

## PREDICTION DES PROPRIETES THERMORADIATIVES DE MATERIAUX POREUX A PARTIR DE LA CONNAISSANCE DE LEURS STRUCTURES MULTI-ECHELLES

B. Rousseau<sup>1,\*</sup>, P. Echegut<sup>1</sup>, J-F. Thovert<sup>2</sup>, J. Randrianalisoa<sup>3</sup>, D. Ballis<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CNRS – CEMHTI UPR3079, 1D, avenue de la Recherche Scientifique, 45071, Orléans  
cedex 2, France

<sup>2</sup>CNRS – ENSMA LCD UPR9028, BP40109, 86961 France

<sup>3</sup>CNRS – INSA– CETHIL UMR5008, 404 - Sadi CARNOT, 9 Rue de la Physique, 69621  
Villeurbanne, France

[benoit.rousseau@cnrs-orleans.fr](mailto:benoit.rousseau@cnrs-orleans.fr), [echegut@cnrs-orleans.fr](mailto:echegut@cnrs-orleans.fr), [thovert@lcd.ensma.fr](mailto:thovert@lcd.ensma.fr),  
[jaona.randrianalisoa@insa-lyon.fr](mailto:jaona.randrianalisoa@insa-lyon.fr), [dominique.baillis@insa-lyon.fr](mailto:dominique.baillis@insa-lyon.fr)

### RESUME

Nous présentons un outil de prédiction des propriétés thermoradiatives de matériaux poreux. La simulation, basée sur une méthode de Monte Carlo par lancer de rayons, permet de reproduire la dépendance spectrale des grandeurs radiatives directes (réflectance directionnelle hémisphérique, transmittance directionnelle hémisphérique et émittance directionnelle) d'un verre de silice à bulles dont l'image tridimensionnelle est numérisée. Le transport des rayons au sein de la matrice solide repose, ici, sur une analyse poussée de sa structure multi-échelle (composition chimique, analyse texturale de son image tridimensionnelle). Les données statistiques relatives au déplacement des rayons dans la matrice vitreuse (distance parcourue, nombre d'interfaces percutées,...) sont utilisées par la suite pour remonter au coefficient d'extinction du verre poreux dans la zone spectrale de transparence [2-4  $\mu\text{m}$ ]. Cette méthodologie sera appliquée à des échantillons numériques, élaborés à partir d'un algorithme de coalescence et dotés de paramètres texturaux contrôlés.

### NOMENCLATURE

$R$	Rayon d'une bulle	( $\mu\text{m}$ )	$P$	Porosité
$S$	Surface volumique	( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma$	Coefficient d'extinction ( $\text{cm}^{-1}$ )
$T$	Température	(K)	$\overline{\Omega}(V)$	Distribution de volume
$V$	Volume d'une bulle	( $\text{mm}^3$ )	$Tomo$	Echantillon réel
$l_{ext}$	Libre parcours moyen d'extinction	(cm)	$E$	Echantillon numérique

### 1. INTRODUCTION

La connaissance des propriétés thermoradiatives des matériaux utilisés dans la conception des dispositifs industriels travaillant à haute température ( $T > 900$  K) est primordiale pour calculer leurs contributions énergétiques. Ces matériaux (composites C/C [1], revêtements à base de céramique d'oxyde [2], mousses métalliques [3]) présentent, le plus souvent, une texture complexe. Le terme texture se réfère ici à l'arrangement spatial et à la distribution de taille des hétérogénéités (pores, fissures, inclusions) contenues dans la matrice hôte. Cette distribution de taille peut elle-même s'étaler sur plusieurs échelles de longueurs (du nanomètre au centimètre). L'existence même de telles textures, pose sur le plan fondamental, la question de la compréhension de leurs liens intimes avec les propriétés optiques. Une

avancée en ce sens permettrait de lever un verrou technologique important à savoir l'élaboration de matériau à propriétés radiatives fixées. En effet, avant d'arriver à produire de tels matériaux, plusieurs aller-retour couteux en temps, comprenant des phases d'élaboration et des phases de caractérisation, sont actuellement nécessaires. Et ce, en sachant que le gain final sur le plan des propriétés radiatives peut se faire au détriment d'autres propriétés souvent également fixées au cahier des charges telles que les propriétés mécaniques.

Pour un matériau donné, une solution pour réduire le temps de développement inhérent à sa maturité technologique, serait de pouvoir prédire numériquement, à partir de la connaissance de sa texture et de sa nature chimique, ses propriétés radiatives. L'objectif ultime serait alors, par l'ajustement de quelques paramètres texturaux et chimiques pertinents, bien connus des élaborateurs de matériaux, de contrôler en retour leurs contributions énergétiques.

Ainsi, une brève revue de la littérature relative à cette problématique indique que pour le cas des composés semi-transparents poreux [4, 5, 6] contenant des diffuseurs de dimensions bien supérieures à la longueur d'onde incidente, polydisperses et supposés de formes sphériques, des relations mathématiques simples, découlant de l'utilisation de l'équation du transfert radiatif et de la théorie de Mie, connectent les propriétés radiatives au produit de la porosité par le ratio des moments d'ordre 2 des rayons sur les moments d'ordre 3 de la distribution des sphères [7]. Ces relations s'affranchissent de toute considération sur la texturation des matériaux étudiés. Ainsi, outre l'hypothèse de sphéricité, ils supposent qu'aucunes corrélations spatiales n'existent au sein du milieu ainsi qu'aucune organisation locale [8]. Par ailleurs, les données « matériau » injectées dans ces relations sont seulement issues d'analyses bidimensionnelles des micrographies réalisées sur les échantillons, alors que leurs valeurs peuvent être biaisées par rapport à celles obtenues via des études microstructurales tridimensionnelles qui peuvent être, maintenant avantageusement menées par  $\mu$ -tomographie de rayons X [9]. A ce stade, l'extension de ces relations à d'autres matériaux hétérogènes dotés de réseaux poreux plus complexes demeure donc hasardeuse.

Dans ce cadre, nous nous sommes donc attachés dans ce travail à focaliser notre attention sur des milieux poreux semi-transparents modèles à savoir des verres de silice à bulles. Nous présenterons dans un premier temps l'étude texturale réalisée sur un verre caractérisé notamment par  $\mu$ -tomographie de rayons X. Puis dans un second temps nous décrirons une série d'échantillons numériques dont l'algorithme d'élaboration découle de l'analyse texturale précédente. Enfin nous appliquerons un code de Monte Carlo par lancer de rayon [8] à la série de verres numériques afin de calculer leurs coefficients d'extinction sur le domaine de longueur d'onde [2-4  $\mu\text{m}$ ], d'une part, et de dégager les paramètres texturaux pertinents qui les pilotent, d'autre part.

## 2. CARACTERISATION TEXTURALE D'UN VERRE POREUX

Dans cette partie, l'échantillon considéré est un verre de silice à bulles se présentant sous la forme d'un lingot de 50 mm de hauteur et de 10 mm de diamètre. Il est fourni par la société Saint-Gobain et a été obtenu par la fusion au chalumeau ( $T \sim 1900$  K) de grains de quartz de haute pureté chimique (99.99 %), ces grains étant enrobés d'une poudre organique. Lors du traitement thermique, la matière organique se transforme en dioxyde de carbone et en eau, ces deux gaz étant par la suite piégés dans la matrice de silice lors de son refroidissement, ce qui forme les bulles. Les analyses réalisées par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser montrent que les concentrations cumulées en métaux de transition (fer, cuivre, nickel) dans la matrice vitreuse sont inférieures à 15  $\mu\text{g/g}$  (soit 15 ppm). Les mécanismes optiques liés aux éléments de transition seront ainsi négligeables dans le domaine du moyen infrarouge [10]. Par ailleurs la présence de groupements hydroxyl, liés au processus d'élaboration, est mentionnée ( $\sim 200$  ppm) dans les fiches techniques, mais leurs mécanismes d'absorption sont parfaitement découplés de ceux

de la matrice de silice [8]. La Figure 1 a) montre un cliché obtenu par un microscope électronique à balayage environnemental (Phillips XL 40) sur une pastille d'épaisseur 1 mm, optiquement polie sur ses deux faces et prélevée dans le lingot initial. Les bulles présentent un diamètre moyen de 60  $\mu\text{m}$  et ne se chevauchent pas. La Figure 1 b) montre la surface interne à d'une bulle, à laquelle une technique de reconstruction des hauteurs par stéréoscopie (Mex<sup>®</sup>) a été appliquée [11].

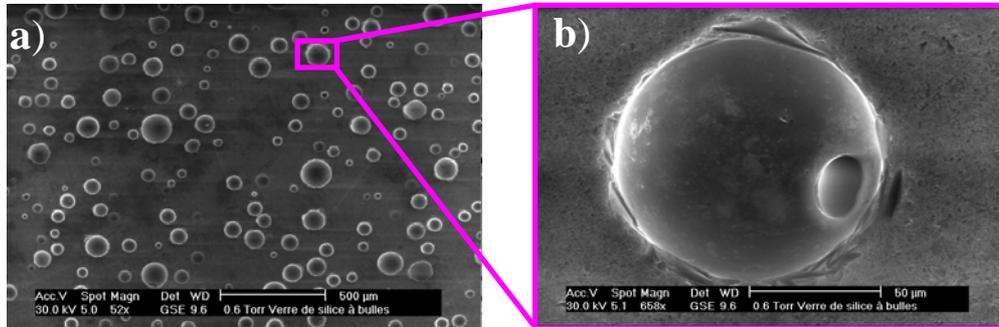


Figure 1 : Clichés MEB d'un verre de silice à bulles (a) grossissement  $\times 50$  (b) grossissement  $\times 660$ , vue sur une bulle ( $\sim 70 \mu\text{m}$ ) à travers laquelle une bulle plus petite est visible

Il est alors possible d'extraire l'écart type des hauteurs  $\omega_{rms} = 0.045 \mu\text{m}$  dont la valeur indique que la surface interne est faiblement rugueuse. Pour la plage spectrale considérée [2-4 $\mu\text{m}$ ], cette interface sera considérée comme optiquement polie, hypothèse qui sera étendue à toutes les bulles de l'échantillon.

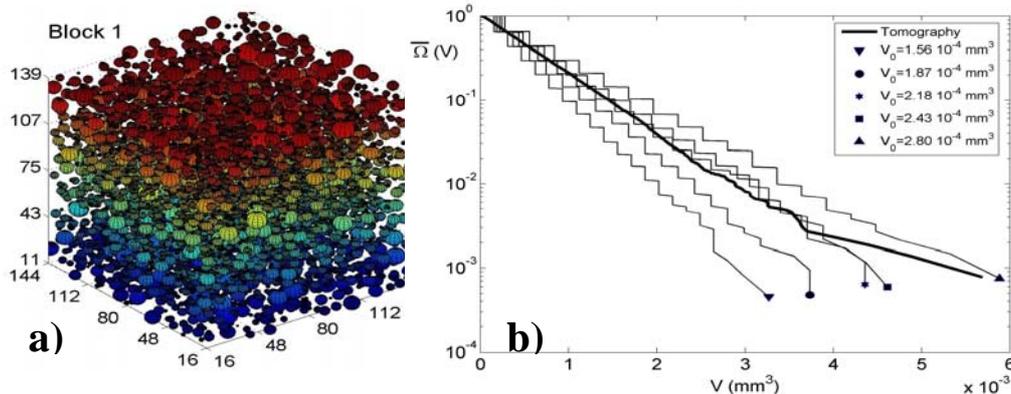


Figure 2 : a) Image 3D reconstruite (1 pixel = 14.9  $\mu\text{m}$ ) d'un bloc extrait d'un lingot de verre; b) Fonctions de distribution de volume réelle (trait noir) et reconstruites (symboles).

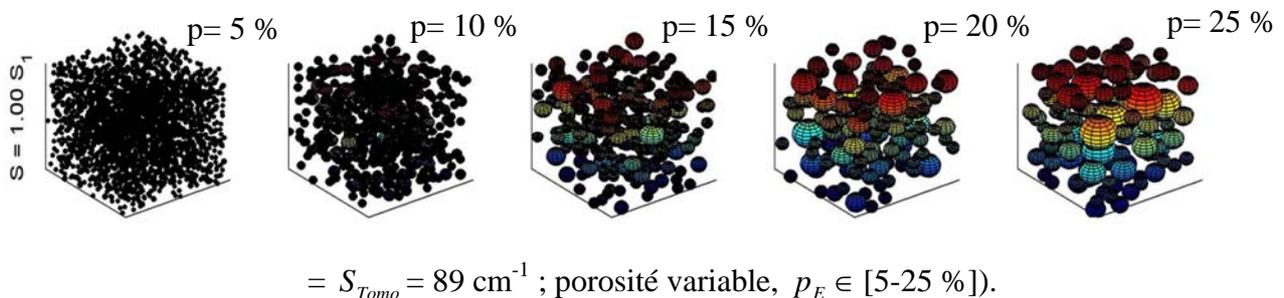
Pour accroître la compréhension de la texturation de ce verre, un lingot de verre de hauteur 20 mm est étudié par  $\mu$ -tomographie de rayons X. Sur la Figure 2 a) est reportée une image 3D d'un cube (2 mm de côté) extrait du lingot précédent. L'analyse complète de l'image reconstruite est présentée dans la Réf. [8]. Par ailleurs, le paramètre de sphéricité étant proche de l'unité, les bulles sont considérées comme sphériques. En outre, l'échantillon est isotrope et l'étude des fonctions d'autocorrélation à deux dimensions permet de conclure que le système peut être considéré comme un arrangement de sphères non pénétrantes en raison des effets d'exclusions stériques. Plus de 94 % des rayons ont des valeurs qui se situent dans la gamme [7-75  $\mu\text{m}$ ] et la porosité,  $p_{Tomo}$ , est calculée à 12.9 % ce qui est en accord avec la mesure réalisée par un pycnomètre à hélium (Micromeritics, Accupyc 1330). La fonction de distribution de volumes des bulles,  $\bar{\Omega}_{Tomo}(V)$ , contenues au sein de l'échantillon tomographié

est présentée sur la Figure 2b).  $\overline{\Omega}_{Tomato}(V)$  peut être décrite par une loi exponentielle décroissante pour les volumes  $V$  inférieurs à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-3}$ . La connaissance de  $\overline{\Omega}_{Tomato}(V)$  et de  $p_{Tomato}$  vont être ensuite utilisées pour élaborer des échantillons numériques.

### 3. ELABORATION DE VERRES NUMERIQUES

Grâce à l'étude précédente, nous pouvons décrire le matériau poreux précédent comme l'agencement de sphères polydisperses non pénétrantes et optiquement polies dans une matrice de silice de haute pureté chimique. Ces informations vont permettre de « synthétiser » des échantillons numériques à partir d'un modèle de coalescence qui reproduit les conditions d'élaboration d'un verre de silice à bulle. Une population de germes sphériques monodisperses, de nombre volumique,  $\eta_0$ , de volume,  $V_0$ , et spatialement non corrélés est ensemencé dans un volume donné de manière à avoir une porosité fixée,  $p_E$  ( $p_E = \eta_0 \times V_0$ ). Puis toutes les bulles qui s'interceptent sont identifiées et sont à amener à coalescer de manière à ne former qu'une seule bulle de plus gros volume, pour toutes les bulles nouvelles ou non. Le nouveau volume total est toujours  $p_E$ . Ce processus est itérativement répété de manière à obtenir un système polydisperse et non pénétrant. La fonction de distribution de volumes des sphères,  $\overline{\Omega}_E(V)$ , est une fonction exponentielle décroissante de  $V_0$  (Figure 2b). Par ce moyen il est possible de trouver la valeur de  $V_0$  qui permet d'avoir  $\overline{\Omega}_E(V) = \overline{\Omega}_{Tomato}(V)$  ou encore de générer des verres dotés de porosité ou de distribution de taille en ajustant  $\eta_0$  et  $V_0$ . Enfin, pour  $p_E$  donnée, imposer la pente de  $\overline{\Omega}_E(V)$  revient à assigner la valeur de la surface volumique,  $S_E$ , définie par  $S_E = 3 \times p_E \times \langle R^2 \rangle / \langle R^3 \rangle$ . La Figure 3 présente ainsi un exemple d'une série d'échantillons obtenue par la méthode de coalescence.

Figure 3 : Echantillons numériques de verre de silice poreux (surface volumique identique  $S_E$



### 4. CALCUL DES PROPRIETES THERMORADIATIVES

Le code de Monte Carlo par lancer de rayons (MCLR) utilisé dans ce travail est présenté dans la Ref. [8]. Il consiste à reproduire numériquement les conditions expérimentales permettant de mesurer l'émittance spectrale directionnelle d'un matériau poreux donné par une méthode indirecte [12] qui, elle, repose sur les acquisitions successives de sa réflectance spectrale directionnelle hémisphérique et de sa transmittance spectrale directionnelle hémisphérique. Il est appliqué dans un premier temps à l'échantillon réel tomographié (dimension =  $11 \times 11 \times 1 \text{ mm}$ ,  $p_{Tomato} = 12.9 \text{ \%}$  ; nombre de photons lancés =  $10^5$ ) afin de calculer les grandeurs radiatives dans la zone spectrale [2-4 $\mu\text{m}$ ]. L'étude texturale réalisée au paragraphe 2 sur cet échantillon indique qu'à l'échelle locale, les interactions des rayons avec les interfaces percutées sont régies par les lois de l'optique géométrique pour la plage spectrale de travail [8]. Les indices optiques d'une silice de haute pureté chimique sont utilisés pour calculer fonctions optiques relatives aux phénomènes de réflexion et réfraction aux interfaces [8]. Par ailleurs la silice est exempte de tout mécanisme d'absorption [8], indiquant que les mécanismes d'extinction sont seulement liés à la diffusion du rayonnement. Le code permet

de suivre le trajet de chaque photon. Sur la Figure 4 a) est présentée la distance moyenne totale parcourue par les photons dans la matrice solide,  $d$ , ainsi que le nombre de chocs subis à chaque interface percutée,  $n$ , pour la température,  $T = 1300$  K.

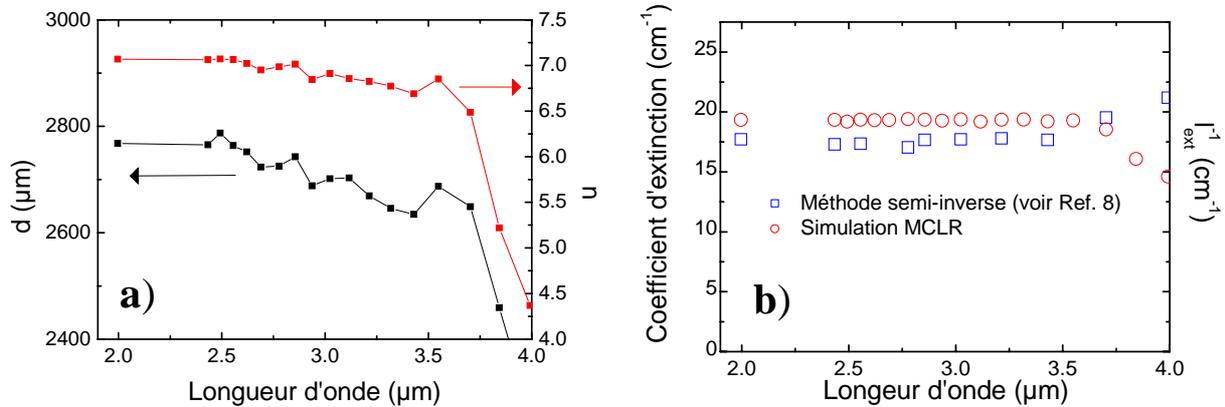


Figure 4 : a) Distance moyenne parcourue ( $d$ ) et nombre moyens d'interfaces percutées  $n$  par un photon,  $T = 1300$  K; b)  $l_{ext}$  dans la zone de transparence ( $l_{ext} = d/n$ ),  $T = 1300$  K

Ces deux grandeurs (Figure 4b) permettent de remonter au libre parcours moyen de diffusion (d'extinction dans notre cas) [3],  $l_{ext}$ , dont l'inverse est comparée à la valeur du coefficient d'extinction obtenue par une méthode semi-inverse d'indentification détaillée dans la Ref. [7]. Cette dernière méthode utilise notamment les réflectances et les transmittance normales hémisphériques calculées dans la Ref. [8]. L'accord entre les deux valeurs de  $l_{ext}$  est bon pour la plage spectrale allant de 2 à 3.7  $\mu\text{m}$ , montrant l'intérêt d'exploiter le ratio des distances parcourues sur le nombre d'interfaces percutées par un photon au sein de la matrice de silice.

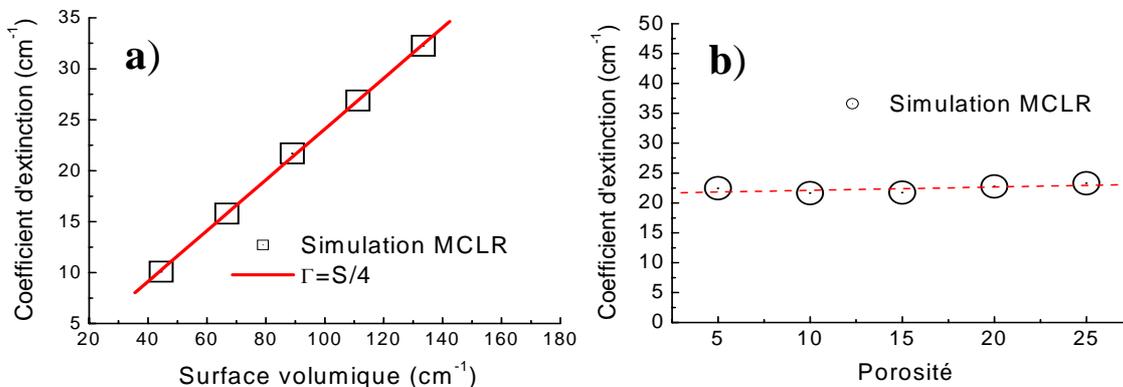


Figure 5 : a) Evolution de  $\Gamma$  en fonction de la surface volumique ( $p = 10$  %,  $S_E \in [44.5-133.5]$   $\text{cm}^{-1}$ ). b) Evolution  $\Gamma$  en fonction de la porosité ( $S_E = 89$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $p \in [5-25]$  %)

Cette méthode, issue du code MCLR, est appliquée à deux lots d'échantillons numériques (dimension =  $11 \times 11 \times 1$  mm) élaborés selon l'algorithme décrit dans le paragraphe 3. Le premier lot est constitué de verres de silice à bulle où  $p$  est identique mais  $S$  varie et le second lot est constitué de verres où  $S$  est identique mais  $p$  varie. Parmi ces deux paramètres « texturaux », le coefficient d'extinction,  $\Gamma$ , est plutôt sensible à  $S$ . Dans la zone spectrale de transparence [2-4  $\mu\text{m}$ ], plus  $S$  est grande, plus la probabilité pour un photon de rencontrer une interface au sein de l'échantillon poreux est grande, ce qui augmente consécutivement le coefficient de diffusion. En particulier,  $\Gamma$  dépend linéairement de  $S$  ( $\Gamma = S/4$ ), ce qui est au final en accord avec les relations calculées via la théorie de Mie [4-7].

## 5. CONCLUSION

Dans ce travail, des échantillons numériques de verre de silice à bulle ont été élaborés, à partir d'un algorithme de coalescence qui se base sur l'analyse texturale d'un verre réel. Ces échantillons se présentent comme l'insertion, dans une tranche de silice de haute pureté chimique, d'un jeu de sphères polydisperses, non pénétrantes et optiquement polies. L'algorithme permet de fixer soit la surface volumique, soit la porosité. L'application par la suite, d'un code de Monte Carlo par lancer de rayons, destiné dans un premier temps à calculer l'émittance spectrale normale du verre réel, suggère une méthode pour remonter à la valeur du coefficient d'extinction dans la zone spectrale de l'infrarouge moyen [2-4  $\mu\text{m}$ ]. Cette méthode, appliquée à des lots d'échantillons numériques montre que, pour la gamme spectrale considérée, le coefficient d'extinction est linéairement proportionnel à la surface volumique, qui s'avère ici le paramètre textural le plus pertinent.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. J. Lachaud, N. Bertrand, G.L. Vignoles, G. Bourget, F. Rebillat, P. Weisbecker, 2007, A theoretical/experimental approach to the intrinsic oxidation reactivities of C/C composites and of their components, *Carbon*, Vol : 45 , Num : 14 , p. : 2768 - 2776
2. R. Siegel, C.M. Spuckler, 1998, Analysis of thermal radiation effects on temperatures in turbine engine thermal barrier coatings, *Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing*, vol. 245, n° 2, pp. 150 – 159
3. M. Loretz, E. Maire, D. Baillis, 2008, Analytical Modelling of the Radiative Properties of Metallic Foams: Contribution of X-Ray Tomography, *Advanced engineering materials*, vol. 10, n° 4, pp. 352-360
4. D.W. Lee, W.D. Kingery, 1960, Radiation Energy Transfer and Thermal Conductivity of Ceramic Oxides, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 43, n°11, pp. 594-606.
5. T.J. Hendricks, J. R. Howell, 1996, Absorption/Scattering Coefficients and Scattering Phase Functions in Reticulated Porous Ceramics, *Journal of Heat Transfer*, vol. 118, pp.79-87
6. L. Pilon, R. Viskanta, 2003, Radiation Characteristics of Glass Containing Gas Bubbles, *Journal of the American Ceramics Society*, vol. 86, n°8, pp. 1313-1320.
7. J. Randrianalisoa, , D. Baillis, L. Pilon, 2006, Improve Inverse Method for Radiative Characteristics of Closed-Cell Absorbing Porous Media, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 20, n° 4, pp. 871-883.
8. B. Rousseau, D. De Sousa Meneses, P. Echegut, M. Di Michiel, J.-F. Thovert, 2007, Prediction of the thermal radiative properties of an x-ray u-tomographed porous silica glass, *Applied Optics*, vol. 46, pp. 4266-4276.
9. J. Baruchel, J. Y. Buffière, E. Maire, P. Merle, and G. Peix, X-Ray Tomography in Material Science, 2000, *Hermès Science*, Paris.
10. F. Seronde, P. Echegut, J.P. Coutures, F. Gervais, 1991, Emissivity of oxides: a microscopic approach to glass coatings, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 8, n° 4, pp. 315-327
11. F. Vignon, G. L. Besnarais, D. Boivin, J. L. Pouchou, L. Quan, 2001, 3D reconstruction from scanning electron microscopy using stereovision and self calibration, 2<sup>nd</sup> *International symposium on Physics in Signal and Image Processing, Marseille, France, 23-25 janvier 2001*.
12. O. Rozenbaum, D. De Sousa Meneses, Y. Auger, S. Chermanne, P. Echegut, A spectroscopic method to measure the spectral emissivity of semi-transparent materials up to high temperature, 1999, *Review of Scientific Instrument*, vol. 70, n° 10, pp. 4020 – 4025