des pores
de diamètre $d = 100 \text{ nm}$:



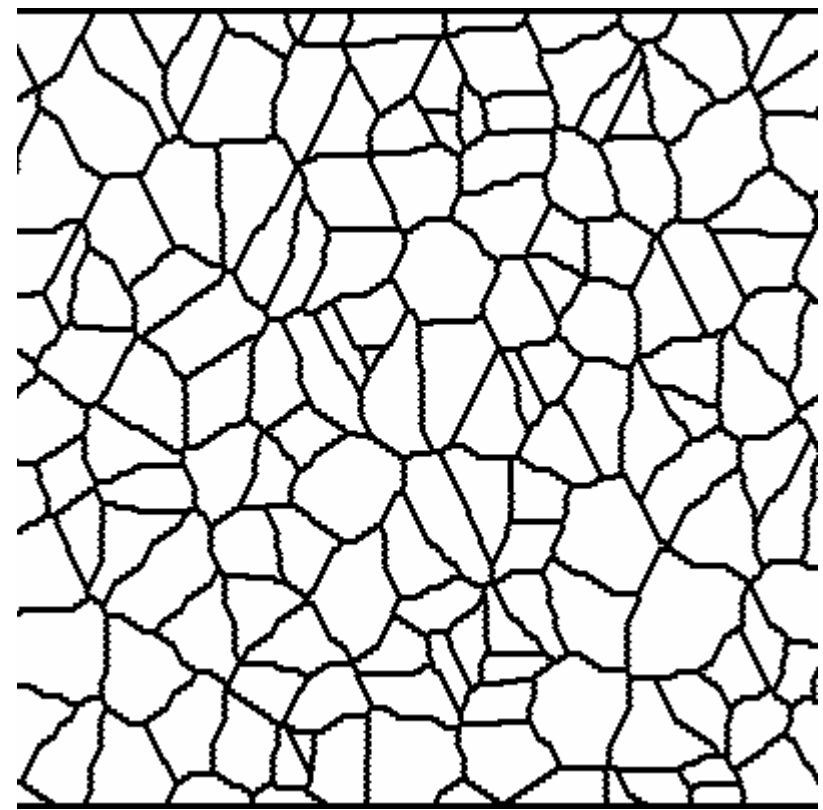
Génération informatique d'architectures squelettiques 2-D rendant compte de la microstructure de la matrice microporeuse



architectures périodiques :

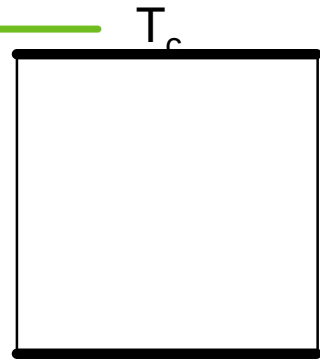


architectures aléatoires :

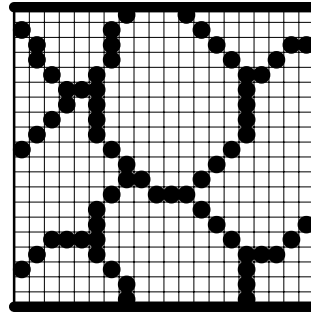
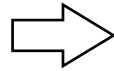


Modèle de conduction thermique par différences finies

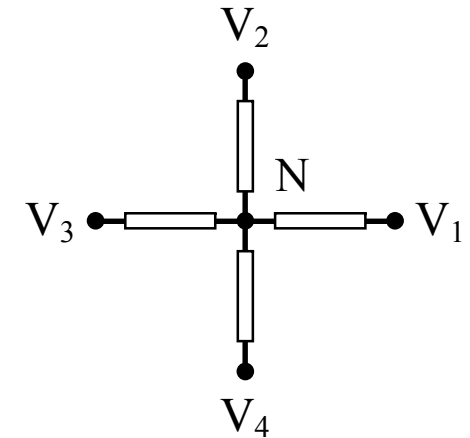
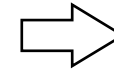
cea



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



discrétisation
et positionnement
des particules



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

→ système linéaire dont la matrice est symétrique définie positive

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

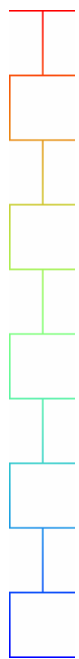
→ simulation type plaque chaude gardée: détermination de la conductivité thermique apparente du domaine

→ simulation type méthode flash arrière: détermination de la diffusivité thermique apparente du domaine

**Influence de la microstructure sur la valeur
de la conductivité thermique de la matrice - $\Pi = 95\%$ - $\lambda_g = 0$**



architecture en briques 2D :

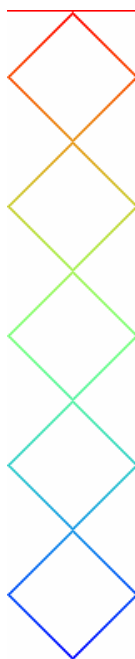


$$\lambda_{np} = 1 \text{ W/m/K}$$



$$\lambda_m = 0,020 \text{ W/m/K}$$

architecture en losanges 2D :



$$\lambda_{np} = 1 \text{ W/m/K}$$



$$\lambda_m = 0,013 \text{ W/m/K}$$

architecture en briques 3D :

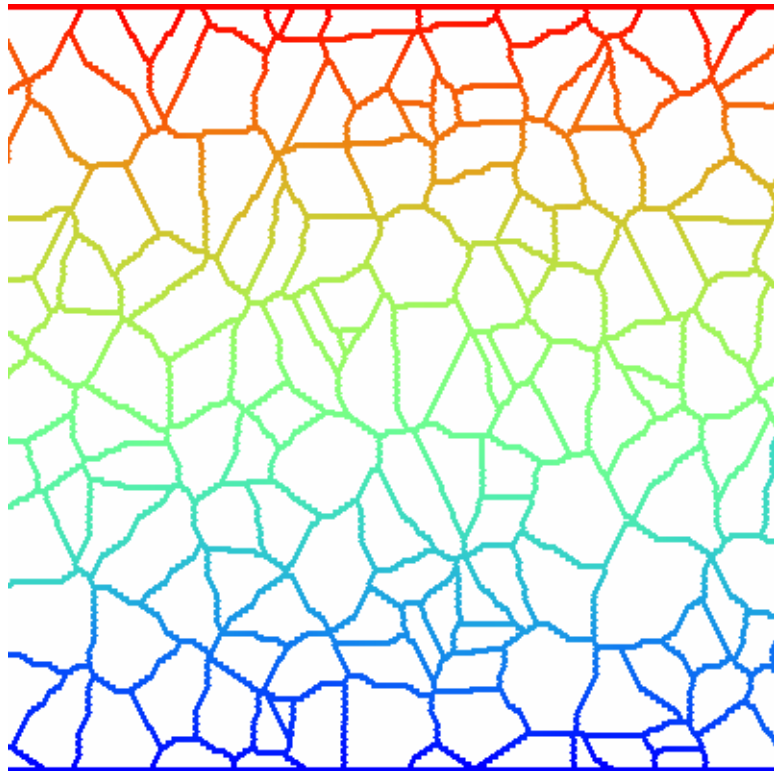


$$\lambda_{np} = 1 \text{ W/m/K}$$

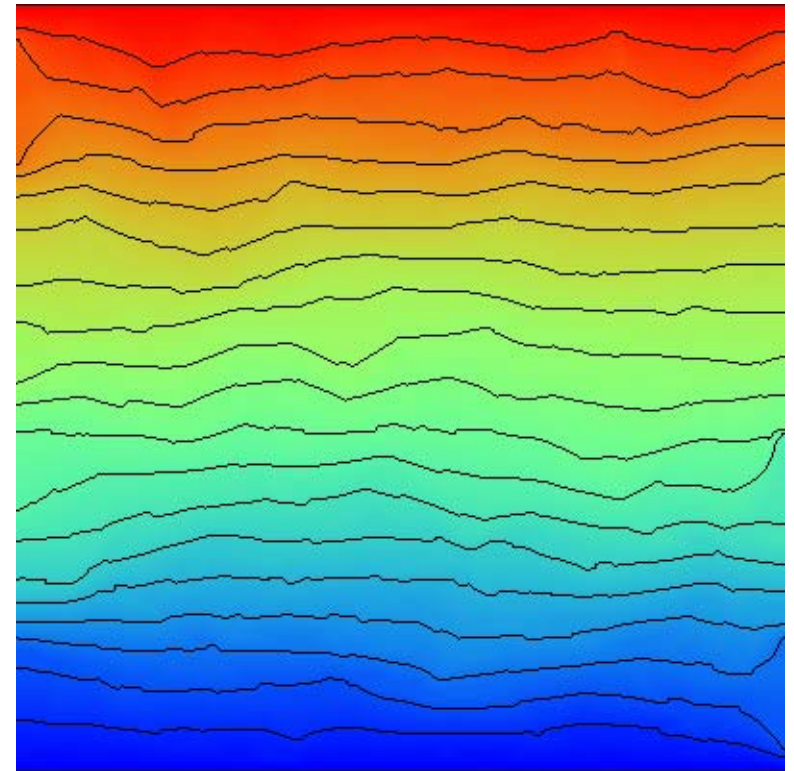


$$\lambda_m = 0,008 \text{ W/m/K}$$

Calcul du champ de température avec prise en compte d'une valeur non nulle de la conductivité thermique gazeuse - $\lambda_{np} = 1 \text{ W/m/K}$

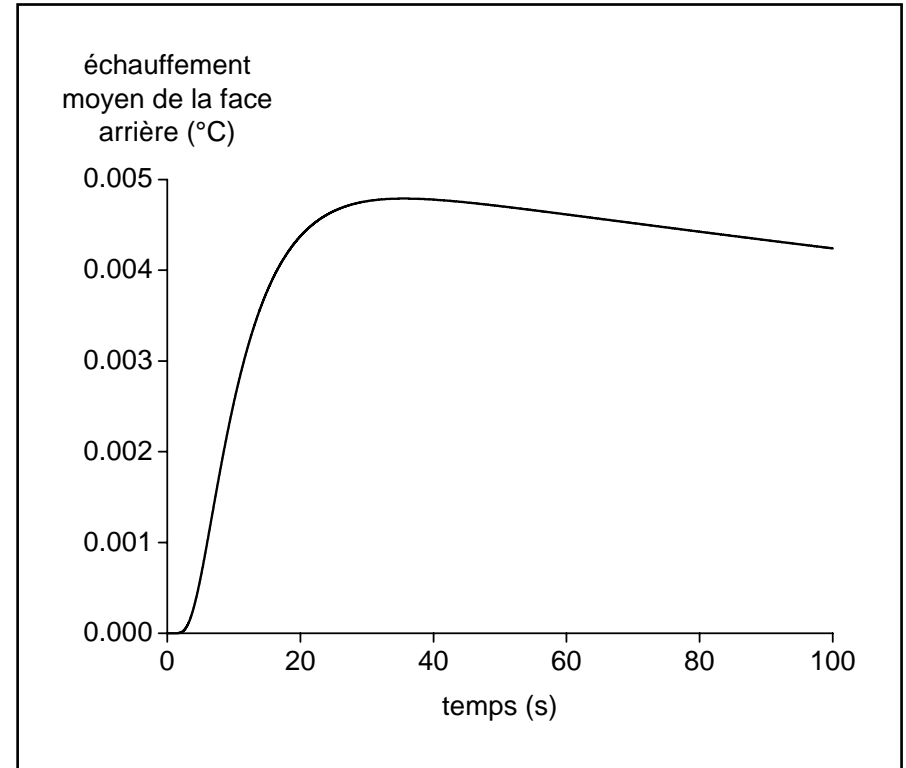
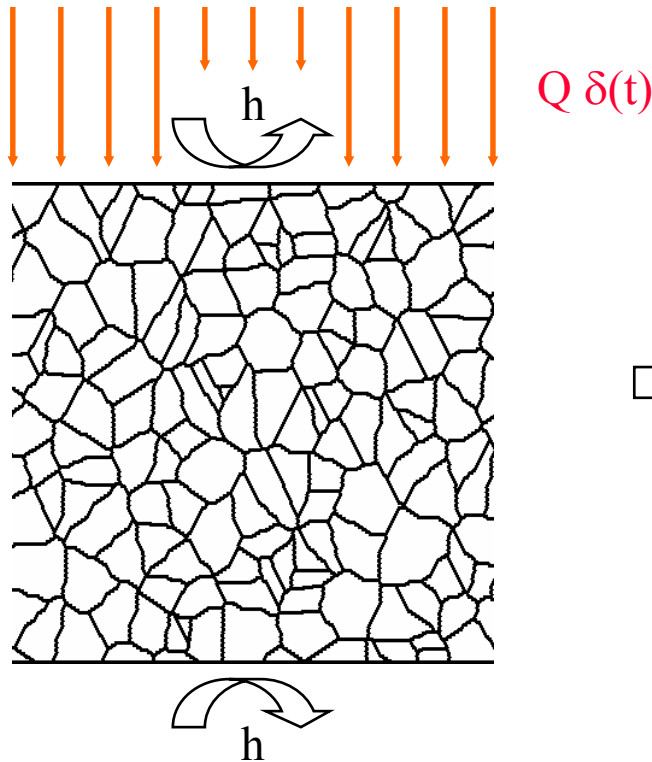


$$\lambda_g = 0 \rightarrow \lambda_m = 0,067 \text{ W/m/K}$$



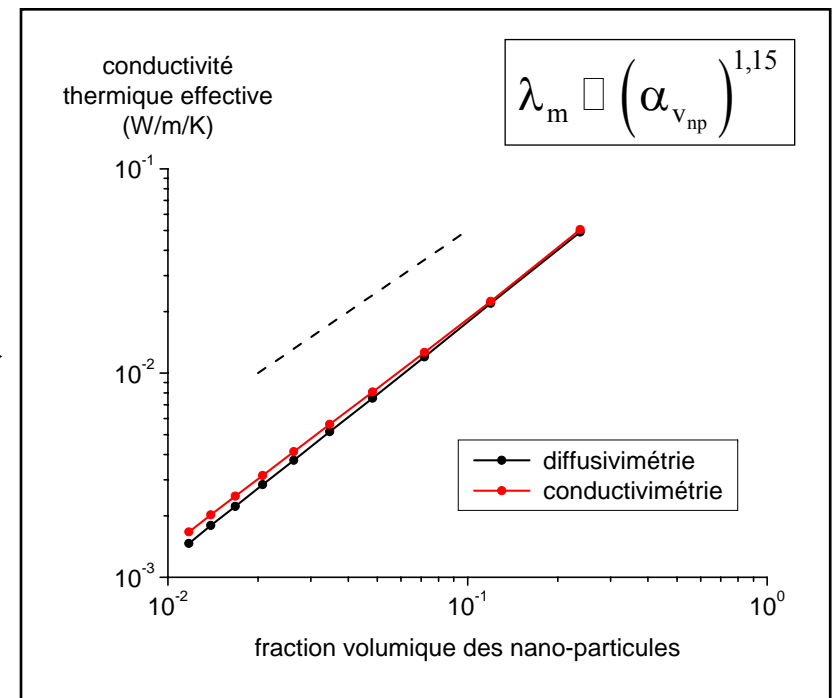
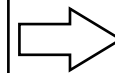
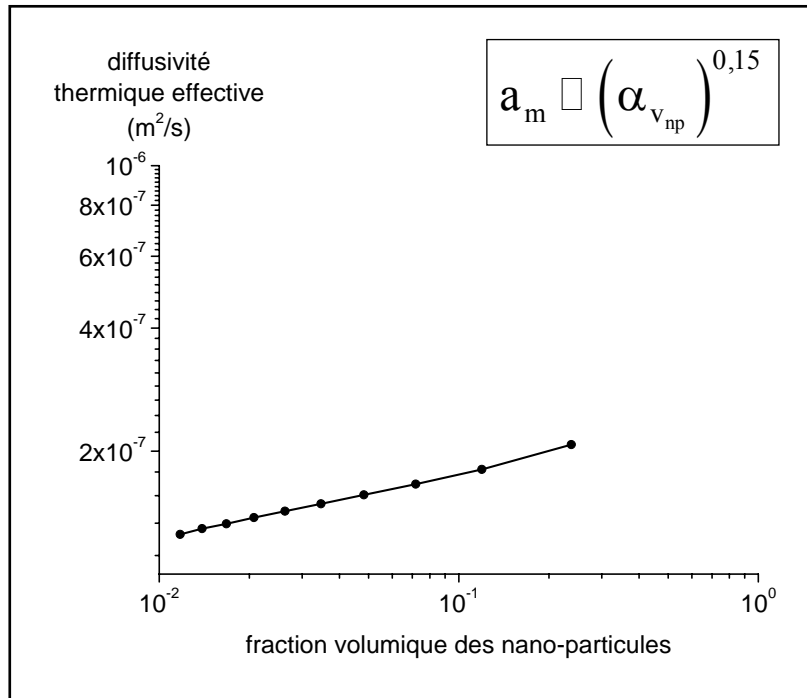
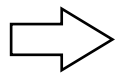
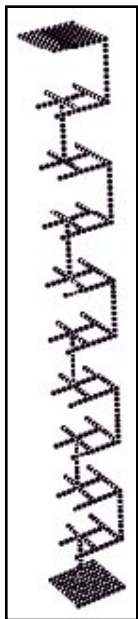
$$\lambda_g = 0,006 \text{ W/m/K} \rightarrow \lambda_m = 0,074 \text{ W/m/K}$$

Calculs de diffusion thermique sur des domaines matériels hétérogènes



$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda_{np} = 1 \text{ W/m/K} \\ c_{np} = 10^6 \text{ J/m}^3/\text{K} \\ \lambda_g = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} a_m = 3,43 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \\ c_m = 1,86 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3/\text{K} \end{array} \right\} \rightarrow \lambda_m = 0,064 \text{ W/m/K}$$

Application : dépendance des diffusivité et conductivité thermiques de la matrice vis-à-vis de la fraction volumique des nano-particules



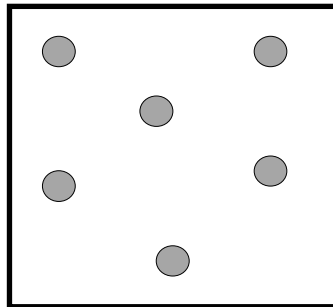
$\alpha_{v_{np}}$
variable

$\alpha_{v_{np}}$ multipliée par 10
→ a_m multipliée par 1,4

la valeur de λ_m est
pilotée par celle de $\alpha_{v_{np}}$

Echelle des micro-particules

Evaluation de la conductivité thermique effective du matériau microporeux



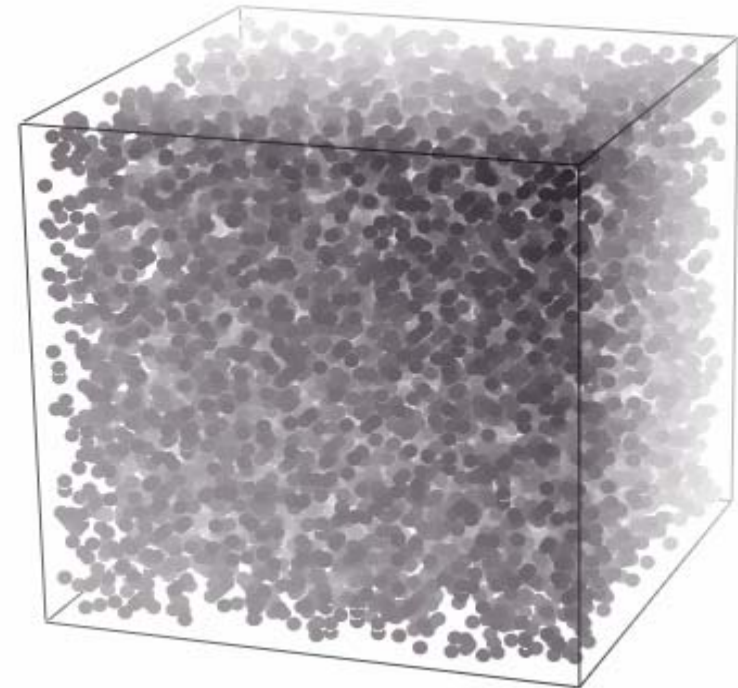
loi de mélange de type Maxwell :

$$\lambda_e = \lambda_{\mu p} \frac{\lambda_m + 2\lambda_{\mu p} + 2\alpha_{v_m}(\lambda_m - \lambda_{\mu p})}{\lambda_m + 2\lambda_{\mu p} - \alpha_{v_m}(\lambda_m - \lambda_{\mu p})}$$

$$\approx \lambda_m \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\lambda_{\mu p}}{\lambda_m} \alpha_{v_{\mu p}} \right) \text{ lorsque } \alpha_{v_{\mu p}} \ll 1$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\rightarrow} o(1) \text{ lorsque } \lambda_{\mu p} \gg \lambda_m ?$

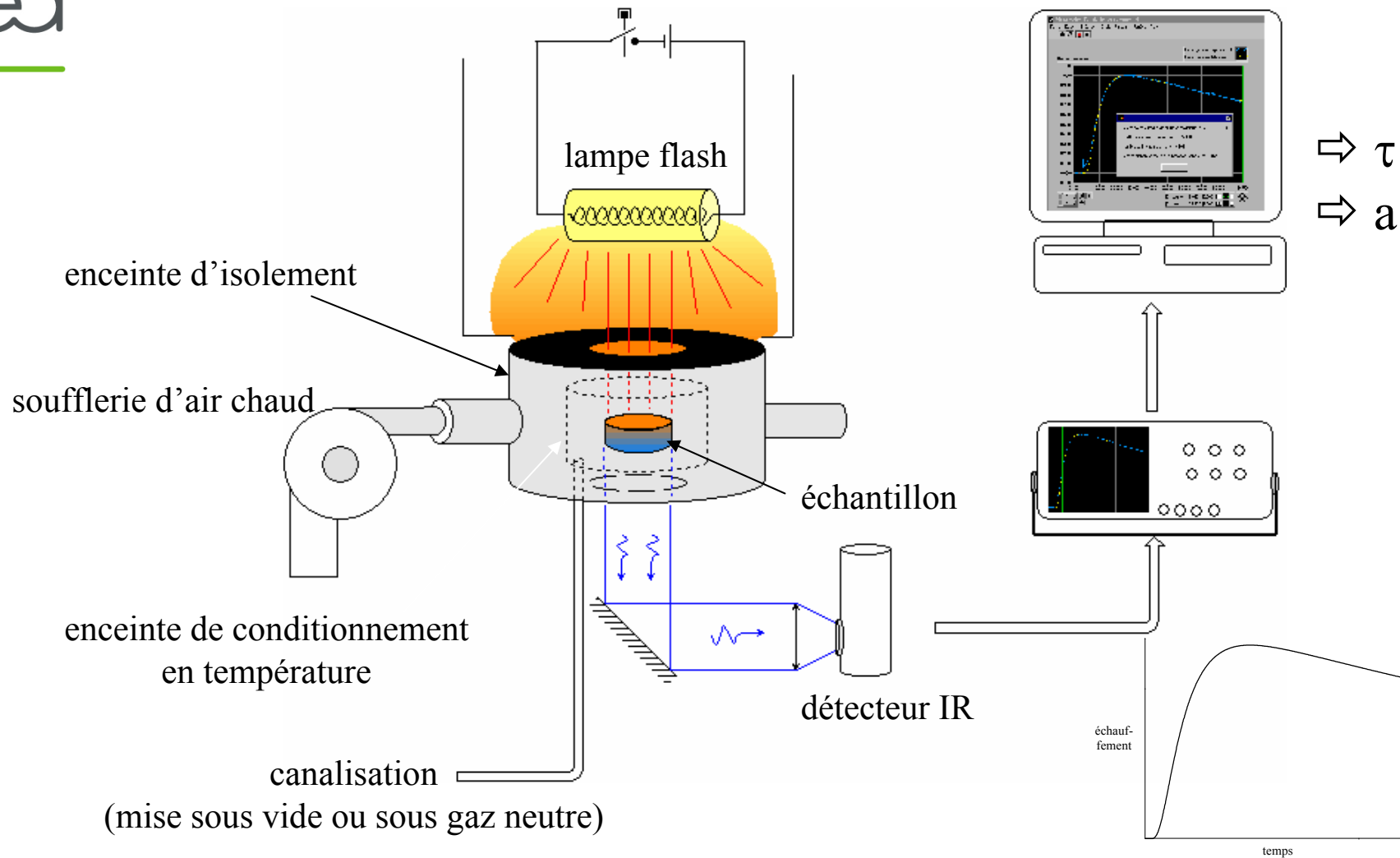
alternative :



Etudes de base en homogénéisation

Confrontation simulation / mesures
pour des matériaux types élastomères chargés

Banc de diffusivimétrie par méthode « flash » face arrière

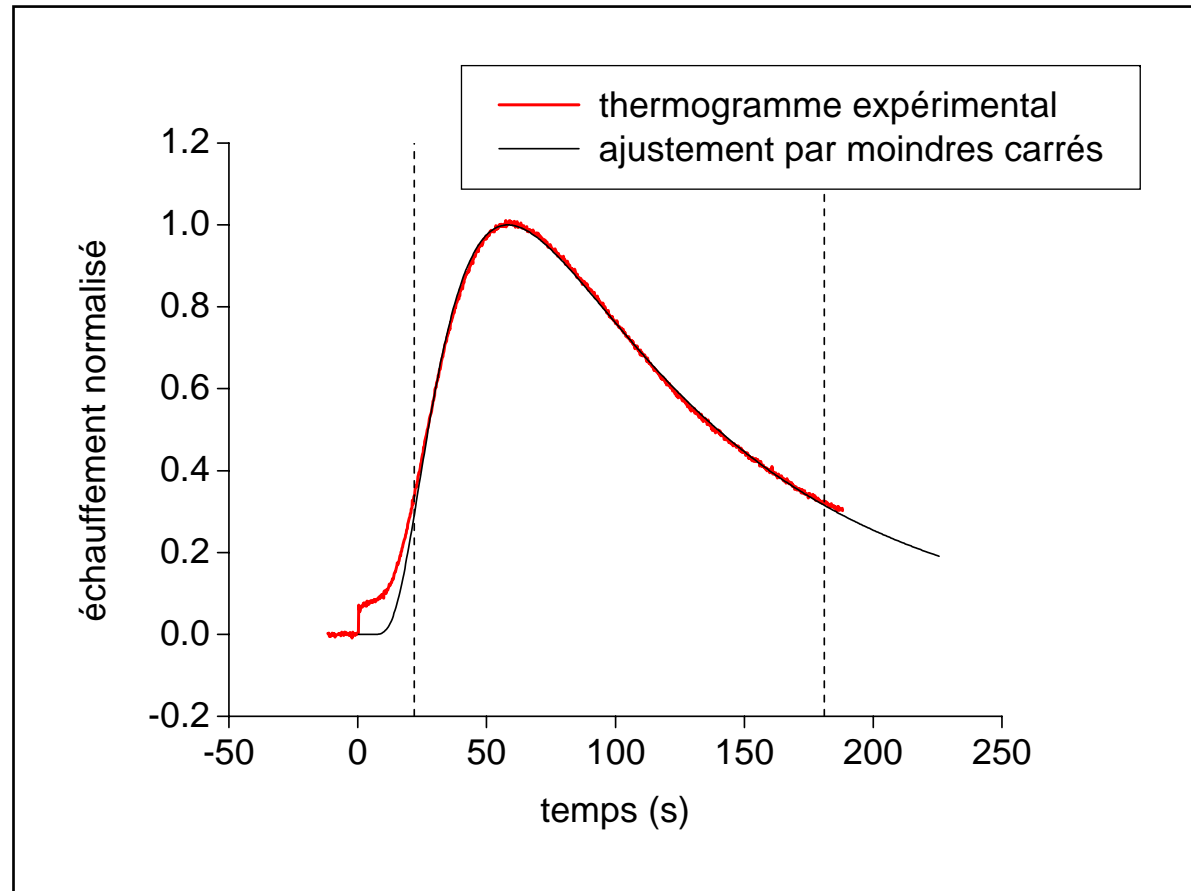




expérience sur un échantillon
{ nano-particules SiO_2 /
micro-particules ZrSiO_4 /
fibres SiO_2 }
d'épaisseur 3,0 mm
à $T = 20^\circ\text{C}$ et $P = 0.1$ mbar



$$a = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

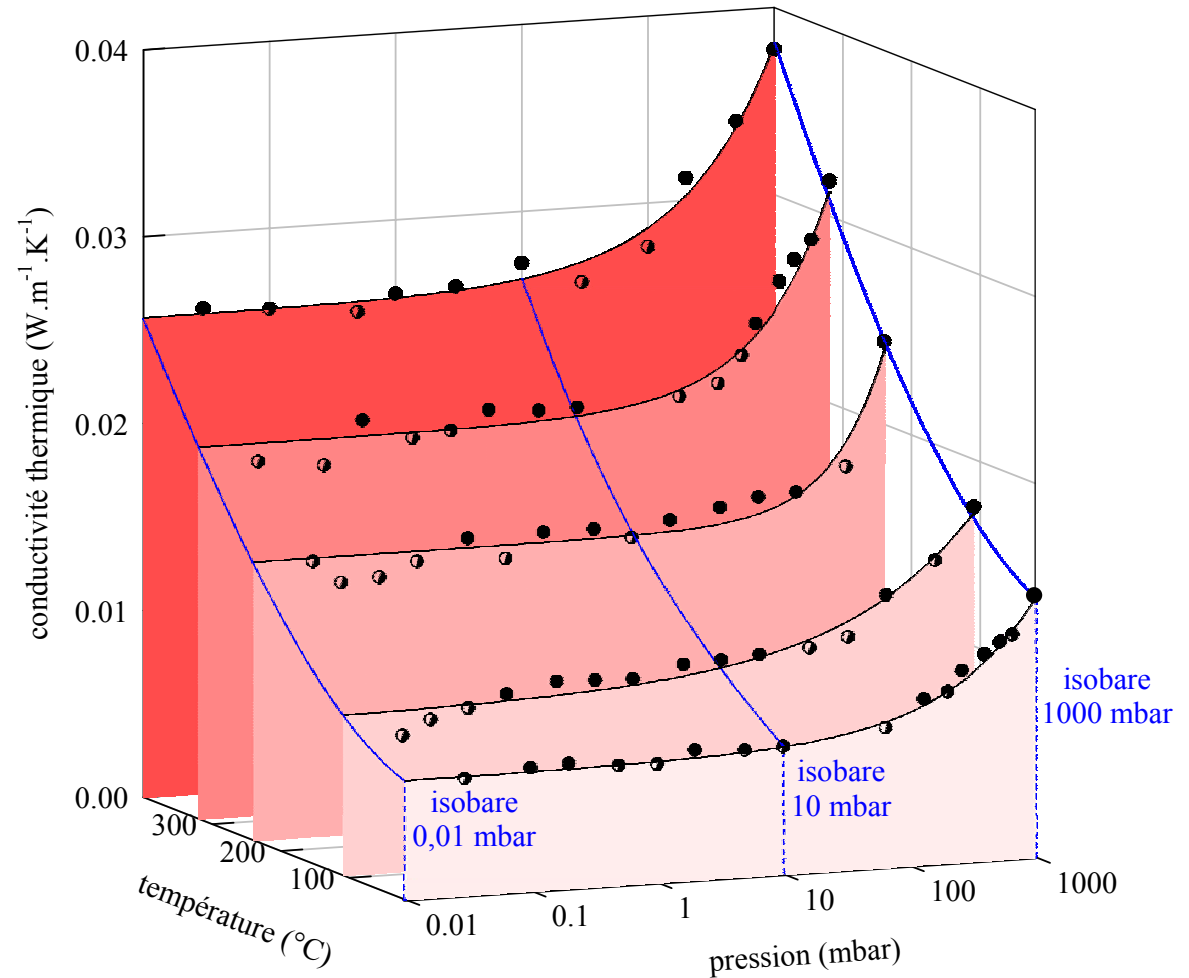


Méthode flash face arrière + mesures de Cp (DSC)



expériences sur un échantillon
 { nano-particules SiO_2 /
 micro-particules ZrSiO_4 /
 fibres SiO_2 }
 d'épaisseur 3,0 mm
 en fonction de T et P

=> à $T=20^\circ\text{C}$ et $P=0,1$ mbar
 $\lambda = a \rho C_p = 4,0$ mW/m/K

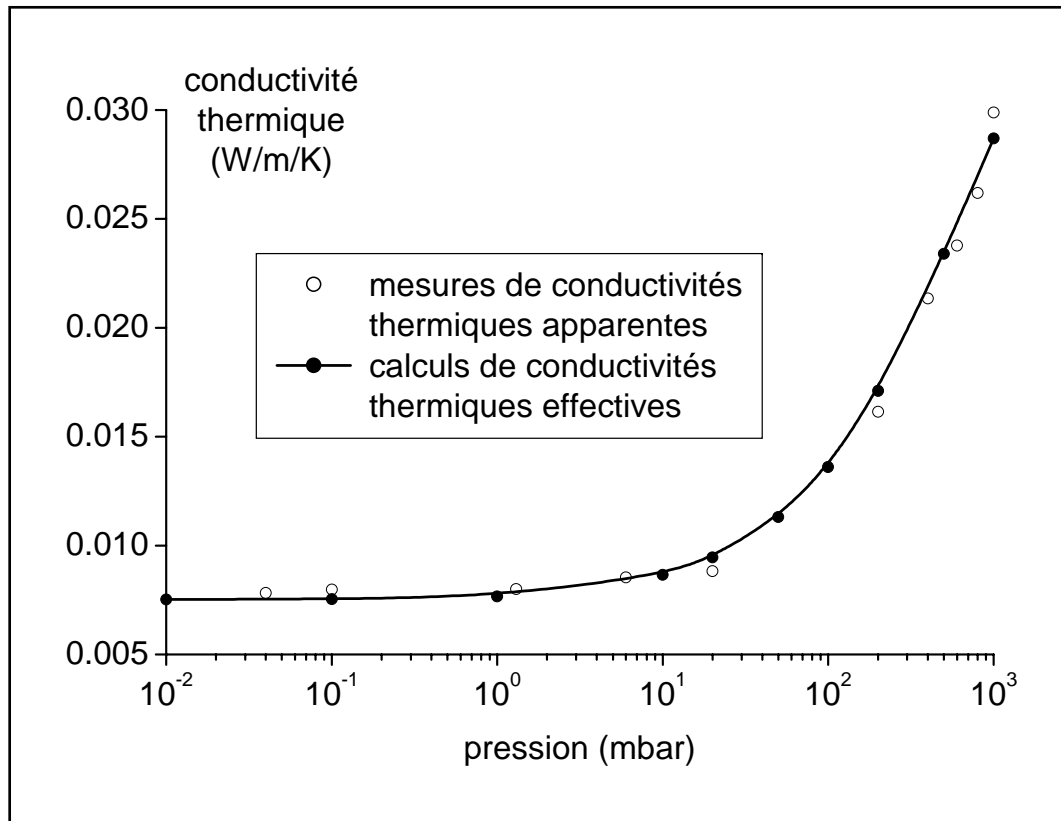
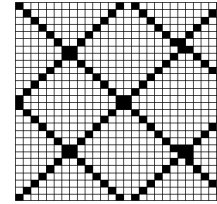


(M. Jurion SRCC/LMC)

Mise en évidence de la sensibilité à différents paramètres



expériences sur un échantillon (Sté WACKER)
 {nano-particules SiO₂ /micro-particules (TiO₂ + FeO)}
 en fonction de P à 20°C



paramètres fixés :

$$\alpha_{v\mu p} = 2\%$$

$$\alpha_{vnp} = 9\%$$

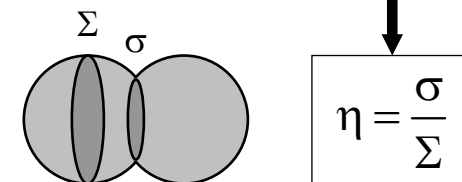
$$\lambda_{\mu p} = 1 \text{ W/m/K}$$

$$\lambda_{np} = 1 \text{ W/m/K}$$

paramètres identifiés :

$$d = 500 \text{ nm}$$

$$\eta = 0,43$$





- 1 - évolution de la conductivité thermique d'une nanoparticule en fonction de son diamètre
- 2 - détermination des propriétés de transport thermique de chaînes de nanoparticules coalescées
- 3 - génération numérique d'architectures 3D de nanoparticules de silice coalescées
- 4 - évaluation numérique de la conductivité thermique équivalente de ces architectures
- 5 - évaluation numérique de la conductivité thermique effective d'un matériau nanoporeux (validation des lois de mélange)