

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoire PRISME

THÈSE présentée par :

Thomas LEDEVIN

Soutenance prévue le : **9 janvier 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Energétique**

Modélisation expérimentale et numérique de l'activation d'une pile thermique

THÈSE dirigée par :

M. Mame WILLIAM-LOUIS

Professeur des Universités, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Mme Monica SIROUX

M. Hui-Ying WANG

Professeur des Universités, INSA Strasbourg

Directeur de Recherche, Institut PPRIME

JURY :

M. Khaled CHETEHOUNA

M. Léo COURTY

M. Luc FAGET

Professeur des Universités, INSA CVL - **Président du jury**

Maître de Conférences, Université d'Orléans

Ingénieur recherche, ASB Aérospatiale Batteries

INVITÉ :

M. Dimitri FABRE

Ingénieur R&D, STMicroelectronics

Table des matières

Table des matières.....	3
Table des illustrations	6
Nomenclature.....	6
Introduction générale	12
 Chapitre 1 : Etude bibliographique	 15
1.1. Bibliographie générale	15
1.1.a. Généralités sur la pile thermique	15
1.1.b. Temps d'activation d'une pile thermique.....	16
1.1.c. Modélisation de la pile thermique	20
1.2. Modélisation du transfert thermique au sein d'un milieu multicouches.....	22
1.2.a. Résolution de l'équation de la chaleur au sein d'un milieu multicouches	22
1.2.b. Modélisation des changements de phases.....	27
1.3. Méthodes de caractérisation de la conductivité thermique de matériaux poreux	29
1.4. Modélisation de la combustion solide	33
1.4.a. Théorie de la combustion solide.....	34
1.4.b. Théorie de la cinétique chimique d'une réaction de combustion	38
1.4.c. Simulation numérique de la combustion solide	39
1.4.d Simulation de la combustion d'une composition fer – perchlorate de potassium	44
 Chapitre 2: Caractérisation de la conductivité thermique de matériaux hétérogènes : nouvelle méthode et applications aux matériaux de pile thermique.....	 46
2.1. Introduction	46
2.2. Protocole expérimental.....	47
2.2.a. Description du montage expérimental	47
2.2.b. Déroulement d'une expérience.....	49
2.2.c. Traitement des résultats	50
2.3. Validation expérimentale sur le verre homogène BK7	54
2.4. Résultats pour les matériaux de pile thermique hétérogènes	56
2.4.a. Conductivités thermiques mesurées avant changement de phase.....	57
2.4.b. Conductivités thermiques mesurées après changement de phase.....	60
2.5. Conclusions sur la caractérisation et perspectives	62
 Chapitre 3 : Modélisation du transfert thermique en milieu multicouches au sein d'une pile thermique.....	 63
3.1. Introduction	63

3.2. Description du système	64
3.2.a. Description des composants	64
3.2.b. Modélisation physique	65
3.3. Validation du modèle par vérification de la conservation de l'énergie	68
3.3.a. Calcul de la température d'équilibre	68
3.3.b. Résolution numérique	69
3.4. Validation théorique de la dynamique de la simulation du transfert thermique et du changement de phase avec COMSOL	72
3.4.a. Modèle analytique Carslaw-Jaeger	72
3.4.b. Simulation de l'électrolyte	73
3.4.c. Simulation du cuivre	74
3.5. Validation expérimentale du modèle	76
3.6. Conclusions sur la validité du modèle	78
 Chapitre 4 : Modélisation de la combustion solide d'une composition chauffante fer/perchlorate de potassium « standard » utilisée en pile thermique.....	 79
4.1. Introduction	79
4.2. Description du modèle	81
4.2.a. Modélisation physique de la combustion solide	81
4.2.b. Propriétés de la composition chauffante	84
4.2.c. Description de la simulation numérique	85
4.3. Mise en place du modèle : définition de la cinétique chimique.....	88
4.4. Résultats de simulation et ajustement des paramètres cinétiques.....	94
4.5. Modélisation de l'extinction de combustion	99
4.6. Conclusion sur la modélisation de la combustion solide	102
 Chapitre 5 : Modélisation globale de l'activation d'une pile thermique	 104
5.1. Introduction	104
5.2. Modélisation numérique global de l'activation d'une pile thermique	105
5.2.a. Description du modèle	105
5.2.b. Résultats de la simulation.....	106
5.3. Description du montage expérimental « clampstack ouvert »	108
5.3.a. Description de l'empilement	108
5.3.b. Description de l'instrumentation du montage	110
5.3.c. Déroulement de l'expérience	113
5.4. Résultats expérimentaux du modèle global	115
5.4.a. Détail des résultats expérimentaux et interprétation des irrégularités	116
5.4.b. Comparaison des résultats simulés et expérimentaux : interprétation des températures à l'équilibre	120
5.4.c. Comparaison des résultats simulés et expérimentaux : interprétation des montées en températures au voisinage de la composition chauffante	121
5.4.d. Conclusions sur les résultats expérimentaux et leur comparaison avec la simulation	123

5.5. Conclusion et perspectives sur le modèle global	124
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>125</i>
<i>Publications scientifiques liées à la thèse.....</i>	<i>128</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>129</i>

Nomenclature

Symboles latins majuscules

Symbole	Description	Unité
A	Facteur pré-exponentielle	s^{-1}
A_s	Amplitude du sinus	$^{\circ}C$
$\tilde{C}$	Capacité calorifique équivalente	$J/(kg.K)$
C_A	Concentration de l'espèce A	mol/m^3
C_{A0}	Concentration initiale de l'espèce A	mol/m^3
C_p	Capacité calorifique	$J/(kg.K)$
C_{p0}	Capacité calorifique : partie constante	$J/(kg.K)$
C_{p1}	Capacité calorifique : coefficient directeur	$J/(kg.K^2)$
D	Diffusivité	m^2/s
E_a	Énergie d'activation	J/mol
ΔH	Chaleur de réaction	J/kg
H_d	Fonction de Heaviside de paramètre d	
H_{φ}	Enthalpie de changement de phase	J/kg
L	Chaleur latente	J/kg
P_{cc}	Puissance volumique libérée par la combustion de la composition chauffante	W/m^3
Q	Puissance volumique de combustion	W/m^3
Q_s	Terme source de chaleur général utilisé dans COMSOL	W/m^3
R	Constante des gaz parfaits	$J/(mol.K)$
$R_{contact}$	Résistance de contact	$m^2.K/W$
T	Température	K
T^*	Température de changement de phase	K
T_{all}	Température d'allumage	K
T_0	Température initiale	K
T_s	Signal de température sinusoïdal	K
T_w	Température appliquée à la frontière	K
U	Température adimensionnée	
V	Volume	m^3
X	Position du front de changement de phase	m

Symboles latins minuscules

Symbole	Description	Unité
e	Épaisseur	m
f	Fraction volumique dans un matériau hétérogène	
h	Distance entre 2 nœuds	m

k	Constante cinétique	s ⁻¹
l	Longueur	m
m	Paramètre de Šesták-Berggren	
n	Paramètre de Šesták-Berggren	
q	Flux thermique conductif	W/m ²
r	Vitesse de réaction volumique	mol/(m ³ .s)
Δt	Pas de temps	s
t _{crit}	Temps critique de diffusion	s
v	Partie transitoire de la température adimensionnée	
v _n	Vitesse de déplacement d'interface	m /s
w	Partie stationnaire de la température adimensionnée	
Δx	Taille de maille	m

Symboles grecs

Symbole	Description	Unité
α	Avancement chimique	
α _{ex}	Coefficient d'expansion thermique	
η	Intervalle de transition de phase	K
θ ₁	Fraction locale de la phase 1	
θ ₂	Fraction locale de la phase 2	
λ	Conductivité thermique	W/(m.K)
λ _{eq}	Conductivité thermique équivalente calculée pour un matériau hétérogène	W/(m.K)
λ _{eq} ⁻	Conductivité thermique équivalente calculée pour un matériau hétérogène (estimation inférieure selon Hashin et Shtrikman)	W/(m.K)
λ _{eq} ⁺	Conductivité thermique équivalente calculée pour un matériau hétérogène (estimation supérieure selon Hashin et Shtrikman)	W/(m.K)
ρ	Masse volumique	kg/m ³
σ	Flux de chaleur adimensionné	
τ	Période du sinus	s
φ	Déphasage	s

Indices

Symbole	Description
A_LiSi	Propriété de l'anode à base de LiSi
b-	Grandeur à gauche de l'interface
b+	Grandeur à droite de l'interface
C_FeS ₂	Propriété de la cathode à base de FeS ₂
C_CoS ₂	Propriété de la cathode à base de CoS ₂
cea	Propriété de l'anode de la cathode et de l'électrolyte
E	Propriété de l'électrolyte

fin	Propriété finale
fus	Propriété pendant la fusion
k	Propriété de tous les matériaux du système
KClO ₄	Propriété du perchlorate de potassium KClO ₄
ini	Propriété initiale
j	Grandeur au nœud j
l	Propriété du matériau à l'état liquide
m	Propriété du matériau pendant le changement de phase de l'état liquide à solide
ma	Propriété de la matrice d'un matériau hétérogène
pc	Propriété de la composition chauffante
inc	Propriété des inclusions d'un matériau hétérogène
s	Propriété du matériau à l'état solide
sm	Propriété du séparateur métallique

Table des illustrations

Figure 1.1 : Écorché d'une pile thermique Li(Si)/LiCl—KCl/FeS ₂ (d'après doc. Sandia National Laboratories) [1]	16
Figure 1.2 : Durée des étapes de l'activation [5]	18
Figure 1.3 : Vues de simulation d'une pile amorcée latéralement à trois instants différents : l'avancement de la combustion est montré à gauche et le profil de température correspondant à droite [14]	21
Figure 1.4 : Schéma du maillage 1D utilisé pour la méthode du saut [28]	25
Figure 1.5: Comparaison des températures calculées par COMSOL et le CE/SE ((a) Composition chauffante, (b) Cathode, (c) Électrolyte, (d) Anode, (e) Séparateur métallique, (f) Composition chauffante) [30].....	26
Figure 1.6 : Modèle de Hashin-Shtrikman : composite avec matrice, inclusion et coque [36]	30
Figure 1.7: Description du montage HOT-SITI [48]	32
Figure 1.8 : Structure d'une flamme adiabatique solide idéale [57]	35
Figure 1.9: Diffusion solide de matière lors de la combustion solide Ta-C sans production ou participation de gaz [60]	36
Figure 1.10 : Classification des différentes catégories de combustion solide par Merzhanov [61]	37
Figure 1.11 : Modélisation des grains d'oxydants et de réducteurs [75]	42
Figure 1.12 : Modélisation de la composition Al/CuO multicouches avec représentation de la propagation du front de réaction et de l'oxygène (a), détail de la zone de réaction (b) et de l'interaction entre les couches (c) [76].....	42
Figure 1.13 : Maillage auto-adaptatif 2D appliqué à la combustion solide Ti+C [77].....	43
Figure 2.1 : Schéma du montage expérimental de caractérisation	48
Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental complet.....	48
Figure 2.3 : Comparaison de consignes de températures sinusoïdales de période 600 s (à gauche) et 1200 s (à droite). La régression sinusoïdale est indiquée en bleu	49
Figure 2.4 : Modélisation 1D du dispositif expérimental.....	51
Figure 2.5 : Déphasage en fonction de la résistance de contact et de la conductivité de l'échantillon pour une épaisseur d'échantillon de 1 mm à 200 °C : exemple de la cathode à base de FeS ₂	52
Figure 2.6 : Déphasage en fonction de la résistance de contact et de la conductivité de l'échantillon pour une épaisseur d'échantillon de 2 mm à 200 °C : exemple de la cathode à base de FeS ₂	52
Figure 2.7 : Détermination du couple conductivité/résistance par croisement des résultats expérimentaux de deux épaisseurs d'échantillon de cathode à base de FeS ₂	53
Figure 2.8 : Valeurs de références pour la conductivité thermique du BK7 rassemblées par Antoniadis [55] comparées à la moyenne des mesures de notre nouvelle technique	54
Figure 2.9 : Mesures en plateaux chauffants de la conductivité thermique du BK7 comparées aux données de la littérature	55

Figure 2.10 : Conductivités thermiques des deux cathodes : la moyenne des mesures est présentée avec les extrema mesurés.....	58
Figure 2.11 : Conductivités thermiques de l'anode et de l'électrolyte : la moyenne des mesures est présentée avec les extrema mesurés	59
Figure 3.1 : Représentation 1D de la cellule d'une pile thermique sur COMSOL	64
Figure 3.2 : Allure des fonctions Θ_1 et Θ_2 utilisées par COMSOL lors du changement de phase d'une phase 1 à une phase 2 [95]	66
Figure 3.3 : Capacité calorifique de l'anode en fonction de la température	67
Figure 3.4 : Influence de la discrétisation (abscisses) sur l'erreur de température d'équilibre(ordonnées).....	70
Figure 3.5 : Progression du front de changement de phase dans l'électrolyte	73
Figure 3.6 : Différence de température entre les deux modèles dans l'électrolyte à 1 mm de l'extrémité	74
Figure 3.7 : Progression du front de changement de phase dans le cuivre.....	75
Figure 3.8 : Différence de température entre les deux modèles dans le cuivre à 10 mm de l'extrémité et zoom autour du changement de phase analytique	76
Figure 3.9 : Montage de la validation expérimentale : représentation 1D du modèle simulé avec position des thermocouples en rouge	76
Figure 3.10 : Comparaison des mesures et de la simulation de l'expérience de validation....	77
Figure 4.1 : Schéma d'un empilement de pile thermique avec trou central, comprenant le boîtier métallique (gris foncé), l'isolation thermique (gris clair), un papier chauffant (marron) et les compositions chauffantes (rouge), cathodes (vert), électrolytes (bleu).....	80
Figure 4.2 : Images de la combustion d'un rouleau de papier chauffant prises par caméra rapide	82
Figure 4.3 : Images de la combustion d'un demi-rouleau de papier chauffant prises par caméra rapide	83
Figure 4.4 : Schéma d'une composition chauffante en rouge avec papier chauffant en bleu dans le trou central (gauche) et sa modélisation 2D axisymétrique (droite) avec la condition aux limites modélisant le papier chauffant en bleu.....	85
Figure 4.5 : Fonction de Heaviside H_d	87
Figure 4.6 : Condition d'allumage surfacique : profil de température initial en fonction de la position radiale x	89
Figure 4.7 : Température sur le bord supérieur de la composition chauffante : illustration des températures anormales après 0,3 ms simulées	90
Figure 4.8 : Températures du front de combustion et de la partie brûlée de la composition chauffante (couplage ségrégré).....	91
Figure 4.9 : Températures du front de combustion et de la partie brûlée de la composition chauffante (couplage fort)	92
Figure 4.10 : Taux d'avancement du front de combustion et de la partie brûlée de la composition chauffante (couplage fort)	92
Figure 4.11 : Vitesse de combustion en fonction du logarithme du facteur pré-exponentiel pour chaque énergie d'activation	95
Figure 4.12 : Vitesse de combustion en fonction de l'énergie d'activation pour chaque facteur pré-exponentiel.....	96

Figure 4.13 : Évolution de la vitesse de combustion V_{comb} en fonction de l'énergie d'activation E_a et du logarithme du facteur pré exponentiel $\ln(A)$	97
Figure 4.14 : Évolution de la vitesse de combustion en fonction de $\ln(A)$ pour $E_a = 217$ kJ/mol, $m = 0,373$ et $n = 0,755$	98
Figure 4.15 : Géométrie simulée dans le cas d'une composition épaisse de 0,3 mm entourée de deux disques d'acier de 0,5 mm d'épaisseur	99
Figure 4.16 : Avancement au moment de l'extinction (gauche, après 7 ms simulées) et après 10 ms simulées pour la composition de 3 mm d'épaisseur	100
Figure 4.17 : Température au moment de l'extinction (gauche, après 7 ms simulées) et après 10 ms simulées pour la composition de 3 mm d'épaisseur	101
Figure 4.18 : Température au sein de la composition de 4 mm d'épaisseur et 2 mm de long après 8 ms simulées	101
Figure 4.19 : Température au sein de la composition de 4 mm d'épaisseur et 4 mm de long après 15,2 ms simulées	102
Figure 5.1: Géométrie et maillage du clampstack utilisés pour simuler le modèle global....	106
Figure 5.2: Températures simulées aux emplacements des thermocouples	107
Figure 5.3: Température de la coupe centrale dans le plan du papier chauffant à $t=0,26$ s.	108
Figure 5.4: Schéma de coupe du montage de validation "clampstack ouvert" instrumenté	109
Figure 5.5 : De gauche à droite : photos de l'électrolyte, de la cathode et de l'anode après rainurage	110
Figure 5.6 : Support pour clampstack	111
Figure 5.7 : Montage clampstack placé dans son support.....	112
Figure 5.8: Montage clampstack vu du haut avec les trous de passage percés à gauche.....	113
Figure 5.9 : Image caméra à t_0 (allumage du papier chauffant en contact avec l'empilement, $t=0$ ms).....	114
Figure 5.10 : Image prise à $t=334$ ms montrant la propagation du front de combustion	115
Figure 5.11 : Températures mesurées sur le clampstack dans les 5 premières secondes après l'allumage	116
Figure 5.12 : Montée en température à différents endroits de la pile : zoom sur la première seconde	117
Figure 5.13: Détail des températures mesurées par les thermocouples centraux	118
Figure 5.14: Détail des températures mesurées par les thermocouples suivant le front de combustion.....	119
Figure 5.15 : Détail des températures mesurées par les thermocouples placés directement dans les composants électrochimiques	119
Figure 5.16 : Températures mesurées dans le clampstack jusqu'à 108,4 s après l'allumage	120
Figure 5.17 : Comparaison des températures expérimentales et simulées pour les thermocouples 2, 7 et 8 pendant le première seconde de l'expérience.....	121
Figure 5.18 : Image caméra à $t=1$ s montrant le comportement virulent de la combustion	122

Introduction générale

La pile thermiquement activée, plus connue sous le nom de « pile thermique », est un système d'alimentation électrique initialement conçu pour équiper les missiles V2 pendant la Seconde Guerre mondiale. Si les avancées technologiques ont permis une amélioration significative de ses performances et un élargissement de son champ d'application, le principe de base est resté le même : la pile est inerte et solide à température ambiante et est activée par la combustion des éléments pyrotechniques qu'elle contient. Cette technologie est un composant essentiel pour les lanceurs spatiaux et les systèmes d'armes avancés depuis sa création grâce à sa fiabilité, sa durabilité et sa robustesse.

Le temps d'activation est l'un des paramètres clés d'une pile thermique. Il s'agit du délai entre la consigne d'allumage et la mise à disposition d'une puissance électrique. Ce temps, qui peut varier de quelques dizaines de millisecondes à plus d'une seconde, est un critère de performance crucial qui doit être connu avec précision et souvent minimisé. En effet, les systèmes équipés de piles thermiques nécessitent généralement un temps de réponse très court et surtout très fiable. Les exigences de ces systèmes sont en constante évolution, il est donc nécessaire de posséder une maîtrise approfondie des caractéristiques et du fonctionnement des piles thermiques pour y répondre. L'aspect électrochimique a fait (et fait toujours) l'objet de nombreuses études, mais on trouve moins de travaux approfondis traitant l'aspect thermique et combustion de la phase d'activation. Dans cette thèse, nous allons donc nous concentrer sur cet aspect.

Cette maîtrise passe par une modélisation précise des phénomènes ayant lieu lors de l'activation. Ce sont des phénomènes transitoires très rapides, et donc difficiles à modéliser par une simulation numérique. La combustion de la composition pyrotechnique servant à amener le reste de la pile à sa température de fonctionnement est particulièrement complexe : elle nécessite le couplage du transfert thermique et de la thermochimie et engendre de forts gradients de température, mais pas seulement. Le transfert thermique au sein du reste de la pile est également difficile à modéliser : les forts gradients de température provoqués par la combustion de la composition pyrotechnique se propagent vers le reste de la pile, qui doit être modélisé en tenant compte des différences de propriétés thermiques significatives. Cela entraîne des discontinuités numériques qui nécessitent un code de calcul robuste.

L'intérêt de cette modélisation est multiple. D'un point de vue industriel, une modélisation précise permettrait d'obtenir le temps d'activation de manière beaucoup plus simple grâce à un outil de calcul dédié. Cela représente un gain de temps et un gain financier significatif permis par la diminution importante du nombre de prototypes nécessaires au développement d'une pile thermique. Une meilleure compréhension des phénomènes entrant en jeu lors de l'activation et des paramètres ayant un impact significatif sur celle-ci aiderait aussi à optimiser le temps d'activation.

D'un point de vue scientifique, l'étude des phénomènes transitoires aboutissant à l'activation d'une pile thermique est intéressante pour plusieurs raisons. La combustion des compositions pyrotechniques sans gaz, qui brûle en phase solide, est un phénomène peu étudié qui diffère de la plupart des combustions « standards » où la mécanique des fluides a une influence significative. Le comportement thermique transitoire de la pile thermique, notamment la création de points chauds, est aussi un phénomène intéressant à étudier.

Pour pouvoir réaliser ces modélisations, il sera nécessaire de caractériser les matériaux qui nous intéressent : nous connaissons déjà leur masse volumique et leur capacité calorifique, mais nous n'avons pas leur conductivité thermique. Ce sont des matériaux hétérogènes devant être manipulés dans des conditions protégées : ils sont sensibles à la pollution par l'air ambiant, notamment ceux contenant du lithium qui sont particulièrement sensibles à l'humidité. Il sera donc nécessaire de mettre au point une méthode spécifique permettant de mesurer la conductivité thermique sans dégrader le matériau étudié.

Le but de cette thèse est de modéliser les phénomènes transitoires thermiques ayant lieu lors de l'activation d'une pile thermique pour améliorer la compréhension des premiers instants de la vie d'une pile et permettre le développement d'un outil déterminant le temps d'activation d'une pile. Cela passe par la modélisation séparée de chaque étape puis par un modèle global les regroupant.

Le premier chapitre porte sur l'étude bibliographique des sujets qui nous intéressent dans cette thèse : il comporte une partie générale sur l'étude de la pile thermique, suivie d'une partie se concentrant sur la simulation du transfert thermique et plus particulièrement la gestion des interfaces et du changement de phase. La partie suivante traite des méthodes de mesure de la conductivité thermique et la dernière partie s'intéresse à la combustion solide : dans un premier temps en étudiant la théorie décrivant ce phénomène, puis en passant en revue différentes simulations présentes dans la littérature scientifique avant de finir par la combustion de composition pyrotechnique (appelée composition chauffante) utilisée dans la pile thermique.

Le deuxième chapitre traite de la caractérisation de la conductivité thermique des matériaux hétérogènes et son application aux matériaux de la pile thermique. La méthode mise au point dans cette thèse sera détaillée et sa validation sera présentée. Nous verrons ensuite son application aux matériaux qui seront modélisés par la suite.

Le troisième chapitre décrit la simulation du transfert thermique au sein d'une cellule de pile thermique. Après avoir détaillé le modèle étudié et le choix des paramètres de simulation utilisés, nous verrons les différentes validations effectuées.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la simulation de la combustion d'une composition chauffante de pile thermique. Après avoir défini la physique de notre modèle, nous verrons comment a été mise au point la simulation et nous décrirons une sélection de modèles intermédiaires qui nous ont permis d'aboutir au modèle final. Ce dernier sera présenté avec ses résultats et son application au cas de l'extinction de combustion.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre présente la modélisation globale de l'activation d'un prototype de pile thermique. Ce modèle, qui couple le modèle de transfert avec une version simplifiée (pour des raisons de coût de calcul) du modèle de combustion, sera présenté avec ses résultats. Ces derniers seront comparés avec les résultats du montage expérimental réalisé pour l'occasion. Le montage sera décrit en détail, et les résultats expérimentaux et simulés seront comparés.

Ces travaux ont été financés par l'ANRT et l'entreprise ASB Aérospatiale Batteries par le biais du contrat CIFRE N°2018/1675 et réalisés en partenariat avec l'axe Combustion-Explosions du laboratoire PRISME de l'Université d'Orléans.

Chapitre 1

Étude bibliographique

1.1. Bibliographie générale

1.1.a. Généralités sur la pile thermique

Les piles thermiquement activées, plus couramment appelées piles thermiques, sont des systèmes d'alimentation électrique primaires à base de sels inorganiques inertes à température ambiante activées par chauffage. Elles sont composées d'un assemblage de cellules élémentaires contenant chacune une anode, un électrolyte, une cathode, une composition chauffante à base de poudres compactées et un séparateur métallique (exemple Figure 1.1). A température ambiante, tous ces éléments sont solides : c'est la combustion de la composition chauffante qui va faire fondre une partie des composants. La fonte de l'électrolyte crée un circuit électrique qui permet l'activation de la pile. Elles ont le même fonctionnement électrochimique qu'une pile classique une fois activée, et restent en fonctionnement jusqu'à ce que l'électrolyte se resolidifie ou que la pile se soit entièrement déchargée. Ces piles ont l'avantage de pouvoir résister à des dizaines d'années de stockage sans entretien sans subir de dégradation de leurs performances et de fournir des densités de puissances importantes, mais elles sont à usage unique. Pour ces raisons, elles équipent principalement des missiles, torpilles, systèmes aérospatiaux et systèmes d'urgences notamment.

L'invention de la pile thermique est attribuée au Dr Erb, qui l'a développée en Allemagne pendant la seconde guerre mondiale pour alimenter les missiles balistiques. Après la guerre la technologie est récupérée par les États-Unis où elle sera utilisée de manière industrielle dans différents missiles [1].

La pile thermique est caractérisée par une anode à base de lithium qui a remplacé les anodes à base de calcium pour la plupart des applications dans les années 1980. L'électrolyte est généralement composé d'un mélange binaire (LiCl-KCl) ou ternaire (LiBr-KBr-LiF, LiCl-LiBrKBr, ...) à base d'halogènes. Les matériaux de cathodes sont plus variés : plusieurs oxydes (V_2O_5 , WO_3 , ...) et sulfures (CuS , FeS_2 , ...) sont utilisés selon les besoins. Les compositions chauffantes sont composées d'un mélange de poudre de fer et de perchlorate de potassium. Le fer est présent en excès pour permettre une bonne conductivité électrique durant le fonctionnement de la pile [2].

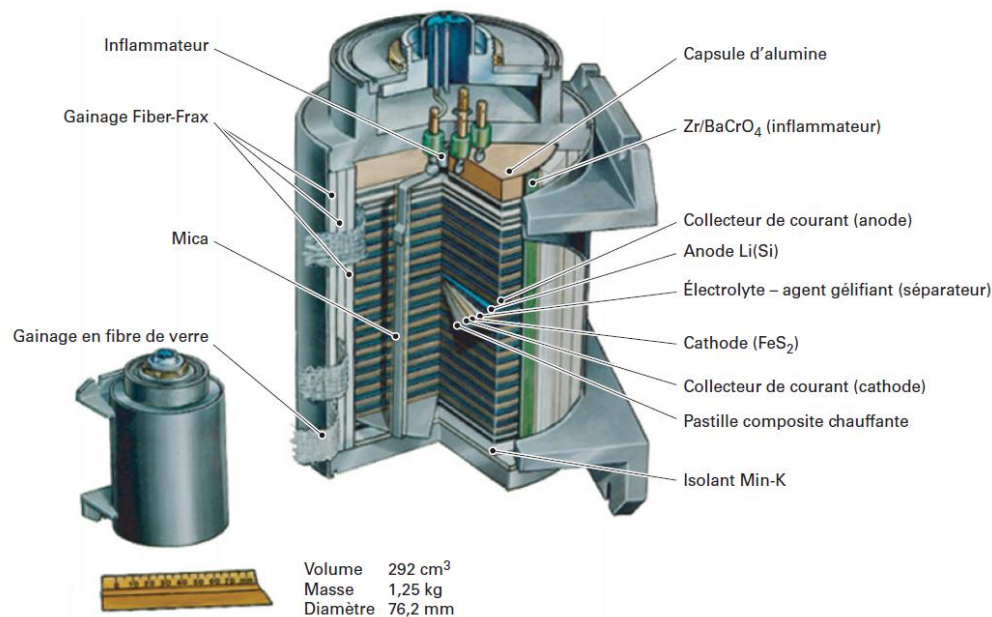


Figure 1.1 : Écorché d'une pile thermique $\text{Li(Si)/LiCl—KCl/FeS}_2$ (d'après doc. Sandia National Laboratories) [1]

Les piles thermiques ont des caractéristiques qui peuvent varier fortement selon les applications. Les masses vont de quelques grammes à plus d'une dizaine de kilogrammes et les volumes d'un centimètre cube à plusieurs décimètres cube. Ces différentes dimensions découlent des performances qui leur sont demandées. Les piles peuvent délivrer des puissances atteignant plusieurs dizaines de kW, avec des densités de puissances dépassant le kW/kg [3].

L'activation d'une pile commence par le démarrage de l'initiateur, généralement électrique même s'il existe des percuteurs, des systèmes opto-pyrotechniques ou des systèmes à bille inertielle. Cet initiateur vient déclencher un inflammateur qui va faire démarrer le papier chauffant, qui va à son tour enflammer les compositions chauffantes l'une après l'autre. La chaleur libérée va faire chauffer les autres compositions jusqu'à faire fondre l'électrolyte et ainsi activer la réaction électrochimique de la pile [2]. À partir de cet instant où la pile commence à délivrer la tension qui lui est demandée et le moment où elle ne la délivre plus, on parle de période de « vie de la pile ».

1.1.b. Temps d'activation d'une pile thermique

Le temps d'activation correspond au temps séparant le démarrage de la chaîne d'amorçage et la mise à disposition d'une « tension d'activation » définie pour chaque pile. Il est important de minimiser et de connaître ce temps pour intégrer la pile à un système. Actuellement, ce temps est estimé à partir des piles développées par le passé et par la réalisation de prototypes coûteux. Le temps d'activation dépend principalement du temps de fonte de l'électrolyte. Une fois que l'électrolyte a fondu, les charges électriques peuvent

circuler. La pile peut alors délivrer un courant électrique. Ce temps est fonction des vitesses de combustion du papier chauffant et de la composition chauffante, et du temps nécessaire à la chaleur dégagée par la composition chauffante pour faire fondre l'électrolyte. L'ordre de grandeur de ce temps varie de 80 ms à quelques secondes selon Schoeffert [4]. Il dépend de la taille de la pile et des propriétés de ses composants.

Le papier chauffant est un matériau hétérogène contenant une composition pyrotechnique à base de zirconium et de chromate de baryum dans une matrice de fibres inorganiques. D'après le *Handbook of Batteries* [1], il en existe plusieurs variantes qui possèdent une vitesse de combustion de l'ordre du m.s^{-1} et une énergie massique de l'ordre de 1675 J.g^{-1} . La composition chauffante est une composition pyrotechnique composée de poudres de fer (80 à 88 % en masse) et de perchlorate de potassium (12 à 20 % en masse) comprimées et possède une énergie massique pouvant aller de 920 à 1420 J.g^{-1} [1]. Sa vitesse de combustion varie selon de nombreux paramètres mais est généralement faible devant celle du papier chauffant. Elle a cependant l'avantage d'être un bon conducteur électrique et d'avoir une bonne tenue mécanique après combustion, ce qui est indispensable au bon fonctionnement électrique de la pile. La composition et surtout le papier chauffant sont tous deux des matériaux sensibles pouvant s'allumer intempestivement et doivent être manipulés avec précaution.

La littérature donne des indications sur les paramètres influant sur le temps d'activation et leur importance. Le temps de combustion du papier chauffant est faible par rapport au temps d'activation dans la plupart des cas : son influence est généralement approximée. Koyuncu et al. [5] décomposent le temps d'activation en 5 étapes dont 3 sont représentées sur la Figure 1.2 page suivante. Les temps calculés pour le cas étudié par les auteurs sont donnés :

- L'étape 1 est l'allumage de la chaîne pyrotechnique : la durée de cette étape est inférieure à 20 ms. Elle n'est pas modélisée et n'apparaît pas sur la Figure 1.2.
- L'étape 2 est la combustion de la composition chauffante, dont la durée de 205 ms est significative à l'échelle de l'activation.
- L'étape 3 est le transfert de chaleur de la composition chauffante vers les matériaux électrochimiques, qui a lieu quasi-simultanément avec l'étape 2. Sa durée de 240 ms est significative.
- L'étape 4 est la fonte de l'électrolyte : c'est l'étape la plus longue avec une durée de 496 ms.
- L'étape 5 est la réaction électrochimique. Elle est exclue du modèle car elle dépend du comportement électrique de la pile : elle n'est donc pas représentée sur la Figure 1.2.

Nous verrons plus en détail cette publication à la fin du chapitre, quand nous parlerons de la combustion de la composition chauffante.

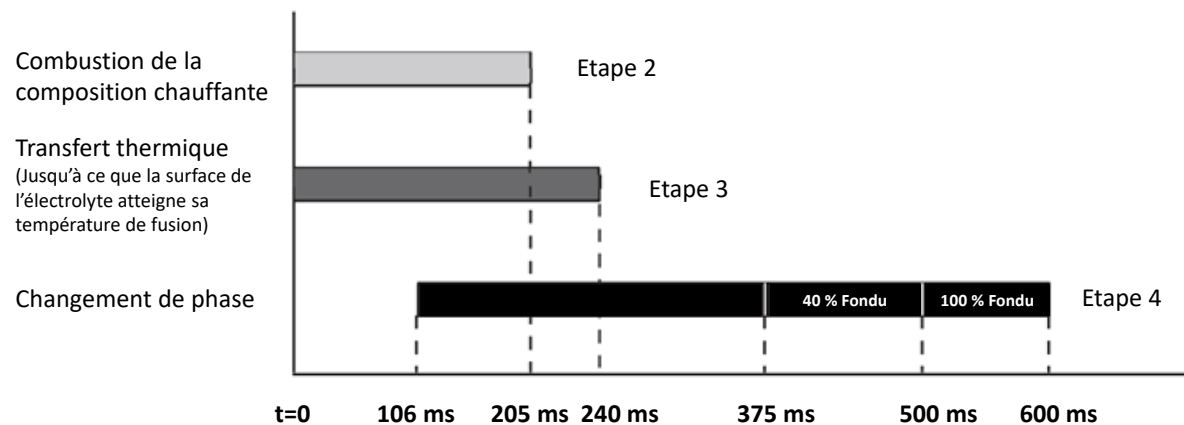


Figure 1.2 : Durée des étapes de l'activation [5]

Kang et al. [6] ont eux aussi listé les mêmes étapes. Ils ont simulé l'activation d'une pile thermique à l'aide du logiciel ANSYS Fluent et ont validé leur modèle expérimentalement. Dans le cas de la pile thermique qu'ils étudient, ils évaluent la durée de la première, de la quatrième et de la dernière étape à 50 ms chacune pour un temps d'activation total de 538 ms. À la différence de Koyuncu et al., ils considèrent que l'étape la plus significative est le transfert thermique vers l'électrolyte et non la fonte de l'électrolyte.

Les recherches effectuées par Guidotti et al. [7] montrent l'influence prédominante de la vitesse de combustion des pastilles chauffantes et des conductivités thermiques des composants de la pile sur le temps d'activation. La conductivité des pastilles chauffantes est particulièrement étudiée : si elle est trop basse, elle diminue la vitesse de combustion mais si elle est trop haute elle nuit à son allumage.

Le temps de combustion des compositions chauffantes et leur sensibilité à l'amorçage ont une influence significative sur le temps d'activation. Ils ont réalisé plusieurs séries de mesures de vitesse de combustion et de sensibilité à l'allumage sur des compositions chauffantes fer/perchlorate de potassium contenant entre 80 % et 88 % de fer en faisant varier leurs propriétés (granulométrie, masse volumique, ...).

Guidotti et al. [7] caractérisent ces compositions chauffantes pour déterminer les paramètres ayant un impact majeur sur la vitesse de combustion et donc sur le temps d'activation. Reeds et al. [8] ont procédé de la même manière pour déterminer les paramètres influant sur la vitesse de combustion des compositions chauffantes. Sheptunov [9] quant à lui rapporte les connaissances soviétiques en matière de compositions chauffantes pour pile thermique.

La littérature cite notamment la porosité et la composition des compositions chauffantes [7,8], leur sensibilité à l'amorçage [7], leur conductivité thermique [9], leur masse volumique [8] ou la granulométrie de la poudre de fer et du perchlorate de potassium [7]. Dans chacun de ces cas, une variation de la propriété citée a entraîné une variation significative de la mesure de vitesse de combustion des compositions chauffantes.

Il a en revanche été observé que l'épaisseur des compositions n'avait aucune influence sur le temps d'activation [8] : les auteurs n'ont relevé aucune évolution de la vitesse de combustion en faisant varier l'épaisseur des compositions. Ces mesures ont été effectuées sur des pastilles épaisses de 0,2 à 1,25 mm posées sur un support en quartz.

D'autres paramètres sont évidemment à prendre en compte. L'importance de la température de fonctionnement est montrée par Reeds et al. [8]. Sheptunov [9] rapporte que la température de fusion de l'électrolyte et la capacité calorifique des matériaux composant l'empilement ont aussi une influence significative. Une augmentation de l'un de ces deux paramètres augmente le temps d'activation.

Il évoque aussi l'influence du gaz de remplissage des porosités dont la conductivité pourrait influencer sur le temps d'activation [9], notamment la présence de dihydrogène piégé dans les compositions composées de poudres comprimées. Ce dihydrogène se libérerait quand la température augmente et améliorerait la conductivité thermique du gaz de remplissage et ainsi abaisserait le temps d'activation. Ce phénomène pourrait aussi influencer sur la vitesse de combustion des compositions chauffantes. L'impact du nombre et du placement des papiers chauffants est décrit par Lamb [1] et Ritchie et al.[10]. Ces derniers ont montré expérimentalement l'influence significative d'un nouveau type d'amorce sur le temps d'activation. Cette amorce par fil chauffant a été expérimentée sur une cellule unique. Elle réduit le temps d'activation de la cellule mais nécessite des précautions d'isolation électrique du reste de la pile.

Guidotti et al. [7] ont montré l'influence de la charge (résistance de sortie de pile) et celle, moindre, du diamètre du trou central dans le cas où un papier chauffant y est placé. Reed et al. [8] trouvent eux une influence nulle de l'épaisseur des pastilles chauffantes, ce qui pourrait être expliqué par l'allumage quasi-simultané de toute l'épaisseur de la pastille et un front de combustion unidimensionnel. Tous ces paramètres sont récapitulés et hiérarchisés dans le Tableau 1.1 :

Peu significatif	Significatif	Prédominant
Diamètre du trou central d'allumage [7]	Proportion combustible/oxydant [7, 8]	Vitesse de combustion des pastilles chauffantes [3]
	Granulométrie [7, 10]	Conductivité thermique [9]
	Capacité calorifique massique [7, 9]	Masse volumique [8]
	Température de fusion de l'électrolyte [9]	
	Type et nombre d'amorçages [1]	
	Sensibilité de l'amorçage et des pastilles chauffantes [7]	
	Température de fonctionnement de la pile [8]	
	Résistance électrique de la pile [7]	

Tableau 1.1 : Importance des paramètres ayant une influence sur le temps d'activation

1.1.c. Modélisation du fonctionnement de la pile thermique et de son activation

Les programmes de modélisation spécifiques aux piles thermiques sont rares et peu accessibles pour des raisons de confidentialité industrielle. L'entreprise ASB utilise le code ETHER développé en interne par Schoeffert [11, 12] qui décrit le comportement thermique et électrique et le couplage de ces deux physiques. Ce code utilise une modélisation 2D axisymétrique et un schéma de Crank-Nicolson implicite. Le laboratoire Sandia a développé le logiciel TABS [13] qui modélise le fonctionnement des piles thermiques et notamment la phase d'amorçage. Il a été programmé dans l'environnement Sierra/Aria suivant la méthode des éléments finis en 2D axisymétrique. La partie combustion est représentée par un front se propageant à une vitesse prédéterminée. Ce front est modélisé par une zone de production de chaleur d'épaisseur et de vitesse connues et dans ce cas, constantes. La progression de ce front est représentée Figure 1.3.

Cette méthode a donné de meilleurs résultats que les simulations modélisant la combustion par un chauffage volumique uniforme tout en étant moins coûteuse en temps de calcul que les méthodes modélisant la cinétique chimique [14]. Trois critères de temps d'activation sont considérés :

- On peut considérer que la pile est activée dès qu'elle commence à fondre, c'est-à-dire dès qu'une maille d'électrolyte a fondu
- On peut considérer que la pile est activée quand elle a fondu sur toute son épaisseur en un point donné
- On peut considérer que la pile est activée quand elle a entièrement fondu

Ces trois critères permettent de donner un intervalle de temps d'activation probable et correspondent à différents contextes d'activation. La proportion de la surface d'électrolyte fondu sur toute son épaisseur nécessaire dépend du courant électrique demandé à l'activation : la pile sera activée dès que l'électrolyte aura fondu à un endroit dans toute son épaisseur si le courant demandé est nul ou quand tout l'électrolyte aura fondu si le courant demandé est très important. L'influence des différents paramètres sur la précision de la simulation est étudiée séparément pour les piles de longues et de courtes durées (l'ordre de grandeur des temps d'activation séparant ces deux catégories de piles n'est pas précisé).

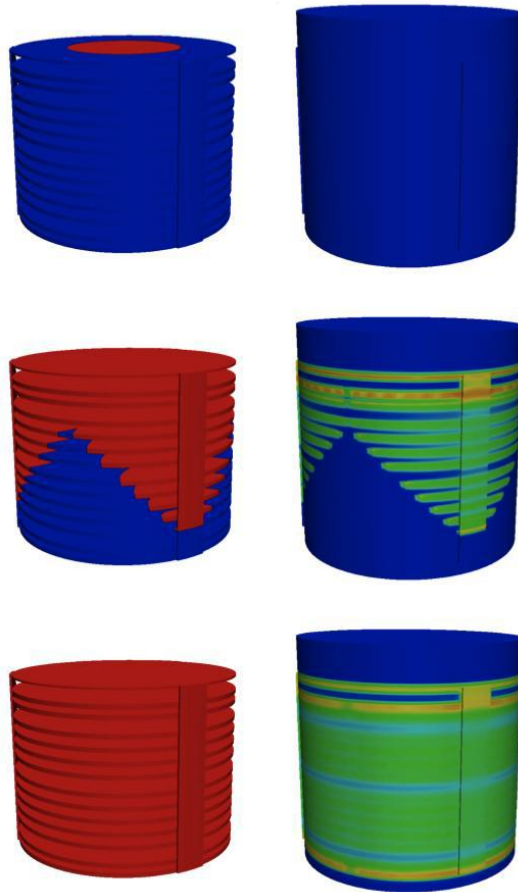


Figure 1.3 : Vues de simulation d'une pile amorcée latéralement à trois instants différents : l'avancement de la combustion est montré à gauche et le profil de température correspondant à droite [14]

Le Royal Aerospace Establishment [15] a aussi travaillé sur un modèle de calcul dont les détails n'ont pas été communiqués. Ce modèle semble au moins en partie empirique et permet de prédire les températures au sein des piles pendant l'activation et la vie de la pile. Freitas et al. [16] ont travaillé sur un modèle 2D décrivant la combustion des compositions chauffantes et le transfert thermique à l'intérieur d'une pile en utilisant le logiciel Phoenix. Ce modèle se concentre sur l'état de pseudo-équilibre thermique qui correspond au fonctionnement de la pile activée. La phase d'activation est considérée instantanée comparée au pseudo-équilibre.

Jeong et al. [17] ont simulé le comportement thermique d'une pile avec le logiciel ANSYS Fluent. Ils présentent un modèle détaillé modélisant chaque composant et prenant en compte les changements de phases. Le chauffage par les compositions chauffantes et par effet Joule dû au fonctionnement de la pile sont pris en compte. Un modèle simplifié utilisant des propriétés moyennées par cellule électrochimique (anode, cathode et électrolyte) est présenté. Les auteurs concluent que le modèle simplifié apporte une précision suffisante (erreurs inférieures à 10 °C) pour un temps de calcul moindre (égal à seulement 6 % de celui du modèle détaillé).

1.2. Modélisation du transfert thermique au sein d'un milieu multicouches

L'un des phénomènes qui nous intéresse pour modéliser l'activation d'une pile thermique est le transfert thermique. Il a lieu entre la composition chauffante, qui dégage de la chaleur par combustion, et les composants électrochimiques de la pile (anode, cathode et électrolyte) qui vont recevoir cette chaleur. Dans cette partie, nous verrons les méthodes utilisées pour modéliser le transfert thermique dans un milieu multicouches et le changement de phase.

1.2.a. Résolution de l'équation de la chaleur au sein d'un milieu multicouches

La résolution de l'équation de la conduction thermique a été traitée de façon analytique et la solution à un grand nombre de cas a été étudiée dans le livre de Carslaw et Jaeger [18]. Le cas de la conduction en milieu multicouches à limites périodiques n'a pas de solution analytique. Il est donc nécessaire d'étudier les méthodes de résolution numérique. Le problème des contacts thermiques et des critères de maillage sera aussi évoqué.

Le cas qui nous intéresse est la résolution de l'équation de la conduction thermique :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0 \quad (1.1)$$

où ρ est la masse volumique, C_p la capacité calorifique, λ la conductivité thermique et T la température. Nous étudions le cas d'un système comportant 5 matériaux empilés avec des conditions aux limites périodiques et de fortes différences de propriétés thermiques et de températures initiales entre les différentes couches. Dans cette partie nous passerons en revue les méthodes numériques pouvant répondre à ce problème.

Certains modèles sont développés analytiquement pour des cas simples puis servent de base à des modèles numériques plus complexes. C'est le cas de la méthode des images récursives utilisée par Dias [19, 20] qui utilise les fonctions de Green pour résoudre le cas à 2 couches encadrées par 2 milieux semi-infinis. Le modèle numérique qui en découle raisonne sur les flux transmis et réfléchis à chaque interface pour développer un cas général à n couches. La validation avec un logiciel éléments finis se fait avec des conditions initiales et des propriétés thermiques simples à traiter. Ce schéma de calcul n'est validé que dans des cas simples, rien ne justifie son efficacité dans des cas plus complexes.

C'est aussi le cas de la méthode de Fokas (Unified Transform Method). Cette méthode analytique propose une manière de gérer les interfaces (parfaites ou non) entre milieux diffusifs. Cette méthode résout l'équation sous sa forme intégrale en passant par des « relations locales », formes exponentielles complexes de l'équation de la chaleur [21]. Ces relations sont résolues par domaine en appliquant le théorème de Green. Les équations

décrivant les conditions aux limites sont résolues selon la même méthode. Une version numérique existe (disponible sur https://github.com/nsheils/UTM_Heat pour MATLAB). De la même manière que pour la méthode précédente, les cas de validations simples ne permettent pas de voir les apports de ce schéma par rapport aux alternatives plus simples existant déjà. Le cas d'un anneau (condition aux limites périodiques) bimatériaux est étudié de manière analytique sans comparaison avec un résultat numérique ou expérimental [22].

Des modèles purement numériques existent pour traiter les interfaces entre milieux diffusifs. March et al. [23] utilisent plusieurs schémas de volumes finis (Crank-Nicolson et Euler) avec différentes procédures d'interfaces. Ils prouvent la stabilité inconditionnelle des schémas de Crank-Nicolson et d'Euler implicite. Concernant la méthode d'Euler explicite, ils montrent que la condition de stabilité du nombre de Fourier inférieur à 0,5 n'est pas toujours suffisante : il faut souvent utiliser des conditions plus restrictives notamment dans le cas où le contact thermique n'est pas parfait.

Hickson et al. [24, 25] s'occupent du problème de la diffusion dans un matériau composite multicouche bipériodique de structure $(AB)_n$ (matériaux A et B répétés n fois l'un après l'autre). :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \quad (1.2)$$

où U est la température adimensionnelle. Ils décomposent la solution en une partie stationnaire $w(x)$ et une partie transitoire $v(x, t)$ (calculée par une décomposition en série de perturbations) qui sont calculées séparément. Ils utilisent un « temps critique de diffusion » dans une couche $t_{crit} = l^2/6D$ où l est la longueur du système et D la diffusivité du matériau. Ce temps correspond à l'atteinte d'une température moyenne du système égale à $\alpha = 84.35\%$ de celle du système à l'équilibre. Ce pourcentage est obtenu en résolvant pour les conditions aux limites $U=1$ à une extrémité et $U=0$ à l'autre l'équation :

$$(1 - \alpha) \int_{x_0}^{x_1} w(x) dx + \int_{x_0}^{x_1} v(x, t_{crit}) dx = 0 \quad (1.3)$$

où x_0 et x_1 sont les limites de la couche étudiée. Ces modèles sont très généraux et rien n'indique qu'ils apportent une réponse aux problèmes des forts gradients thermiques et des fortes différences de propriétés thermiques.

Le laboratoire Sandia a publié un modèle éléments finis 2D axisymétrique [26] validé expérimentalement. Cette validation ne peut pas être reproduite pour notre modèle à cause d'un manque d'informations sur l'instrumentation utilisée dans le montage expérimental. La courbe de température au sein de l'électrolyte est la seule montrant la phase d'activation, mais elle ne permet pas de savoir avec quelle précision le modèle peut prédire le temps d'activation d'une pile thermique. La validation présentée montre une bonne adéquation entre les courbes expérimentales et simulées de la température de l'électrolyte dans les 5

premières secondes de la vie de la pile. Aucun résultat expérimental ne vérifie directement la modélisation de la composition chauffante, qui est cruciale pour la précision du modèle. L'article présente aussi un ensemble de paramètres influant sur le profil de température au sein de l'électrolyte (dans l'ordre décroissant) : dégagement thermique de la composition chauffante, capacité calorifique de la chauffante, capacité calorifique de l'électrolyte, capacité calorifique de l'anode, capacité calorifique de la cathode, chaleur latente de l'électrolyte, capacité calorifique du collecteur et conductivité thermique des isolants.

Haimovich et al. [27] décrivent un modèle de combustion dans une pile thermique 2D comprenant une partie transfert thermique. Le code est basé sur la méthode de Galerkin et la méthode de Newton-Raphson. La partie amorçage n'est pas présentée, l'article se concentre sur la fin de vie de la pile et sa resolidification. L'intérêt de cet article vient du détail des propriétés thermiques (conductivité thermique, capacité calorifique et masse volumique) des différents composants. Ces propriétés sont présentées sous la forme de polynômes allant jusqu'à l'ordre 4 pour chaque matériau entrant dans la composition des éléments de la pile. Aucun domaine de validité n'est donné mais au vu des résultats présentés dans l'article et des valeurs aberrantes que prennent ces fonctions à haute température, il ne doit pas dépasser 1000 °C. Cela conforte l'idée que la phase d'activation n'est pas modélisée, car la température de la composition chauffante dépasse largement les 1000 °C durant cette phase.

Dans un autre article, Hickson et al. [28] décrivent trois méthodes de gestion des interfaces entre matériaux diffusifs appliquées aux différences finies : la méthode des diffusivités, la méthode des conductivités et la méthode du saut. La méthode des diffusivités place un nœud à chaque interface, suppose la continuité de la température adimensionnelle U et du flux et prend comme condition de continuité :

$$U_{b-} = U_{b+} \quad (1.4)$$

$$D_i \frac{\partial U_{b-}}{\partial x} = D_{i+1} \frac{\partial U_{b+}}{\partial x} \quad (1.5)$$

où D_i est la diffusivité de la maille i et, U_{b-} la température à la gauche de l'interface et U_{b+} la température à droite de l'interface.

U_{b-} et U_{b+} sont calculées comme les températures au point d'interface entre deux domaines, mais U_{b-} est calculée comme si l'interface appartenait au domaine de gauche alors que U_{b+} est calculée comme si le point faisait partie du domaine de droite (voir Figure 1.4 page suivante). Cette méthode est la plus générale et peut être utilisée pour la diffusion de chaleur ou de matière, mais elle n'est pas adaptée à certains cas particuliers : une autre méthode devra être utilisée si l'équation étudiée n'utilise pas la diffusivité (comme l'équation de la chaleur qui peut utiliser les paramètres λ , ρ et C_p pour décrire le transfert thermique avec plus de précision).

La méthode des conductivités place aussi un nœud à l'interface et suppose la continuité de la température. Elle est plus adaptée à la résolution de l'équation de la chaleur

où les paramètres λ , p et C_p sont considérés séparément. La condition de continuité considère ici la conductivité :

$$U_{b-} = U_{b+} \quad (1.6)$$

$$\lambda_i \frac{\partial U_i}{\partial x} \Big|_{x_i} = \lambda_{i+1} \frac{\partial U_{i+1}}{\partial x} \Big|_{x_i} \quad (1.7)$$

et suppose le flux à l'interface comme étant la moyenne des flux fictifs aux points $b-$ et $b+$ (gauche et droite de l'interface)

$$D_j \frac{\partial^2 U_j}{\partial x^2} = \frac{1}{2} (D_i \frac{\partial^2 U_{b-}}{\partial x^2} + D_{i+1} \frac{\partial^2 U_{b+}}{\partial x^2}) \quad (1.8)$$

La méthode du saut ne place aucun nœud à l'interface et aucune condition de placement pour les nœuds voisins de l'interface comme on le voit Figure 1.4 :

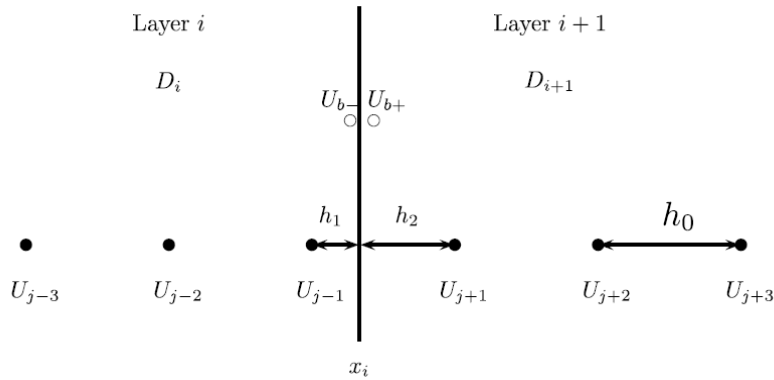


Figure 1.4 : Schéma du maillage 1D utilisé pour la méthode du saut [28]

Le saut se fait alors par les équations :

$$\frac{\partial^2 U_{j-1}}{\partial x^2} = \frac{h_0 U_{b-} - (h_0 + h_1) U_{j-1} + h_1 U_{j-2}}{h_0 h_1 (h_0 + h_1)} \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial^2 U_{j+1}}{\partial x^2} = \frac{h_2 U_{j+2} - (h_0 + h_2) U_{j+1} + h_0 U_{b+}}{h_0 h_2 (h_0 + h_2)} \quad (1.10)$$

Hickson et al. comparent leurs résultats avec les solutions analytiques et les résultats de simulations éléments finis sur des cas simples et concluent à la validité de leurs modèles.

La méthode des éléments discrets est une méthode qui modélise chaque particule et les relie par des lois d'interactions. Elle est intéressante pour simuler le comportement de

matériaux hétérogènes ou composites en prenant en compte la complexité de leur structure et leurs différents composants. Elle est décrite par Haddad et al. [29] qui utilisent des éléments discrets hybrides pour modéliser la conduction thermique au sein de matériaux composites. C'est une méthode proche des éléments finis qui définit un élément sphérique par particule et les relie par des éléments poutres qui modélisent les conditions de contact. Haddad et al. trouvent des résultats similaires avec cette méthodes et les éléments finis, ce qui leur fait dire que cette méthode est fiable tout en étant plus adaptée aux modélisations à l'échelle particulaire.

Plus récemment, nous avons utilisé le schéma de calcul Conservation Elements/Solution Elements (CE/SE) pour résoudre l'équation de la chaleur. Cette méthode considère le temps comme une variable d'espace supplémentaire pour résoudre les équations de conservation. Ce schéma de calcul permet d'obtenir une grande stabilité, mais la version présentée dans l'article ne nous permet pas de tenir compte du changement de phase et de la dépendance en température des propriétés thermiques. Nous obtenons des résultats conformes à ceux de l'expérience et du logiciel élément finis COMSOL pour plusieurs problèmes de transfert thermique qui ont été publiés (Alloul et al. [30]) et sont présentés Figure 1.5 :

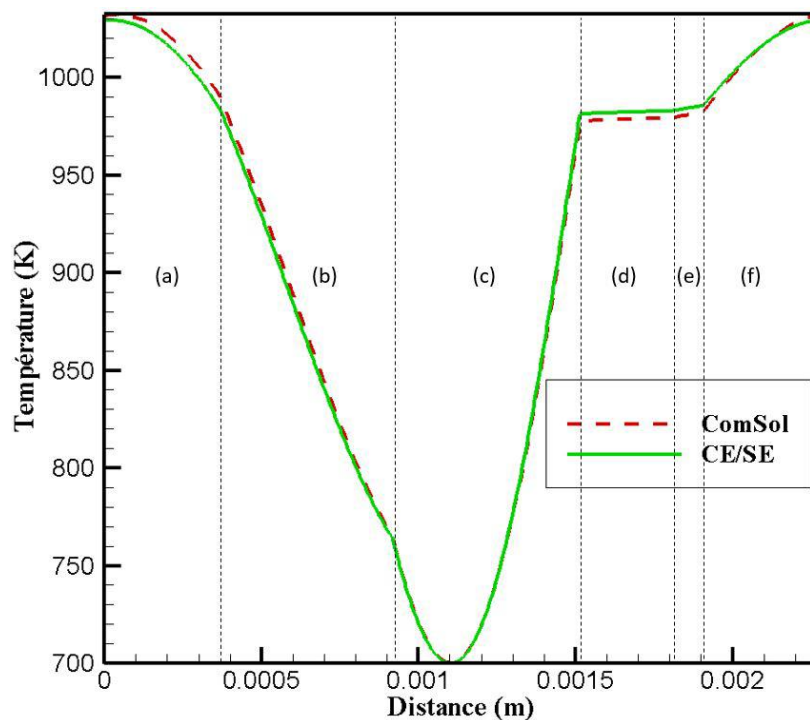


Figure 1.5: Comparaison des températures calculées par COMSOL et le CE/SE ((a) Composition chauffante, (b) Cathode, (c) Électrolyte, (d) Anode, (e) Séparateur métallique, (f) Composition chauffante) [30]

Nous avons ajouté le changement de phase et la dépendance en température des propriétés matériau, mais nous n'avons pas obtenu une précision satisfaisante. Nous avons donc décidé de mettre cette méthode de côté.

1.2.b. Modélisation des changements de phases

Dans le système que nous étudions, une partie des composants est amenée à changer de phase durant le transfert thermique. Une présentation de différentes techniques de modélisation de ce phénomène sera donc faite ici. Beaucoup de modèles visent à résoudre le problème de Stefan et utilisent les équations de la mécanique des fluides pour cela, mais ils ne sont pas applicables à notre cas. Dans le système étudié, les transformations s'apparentent à une transition de l'état solide à un état vitreux à cause des liants et de la pression exercée sur le système quand il est assemblé. Les méthodes reposant sur les équations de la mécanique des fluides ne pourront donc pas être utilisées car les matériaux étudiés seront considérés incompressibles, immobiles et ne sont pas soumis à des phénomènes de convection.

Si l'on exprime l'équation de la conservation de l'énergie en fonction de l'enthalpie et non de la température, le problème du changement de phase est simplifié car les équations sont les mêmes dans chaque phase. Cela évite des discontinuités qui peuvent être compliquées à prendre en compte numériquement. Dans le cas de l'équation de la chaleur résolue en température, plusieurs méthodes sont décrites par Dutil et al. [31] pour décrire les milieux liquides et solides par les mêmes équations en adaptant la vitesse de déplacement et la viscosité : on peut approximer un solide par un liquide infiniment visqueux ayant une vitesse nulle. Dutil et al. étudient aussi les cas où le maillage change au cours de la simulation, ce qui pose des problèmes dans le cas où une des phases est condensée et l'autre non. Tous ces modèles considèrent une zone, la « mush zone », où les propriétés sont intermédiaires entre les deux phases pour satisfaire les conditions de continuité. Dans le cas qui est étudié dans cette thèse, le matériau est considéré comme solide avant et après le changement de phase. La seule difficulté à considérer est la modélisation numérique de l'enthalpie de changement de phase.

La méthode du C_p modifié est décrite dans plusieurs articles [32, 33, 34]. Elle consiste à prendre en compte l'enthalpie de changement de phase sous la forme d'une variation de capacité calorifique autour de la température concernée qui correspond à l'énergie ayant servi au changement de phase. Samarskii et al. [32] présentent une version de cette méthode qui utilise une capacité calorifique équivalente $\tilde{C}$ prenant en compte la chaleur latente de changement de phase L :

$$\int_{T^*-\eta}^{T^*+\eta} (C + L\delta(T - T^*))dT = \int_{T^*-\eta}^{T^*+\eta} \tilde{C}(T)dT \quad (1.11)$$

où T^* est la température de changement de phase, δ la fonction de Dirac et η est un paramètre déterminé dans une publication antérieure du même auteur[33] qui correspond à l'intervalle de température de la transition de phase.

Cao et al. [34] utilisent une version définie par parties du C_p modifié. Dans une zone de température centrée sur la température de changement de phase, ils ajoutent une contribution de la chaleur de changement de phase à la capacité calorifique :

$$\tilde{C}(T < T_m - \Delta T_m) = C_s \quad (1.12)$$

$$\tilde{C}(T \in [T_m - \Delta T_m; T_m + \Delta T_m]) = C_m + \frac{L}{2\Delta T} \quad (1.13)$$

$$\tilde{C}(T > T_m + \Delta T_m) = C_l \quad (1.14)$$

où $\tilde{C}$ est la capacité calorifique équivalente (le C_p modifié), C_s , C_l et C_m sont les capacités calorifiques solide, liquide et intermédiaire (au cours du changement de phase), T_m est la température de changement de phase et $2\Delta T$ est l'intervalle de température où a lieu le changement de phase. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle introduit des discontinuités dans la fonction $C_p(T)$ qui ne sont pas une représentation fidèle du phénomène et risquent de perturber le schéma numérique.

En pratique, le C_p modifié est utilisé en simulation numérique, notamment par le logiciel d'éléments finis COMSOL que nous utiliserons pour simuler nos modèles. Le C_p est calculé par la formule [35] :

$$C_p = \theta_1 C_{p,1} + \theta_2 C_{p,2} + L \frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \quad (1.15)$$

Où θ_1 et θ_2 sont les fractions locales des phases 1 et 2 déterminées par une fonction de Heaviside lissée et α_m est l'avancement du changement de phase. Le fonctionnement du C_p modifié spécifique à COMSOL sera décrit plus en détail dans le chapitre dédié à la modélisation du transfert thermique.

La méthode de l'interface de changement de phase est aussi utilisée par COMSOL. Elle utilise la condition de Stefan pour définir une vitesse de déplacement d'interface v_n :

$$v_n = \frac{\lambda_2 \nabla T_2 - \lambda_1 \nabla T_1}{\rho_1 L} \quad (1.16)$$

où les grandeurs indicées 1 correspondent à la phase solide et les grandeurs indicées 2 à la phase liquide. Cette méthode permet de définir une limite nette entre les phases solide et fluide. Elle n'est pas utilisable dans notre cas parce que l'on modélise les deux phases comme

des solides. COMSOL ne permet pas d'utiliser cette méthode entre deux phases solides, il sera donc plus simple d'utiliser le Cp modifié.

Pour modéliser ces phénomènes, il nous manque une propriété importante : la conductivité thermique. Nous allons proposer un panorama des méthodes théoriques et expérimentales de caractérisation de la conductivité thermique et présenter leurs spécificités.

1.3. Méthodes de caractérisation de la conductivité thermique de matériaux poreux

1.3.a. Utilisation des lois de mélange

Pour pouvoir simuler le transfert thermique et la combustion il est nécessaire de connaître la conductivité thermique des matériaux. Les matériaux qui nous intéressent étant uniquement utilisés pour la pile thermique, leurs propriétés thermiques ne sont pas disponibles dans la littérature. Ils sont très sensibles à l'humidité de l'air. De plus ces matériaux sont hétérogènes, poreux et anisotropes, ce qui rend leur caractérisation complexe.

Plusieurs modèles théoriques d'estimation de la conductivité thermique de matériaux hétérogènes ont été développés. Ces lois de mélange proposent des formules pour déduire la conductivité du composite à partir de celle de la matrice considérée homogène et de celle des insertions. Le modèle de Hashin et Shtrikman [36, 37] est une méthode qui considère des inclusions sphériques entourée d'une coque (voir Figure 1.6). En prenant ces hypothèses, Hashin et Shtrikman donnent deux bornes encadrant la conductivité du composite :

$$\lambda_{eq}^- = \lambda_{inc} + \frac{f_{ma}}{\frac{1}{\lambda_{ma} - \lambda_{inc}} + \frac{f_{inc}}{3\lambda_{inc}}} \quad (1.15)$$

$$\lambda_{eq}^+ = \lambda_{ma} + \frac{f_{inc}}{\frac{1}{\lambda_{inc} - \lambda_{ma}} + \frac{f_{ma}}{3\lambda_{ma}}} \quad (1.16)$$

Où f_{ma} est la fraction volumique de la matrice, f_{inc} est la fraction volumique des inclusions, λ_{ma} est la conductivité thermique de la matrice et λ_{inc} est la conductivité thermique des inclusions. Ce modèle est valide quelle que soit la morphologie du matériau étudié.

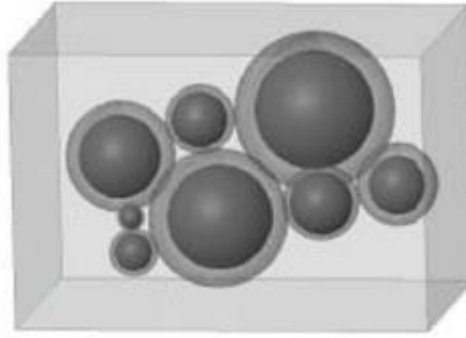


Figure 1.6 : Modèle de Hashin-Shtrikman : composite avec matrice, inclusion et coque [36]

Le modèle de Maxwell-Eucken utilise lui une méthode d'homogénéisation et prend l'hypothèse d'inclusions conductrices au sein d'une matrice isolante [38, 39]. Ce modèle donne la conductivité thermique équivalente suivante :

$$\lambda_{eq} = \frac{f_{ma}\lambda_{ma} + f_{inc}\lambda_{inc} * \frac{3\lambda_{ma}}{2\lambda_{ma} + \lambda_{inc}}}{f_{ma} + f_{inc} * \frac{3\lambda_{ma}}{2\lambda_{ma} + \lambda_{inc}}} \quad (1.17)$$

Avec le même formalisme que l'équation 1.15. Ce modèle est valable pour une fraction volumique d'inclusion inférieure à 15 %.

Un modèle plus phénoménologique issu de la théorie de la percolation a été développé par Landauer [40]. Ce modèle appelé EMPT (Effective Medium Percolation Theory) tient compte des contacts pouvant s'établir entre les inclusions au sein de la matrice ou des interconnexions entre les pores du matériau. Il donne une conductivité thermique équivalente déterminée par la formule :

$$\lambda_{eq} = \lambda_{ma}(3f_{ma} - 1) + \lambda_2(3f_{inc} - 1) + \sqrt{(\lambda_{ma}(3f_{ma} - 1) + \lambda_{inc}(3f_{inc} - 1))^2 + 8\lambda_{ma}\lambda_{inc}} \quad (1.18)$$

Avec le même formalisme que les équations 1.15 et 1.16.

Des modèles théoriques existent pour calculer la conductivité thermique dans des cas particuliers semblables à celui qui nous intéresse. Zhao et al. [41] ont publié un modèle calculant la conductivité de sels fondus binaires avec une erreur de 6,4 % si la structure du sel (morphologie des grains et arrangement) est bien connue. Un modèle existe aussi pour les poudres métalliques comprimées [42] mais il est limité aux poudres monomatériaux. Les modèles théoriques sont peu précis pour les matériaux poreux hétérogènes, comme l'ont montré Gruzdev et al. [43] pour la conductivité thermique des matériaux à base de poudres métalliques comprimées.

Ces modèles permettent d'obtenir une première approximation très utile quand aucun résultat de mesure n'est disponible mais que l'on connaît la conductivité de chacun des

composants. Mais les matériaux électrochimiques utilisés en pile thermique sont constitués de nombreux composants ce qui complique l'utilisation de ces méthodes. Pour ces raisons, nous allons nous intéresser aux méthodes de mesure de la conductivité thermique.

1.3.b. Méthodes expérimentales

Parmi les méthodes expérimentales répandues, celle du laser flash a l'avantage de se faire sans contacts qui perturberaient la mesure en introduisant une résistance thermique de valeur inconnue. Cette méthode connue depuis 1961 [44] nécessite un laser ou une lampe flash pour envoyer une impulsion thermique connue sur une face d'un échantillon. L'élévation de température et sa cinétique sont mesurées sur l'autre face et permettent de déterminer la diffusivité thermique de l'échantillon. La mesure de la conductivité thermique avec cette méthode est décrite dans la norme ASTM E1461-13 où il est spécifié qu'elle ne s'applique pas aux matériaux poreux. Utiliser cette méthode demanderait un investissement conséquent pour acheter la machine et une boîte à gants dédiée pour faire les mesures sans endommager les matériaux.

Mais la plupart des méthodes utilisées nécessitent la mise en contact de l'échantillon mesuré avec le dispositif expérimental. Le Hot Disk est la plus courante de ces méthodes. Elle est décrite pour la première fois dans la littérature en 1990 par son inventeur Gustafsson [45]. Il considère que l'adéquation des résultats de sa méthode avec les autres méthodes est exceptionnelle, citant sa répétabilité sur de grandes gammes de température. Il est toutefois nécessaire de minimiser la résistance de contact entre l'échantillon et le dispositif pour obtenir des résultats précis. La théorie mathématique sur laquelle repose le fonctionnement du Hot Disk est décrite par He [46]. Il y expose les expressions des flux thermiques et détaille les cas particuliers qui peuvent être rencontrés. Il exprime aussi mathématiquement les hypothèses prises pour justifier la méthode et détaille les corrections nécessaires à sa précision.

D'autres méthodes mettent en contact l'échantillon avec la source de chaleur et la mesure de température. Elles sont plus simples à mettre en place mais sont perturbées par la résistance thermique de contact. Le laboratoire SANDIA a développé sa méthode « SITI » [47] qui permet d'obtenir la diffusivité thermique dans des conditions de températures et de pression élevées et dans une atmosphère confinée. Elle a été conçue pour étudier le comportement de composition pyrotechnique à l'allumage et nécessite un outillage spécifique. Les mesures de conductivité thermique du KClO_4 sont données avec une incertitude de l'ordre de 10 %. Des incertitudes de cet ordre sont observées sur d'autres méthodes [48, 49] et considérées satisfaisantes.

La méthode DSC (Differential Scanning Calorimetry) habituellement utilisée pour mesurer les chaleurs spécifiques et les températures de transitions peut également être utilisée pour mesurer la conductivité thermique grâce à son mode modulé. Cette méthode est utilisable entre 0 °C et 90 °C pour des matériaux dont la conductivité thermique varie entre 0.1 W/(m.K) et 1 W/(m.K) [50]. De plus la norme ASTM E1952-17, reprise par le constructeur TA Instruments dans ses notes techniques TA086 et TN17, précise que cette méthode n'est adaptée qu'aux matériaux non poreux et homogènes.

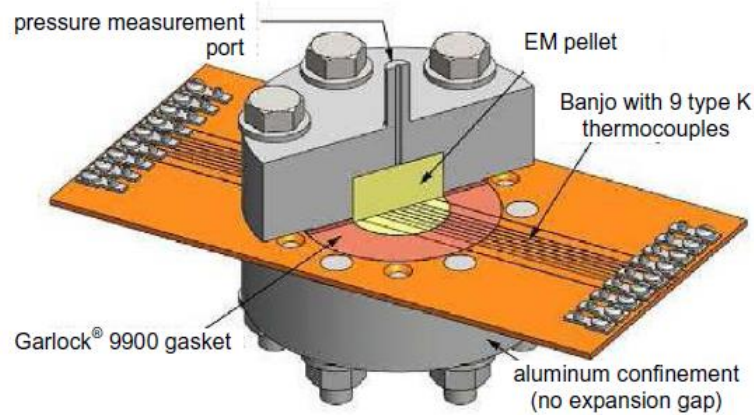


Figure 1.7: Description du montage HOT-SITI [48]

Roux et al. [51] ont mis au point une méthode inverse pour déterminer la diffusivité thermique de substances solides explosives. Elle utilise un code de simulation de l'équation de la chaleur instationnaire avec production interne et une mesure de la température en plusieurs points d'un échantillon cylindrique après qu'il ait subi un flux thermique. Il est placé dans un support cylindrique et chauffé uniformément par la paroi.

Kubičár et al. [52] comparent les méthodes stationnaire et transitoire de caractérisation thermique. Les mesures montrent une bonne adéquation entre les deux méthodes pour les matériaux homogènes testés (acier A310, PMMA Perplex et verre BK7). Sur le matériau composite hétérogène et poreux C/C-SiC, les mesures de conductivités thermiques concordent avec les données de références, mais pas la capacité calorifique. Les auteurs considèrent les résultats de mesure de conductivité thermique de la méthode valides entre 0.19 (conductivité du PMMA) et 12.8 W/(m.K) (conductivité de l'acier A310).

Dans un autre article, Kubičár et al. [53] précisent les différences entre le modèle idéal théorique et l'expérience réelle. Le modèle idéal suppose un échantillon infini, une source de chaleur infiniment petite ayant les mêmes propriétés thermiques que l'échantillon, des contacts parfaits entre les composants de l'expérience et un thermomètre de masse négligeable. En réalité seule la dernière condition est satisfaite, ce qui ajoute des incertitudes au résultat. Zerroug et al. [54] ajoutent que l'on peut négliger les transferts convectifs si les pores du matériau sont inférieurs au millimètre ainsi que les transferts radiatifs si l'on ne se trouve pas dans des conditions de très faible densité à haute température.

Antoniadis et al. [55] ont compilé un grand nombre de mesures obtenues avec différentes méthodes tirées de la littérature scientifique pour plusieurs matériaux solides (BK7, PMMA, Pyrex 7740, Pyrocera 9606 et l'acier 304). Ce travail de synthèse a pour but d'établir des lois de dépendance en température de la conductivité thermique de ces matériaux. Ces lois et leurs intervalles d'incertitudes peuvent servir de références à la validation d'une nouvelle méthode. Dans notre cas, le verre BK7 est intéressant car il possède une conductivité thermique de l'ordre de 1 W/(m.K) à température ambiante. C'est l'ordre de

grandeur de la conductivité estimée pour les matériaux utilisés dans une cellule de pile thermique : il peut donc nous servir de matériau de référence pour une validation.

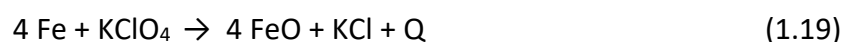
Rides et al. [56] ont eux aussi compilé un grand nombre de mesures obtenues avec différentes méthodes. Leur but est de comparer ces méthodes entre elles et d'évaluer leur intérêt pour mesurer la conductivité thermique d'un PMMA moulé et d'un PMMA extrudé. Il en ressort que le choix de la méthode est fortement déterminé par les dimensions d'échantillon disponibles et les spécificités des matériaux : le PMMA étant transparent, il doit être traité avec un opacifiant pour pouvoir être mesuré par laser flash, ce qui modifie ses propriétés. De manière générale, les valeurs de conductivités mesurées par Hot Disk sont légèrement plus élevées que celles obtenues avec les autres méthodes, mais l'adéquation entre les résultats des différentes méthodes est bonne. Cela laisse penser que chacune de ces méthodes donne des résultats satisfaisants pour les PMMA étudiés.

On en conclut que le choix de la méthode dépend fortement du type de matériaux étudié. Pour cette raison, nous avons fait le choix de développer une méthode spécifique à nos matériaux pour être au plus près de nos besoins. Il est aussi nécessaire d'effectuer les mesures en atmosphère contrôlée pour être au plus proche du matériau tel qu'il existe dans la pile thermique. Ces spécificités ont mené à la mise en place d'un protocole expérimental visant à caractériser au mieux les matériaux présents dans la cellule d'une pile thermique avec les équipements disponibles. En plus de permettre la modélisation du transfert thermique que nous avons déjà présentée, cette caractérisation sera utile pour étudier la combustion, qui est l'objet de la partie suivante.

1.4. Modélisation de la combustion solide

La combustion est une réaction chimique d'oxydoréduction globalement exothermique qui a lieu entre un combustible (le réducteur) et un comburant (l'oxydant) quand une énergie d'activation suffisante est fournie. L'étude de ce phénomène en simulation nécessite généralement la prise en compte de la chimie, du transfert thermique et de la dynamique des fluides. Ces simulations contiennent des couplages importants et sont numériquement complexes et coûteuses en temps et en performances de calcul.

La réaction de combustion étudiée est celle d'une composition chauffante de pile thermique, composition pyrotechnique servant à faire fondre la cellule électrochimique et ainsi activer la pile. Elle se produit entre deux réactifs solides, le fer Fe et le perchlorate de potassium KClO_4 , qui produit de la chaleur et deux produits de combustion solides présents sous forme de poudre : l'oxyde de fer FeO et le chlorure de potassium KCl :



La température de réaction étant de l'ordre de 1800 K, on considère que les composants réagissent sans produire de gaz. La combustion a lieu dans une pile thermique,

c'est à dire dans un boîtier hermétique scellé sous argon. Aucune diffusion de matière n'est constatée lors de l'activation de la pile : la combustion d'une composition chauffante peut donc être modélisée en prenant en compte seulement le transfert thermique conductif et la chimie.

1.4.a. Théorie de la combustion solide

Ce mode de combustion particulier a été étudié sous les noms de « Solid Flame » et « Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) ». Merzhanov [57] le décrit comme un mode de combustion ondulatoire s'autopropageant. Le modèle théorique idéal considère un mélange hétérogène composé de réactifs en poudre où les produits de réaction ne se diffusent pas. Les modes de combustion associés à cette théorie sont multiples, avec des structures d'ondes compliquées. La combustion se propage avec une zone de préchauffage et une zone de réaction chimique comme dans les modèles plus généraux de combustion. La structure de ces zones est détaillée Figure 1.8 : la zone de préchauffage (« preflame zone ») est la zone où la température des réactifs commence à augmenter à proximité de la zone de réaction mais où la réaction n'a pas encore eu lieu. La majorité de la production de chaleur et de la conversion des réactifs en produits a lieu dans la zone de réaction. La zone de postcombustion comprend le mélange principalement composé de produit de réaction. La réaction se termine plus lentement que dans la flamme et la température augmente légèrement.

L'expérience de Borovinskaya rapportée par Merzhanov [57] montre que la présence d'une faible quantité de gaz dans les poudres réactives joue un rôle important dans la combustion solide réelle. Ils peuvent parfois être indispensables à la propagation de la combustion solide en diffusant la chaleur et donc en contribuant à la formation de la zone de préchauffage. C'est le modèle de combustion solide « réelle » qui dépend du transfert des gaz chauds présents comme impuretés dans le mélange pyrotechnique pour propager la combustion.

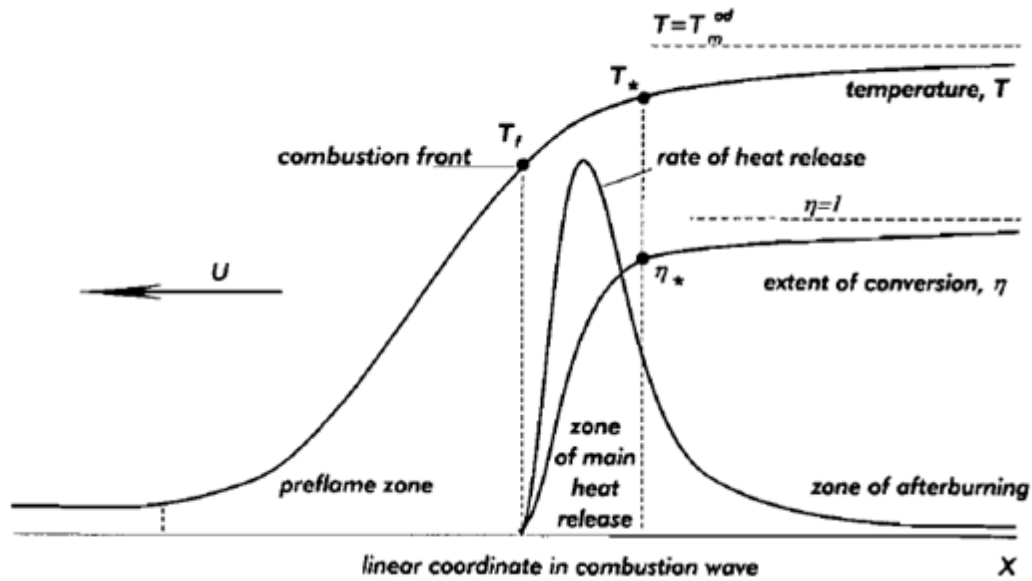


Figure 1.8 : Structure d'une flamme adiabatique solide idéale [57]

Hardt et al. [58] ont proposé une modélisation de la combustion sans gaz dans le cas des composés intermétalliques. Ils proposent un modèle mathématique complet et adimensionné adapté pour la simulation numérique, et un modèle simplifié considérant le dégagement de la chaleur de réaction instantané à une température de réaction fixée. Ces modèles sont valables pour les réactions métal/oxyde à condition qu'elles se fassent sans gaz. Une connaissance précise de la conductivité thermique est importante pour la précision du modèle. Plus récemment, Armstrong [59] a proposé un modèle de la combustion solide-solide en l'absence de fluide où la propagation de la combustion dépend entièrement du transfert thermique et du déplacement de matière. La production de chaleur est directement fonction de la concentration. Cette modélisation permet une description réaliste de la combustion solide-solide « idéale » décrite par Merzhanov, c'est-à-dire une combustion auto-entretenu sans fluide. Une validation expérimentale de ce phénomène est apportée par Shuck et al. [60]. Ils étudient la combustion d'un mélange Ta-C préparé de manière à ne pas contenir d'impuretés. Le carbone et le tantale sont solides à la température de flamme de leur combustion, donc l'absence d'impuretés garantit l'absence de fluides. Le déroulement de la réaction est illustré Figure 1.9. Les auteurs observent que la combustion s'auto-entretient dans ces conditions grâce à la diffusion solide de carbone vers les cristaux de tantale. Cette diffusion dépend de la microstructure du carbone et du tantale : la température d'allumage diffère selon le conditionnement initial des réactifs.

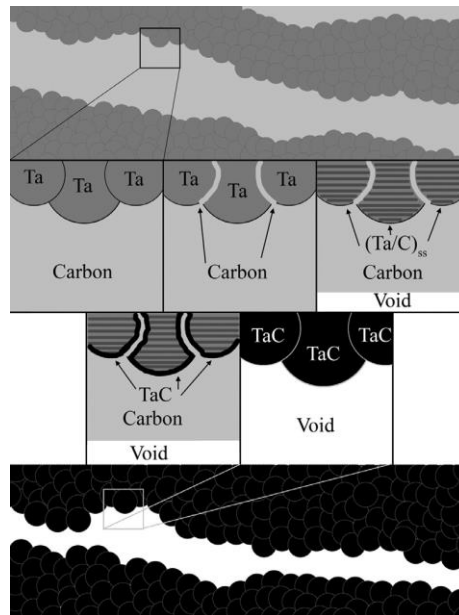


Figure 1.9: Diffusion solide de matière lors de la combustion solide Ta-C sans production ou participation de gaz [60]

Merzhanov décrit différents modèles de combustion solide pour calculer les vitesses de combustion [61]. Il distingue les cas où la combustion est complète de ceux où elle est incomplète. Dans tous les cas, il définit une zone de contrôle dont il calcule les propriétés de propagation. Le comportement des autres zones est subordonné à celui de la zone de contrôle. Différentes conditions d'auto-entretien de la combustion sont données dans une autre publication de Merzhanov [62]. En théorie, ces conditions sont nécessaires et suffisantes, mais en pratiques certains phénomènes non pris en compte ont leur importance. Il classifie aussi les différentes catégories de combustion solide (voir Figure 1.10). Les réactions se produisant en l'absence total de gaz sont rares mais possibles : certaines sont dites « sans gaz » mais produisent une quantité de gaz négligeable, mais non nulle. Le cas qui nous intéresse ici est a priori réellement sans gaz, et c'est de cette manière qu'il sera modélisé.

Dans les cas des combustions non adiabatiques, Ivleva et al. [63] décrivent les vitesses de front de propagation de manière analytique. Ils distinguent 4 types de régimes selon le mode de propagation : la propagation se fait par l'intermédiaire de points chauds en ligne droite (un ou plusieurs), de plusieurs points chauds ayant une trajectoire hélicoïdale ou un régime chaotique. La cinétique chimique y est modélisée par une équation de l'avancement de type Arrhenius majorée par 1.

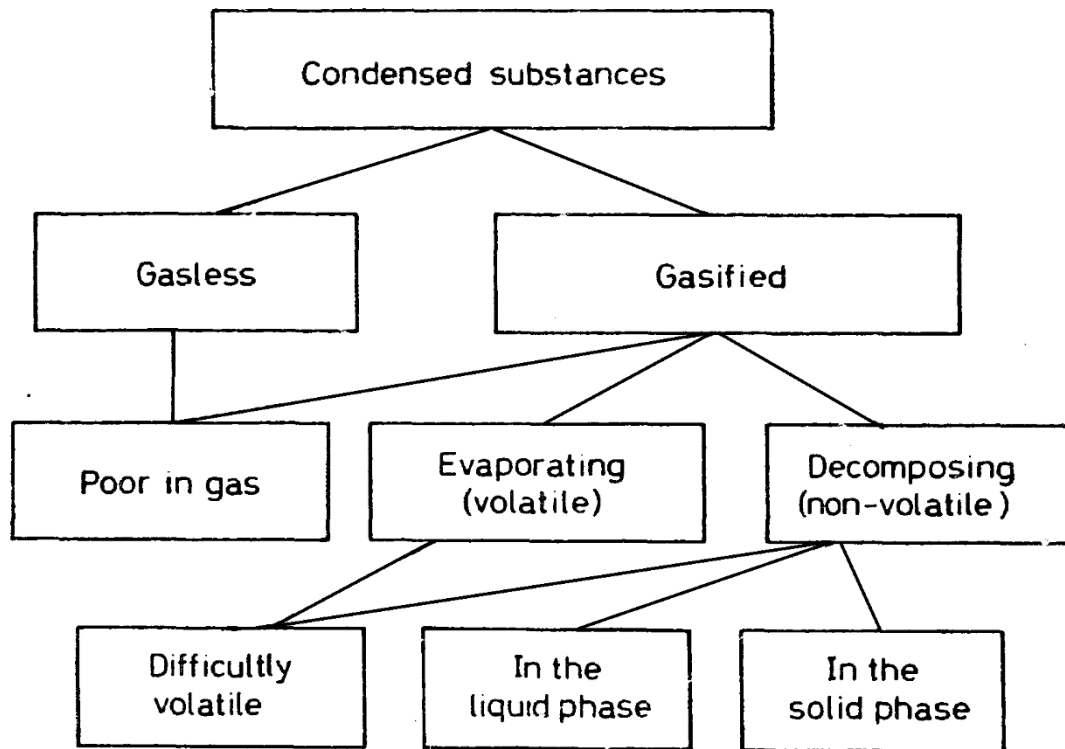


Figure 1.10 : Classification des différentes catégories de combustion solide par Merzhanov [61]

La théorie de l'allumage de la combustion solide est aussi étudiée par Merzhanov et al. [64]. En se basant sur l'équation adimensionnée de Zeldovich et Frank-Kamenetsky, ils définissent un critère d'allumage de référence (calculé différemment selon les cas), de la température initiale et de l'énergie d'activation. La théorie prend comme hypothèse que la réaction chimique d'allumage a lieu dans la zone préchauffée infiniment petite devant le reste de la composition et qu'il n'y a pas de sources de chaleur à l'exception de la réaction chimique (qui est plus longue que le délai d'allumage). De plus, elle suppose l'absence de déplacement de matière, que la cinétique de la réaction est d'ordre zéro et s'allume à un faible avancement chimique, et que les propriétés physiques et chimiques du matériau sont constantes.

Cette théorie calcule le critère d'allumage, le temps d'allumage et la chaleur donnée par la source avant l'allumage. Son objectif est de déterminer et de calculer la température d'allumage de référence T_{all} . L'expression de cette température varie selon les cas étudiés. Deux modèles sont proposés : l'allumage à température de surface constante T_s et par flux de chaleur adimensionné constant σ . Plusieurs méthodes sont décrites pour décrire l'allumage selon ces deux modèles.

Pour étudier la dynamique de l'allumage, la température de surface est représentée par une série de puissances. Une « courbe universelle » reliant entre elles les grandeurs caractéristiques de la combustion (temps d'allumage, énergie nécessaire à l'allumage et critère d'allumage) est tracée dans le cas du régime général de combustion dynamique. Après

analyse des équations dynamiques de l'allumage, les auteurs concluent que l'influence des paramètres cinétiques et thermophysiques sur le temps d'allumage diminuent quand le flux de chaleur provoquant l'allumage augmente rapidement pendant l'allumage. Ils en déduisent que les méthodes d'approximations sont précises pour une variation du flux thermique constante mais beaucoup moins pour une température de surface constante. Ils concluent aussi que pour déterminer de manière précise l'énergie d'activation il est préférable d'avoir un flux thermique qui décroît avec le temps. Plusieurs résultats expérimentaux viennent confirmer la théorie : l'allumage par contact avec un bloc métallique chaud, avec un flux radiatif ou de gaz chaud et avec un filament métallique chaud sont présentés.

La combustion solide a été étudiée en simulation dans le cadre de la combustion des thermites et des composés intermétalliques. Dans ces cas précis, il arrive que la combustion se fasse sans l'intervention de gaz. Seuls le transfert thermique, les réactions chimiques et parfois la diffusion de matière sont alors pris en compte dans la modélisation.

1.4.b. Théorie de la cinétique chimique d'une réaction de combustion

La cinétique chimique d'une réaction de combustion permet de modéliser ses conditions d'allumage et sa vitesse de réaction, et donc la dynamique de la progression du front de flamme et du dégagement de chaleur. La loi d'Arrhenius décrit cette cinétique pour les réactions influencées par la température :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.20)$$

Où k est la constante cinétique, A le facteur pré-exponentielle d'Arrhenius qui est une constante propre à chaque réaction, E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Šesták et Berggren [65] proposent une loi plus détaillée pour décrire la cinétique des réactions ayant lieu à l'état solide :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \alpha^m (1 - \alpha)^n (-\ln(1 - \alpha))^p A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.21)$$

Où α est l'avancement de la réaction et m , n et p sont des constantes cinétiques propres à chaque réaction.

Cette loi prend différentes formes selon les mécanismes mis en jeu : les exposants m , n et p peuvent être nuls pour certains types de réactions.

L'utilisation de ce type de loi dite « logistique » a été critiquée pour son raisonnement purement mathématique et son absence de sens physique clair par Burnham [66]. Néanmoins son usage est défendu par Šesták [67], qui a mis au point une loi de ce type [65]. Il reconnaît que certains points de cette méthode mériteraient d'être étudiés plus en détail comme l'effet de la proximité de l'état d'équilibre sur la cinétique d'une réaction. Mais il défend l'utilisation de sa méthode en citant le nombre important de publications l'utilisant avec succès.

Alkan et al. [68] utilisent la formule de Šesták-Berggren (équation 1.21) pour modéliser la réaction de combustion entre le fer (entre 82 % à 88 % en masse) et le perchlorate de potassium (entre 12 % à 18 % en masse). Ils obtiennent les paramètres cinétiques m , n , A et E_a avec une méthode isoconversionnelle et la méthode de Malek [69]. Étant donné la nature de la réaction, le paramètre p est nul d'après la théorie de Šesták-Berggren [65]. Le module d'optimisation du logiciel de simulation éléments finis COMSOL Multiphysics est utilisé pour recalculer ces paramètres cinétiques de manière à correspondre aux mesures d'analyse thermique DTA (Tableau 1.2) :

Kinetic Parameters obtained by Isoconversional Method and Malek's Procedure					Optimization ➡	Non-linear regression with COMSOL Multiphysics				
Kinetic Parameters	Heat Pellet Weight Compositions (w:w)					Kinetic Parameters	Heat Pellet Weight Compositions (w:w)			
	82/18	84/16	86/14	88/12			82/18	84/16	86/14	88/12
n (S-B parameter)	0.657	0.7219	0.947	0.116		n (S-B parameter)	0.636	0.755	0.694	0.644
m (S-B parameter)	0.757	0.804	0.693	0.106		m (S-B parameter)	0.441	0.373	0.321	0.229
E _a (kJ/mol)	190	192	220	193		E _a (kJ/mol)	215	217	223	228
ln(A)	30.0	30.1	32.8	30.8		ln(A)	29.01	29.16	30	29.77

Tableau 1.2 : Paramètres cinétiques obtenus pour plusieurs mélanges Fe/KClO₄ avant et après optimisation par calcul éléments finis [68]

Nous utiliserons les propriétés du tableau de droite pour notre modélisation comme l'ont fait Koyuncu et al. [5]. Une étude paramétrique permettra d'optimiser ces paramètres pour les adapter au mieux à notre cas.

1.4.c. Simulation numérique de la combustion solide

La simulation de la combustion est complexe et numériquement couteuse du fait des couplages mis en jeu entre la chimie et le transfert thermique, voire la diffusion de matière et la mécanique des fluides. La combustion qui nous intéresse est modélisée par une réaction globale avec des réactifs et des produits solides, sans réaction intermédiaire. On se contentera donc de simuler le transfert thermique et la cinétique de la réaction et leur couplage.

Moallemi et al. [70] proposent un modèle mathématique et la simulation numérique 2D associée. Ce modèle est basé sur les équations de conservation de la masse, des espèces, de l'énergie et de la quantité de mouvement. Il prend en compte le chauffage et l'allumage du solide, la réaction chimique de combustion, la conduction dans le solide, la radiation vers l'extérieur et la convection naturelle et forcée des gaz de combustion. Les phases condensée et fluide des matériaux poreux sont considérées homogènes et isotropes, et les pores sont saturés en fluide. Les solides sont considérés indéformables et incompressibles : seul le changement de volume dû au changement de phase et à la réaction chimique est pris en compte. Ce modèle est testé sur la combustion du charbon de bois avec différentes quantités

d'oxygène disponible (fraction massique entre 10 % et 73 %). Une réaction chimique à une seule étape est considérée :



La vitesse de combustion et la forme du front de combustion en fonction de la fraction d'oxygène calculée par le modèle numérique sont cohérentes avec les mesures effectuées.

Ce mode de combustion smoldering, bien qu'il décrive un comportement du front de flamme similaire à celui observé dans les compositions qui nous intéressent, n'est pas adapté à notre modélisation car il est basé sur la mécanique des fluides et que notre système n'en contient pas. On retrouve des simulations de combustions solides en l'absence totale de gaz dans la littérature. Boddington et al. [71] proposent un modèle utilisant l'équation de la chaleur classique en ajoutant un terme représentant les pertes vers l'extérieur du système, un terme représentant la chaleur produite par la combustion, et une équation de cinétique chimique de type Arrhenius. Ce modèle ignore le transfert de matière : il n'est applicable qu'à la combustion sans gaz. Les équations sont adimensionnées et le maillage est recalculé régulièrement pour suivre le front de combustion. La vitesse de combustion est calculée en prenant en compte la vitesse du point dégageant le plus de chaleur. Cette vitesse dépend principalement de la chaleur de réaction et du facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius. Des oscillations sont observées sur le front de combustion pour des énergies d'activation supérieures à 100 kJ/mol. Les auteurs donnent une incertitude d'environ 30 %, principalement due à l'erreur des paramètres cinétiques utilisés. Dans un second article, Boddington et al. [72] présentent une version plus complète de ce modèle qui ajoute un terme de diffusion prépondérant à haute température. Le modèle est validé expérimentalement en évaluant l'élévation de température dans un milieu voisin de la composition pyrotechnique par pyrométrie. Ce modèle permet de prévoir l'extinction de la composition en fonction de la nature et de l'épaisseur du milieu voisin. Comme pour le premier modèle, les auteurs soulignent que la précision du modèle dépend fortement de la connaissance de la cinétique de réaction.

Loyd et al. [73] présentent un modèle similaire en éléments finis appliqué à la combustion dans un boîtier métallique d'une composition à faible vitesse de combustion, environ 2 mm/s. Le modèle prend en compte les pertes convectives et radiatives du système. Il est validé expérimentalement. Les études paramétriques menées concluent à une influence prédominante de la conductivité thermique et de la capacité calorifique. Il y a aussi une influence plus faible de la chaleur de combustion, de la chaleur latente de changement de phase et de la température initiale.

Plus récemment, Montgomery et al. [74] se sont intéressés aux modèles prédictifs visant à modéliser la combustion de deux compositions pyrotechniques retard, la plus rapide composée d'un mélange Si+Pb₃O₄ et la plus lente composée d'un mélange Mn+Sb₂O₃. La vitesse de combustion de ces compositions est mesurée selon trois méthodes différentes : avec une caméra infrarouge, avec un capteur de pression placé en fin d'échantillon et avec des thermocouples de type S (platine rhodié pouvant mesurer jusqu'à 1700°C). Chacune de ces méthodes utilisent le capteur pour déterminer les temps de passages du front de

combustion à différents endroits et ainsi déduire sa vitesse. La dernière méthode s'est avérée être la moins précise des trois à cause de son temps de réponse important. Ces mesures servent à calibrer les simulations éléments finis 2D réalisées avec le logiciel COMSOL. Ce modèle conclut à la forte dépendance de la vitesse de combustion à l'enthalpie de combustion et à une dépendance moins importante mais significative à la conductivité thermique, la capacité calorifique et la masse volumique. Une valeur trop importante de l'une de ces deux dernières propriétés provoque une extinction de la combustion. L'augmentation de l'ordre de réaction ralentit l'augmentation de température à l'initiation de la réaction, contrairement à l'augmentation de l'énergie d'activation.

Le problème de la diffusion de matière solide est peu abordé car le phénomène est peu connu. Brotman et al. [75] proposent une modélisation 1D de la combustion solide de compositions pyrotechniques sous forme de poudres comprimées. Il modélise une combustion entre deux réactifs solides où la diffusion de l'oxygène se produit dans le front de combustion pour permettre la réaction d'oxydation qui libère l'énergie de la combustion. C'est un modèle mésoscopique à l'échelle des grains : oxydant et réducteur sont décrit séparément par des sphères en contact par paire (voir la Figure 1.11). Une fois la réaction initiée, la cinétique de réaction est pilotée par la diffusion de l'oxygène sous forme condensée et la dimension des grains. La transformation des réactifs en produits se font progressivement. Le transfert thermique est géré macroscopiquement par l'équation de la chaleur qui tient compte de la conduction dans le matériau, la chaleur de combustion, les chaleurs latentes de changements de phases et les pertes convectives et radiatives vers l'extérieur.

Ce modèle est appliqué à plusieurs thermites composées des réducteurs Al, B et Zr et des oxydants CuO, Fe₂O₃, WO₃ et Pb₃O₄, soit 12 compositions en tout. Chacune est associée à une température d'allumage et à une température de disruption où le changement de phase d'un composant empêche la réaction de se poursuivre. Cette température de disruption est un paramètre d'arrêt de la réaction qui permet de mieux rendre compte de la réalité physique de la combustion qu'une simple équation de cinétique. Elle correspond à la plus faible température de vaporisation des différents matériaux présents dans les thermites étudiées. Au-delà de cette température, les auteurs considèrent que le système commence à se disperser et que la réaction n'a plus lieu. Cela permet d'éviter un emballement excessif de la cinétique chimique avec l'élévation de température qui peut apparaître quand la production de chaleur augmente avec la température.

Un modèle similaire avait déjà été publié par Lahiner et al. [76] et présentait la modélisation d'une composition Al/CuO multicouches faite de feuillets intercalés. Ce modèle repose sur les mêmes principes que le modèle précédent mais fonctionne globalement en 2D (voir la Figure 1.12) : la diffusion de l'oxygène se fait en 1D selon l'axe z et la propagation du front de réaction et le transfert thermique selon l'axe x. Seul ce deuxième modèle est validé expérimentalement : les simulations surestiment légèrement la vitesse de combustion par rapport à l'expérience, ce que les auteurs expliquent par une incertitude sur les propriétés matériaux et une simplification des mécanismes de réaction.

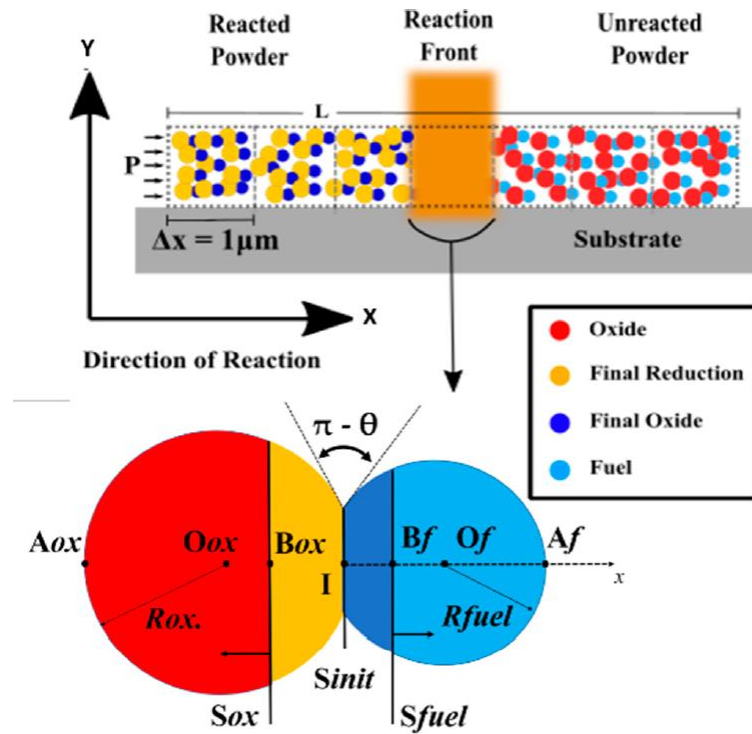


Figure 1.11 : Modélisation des grains d'oxydants et de réducteurs [75]

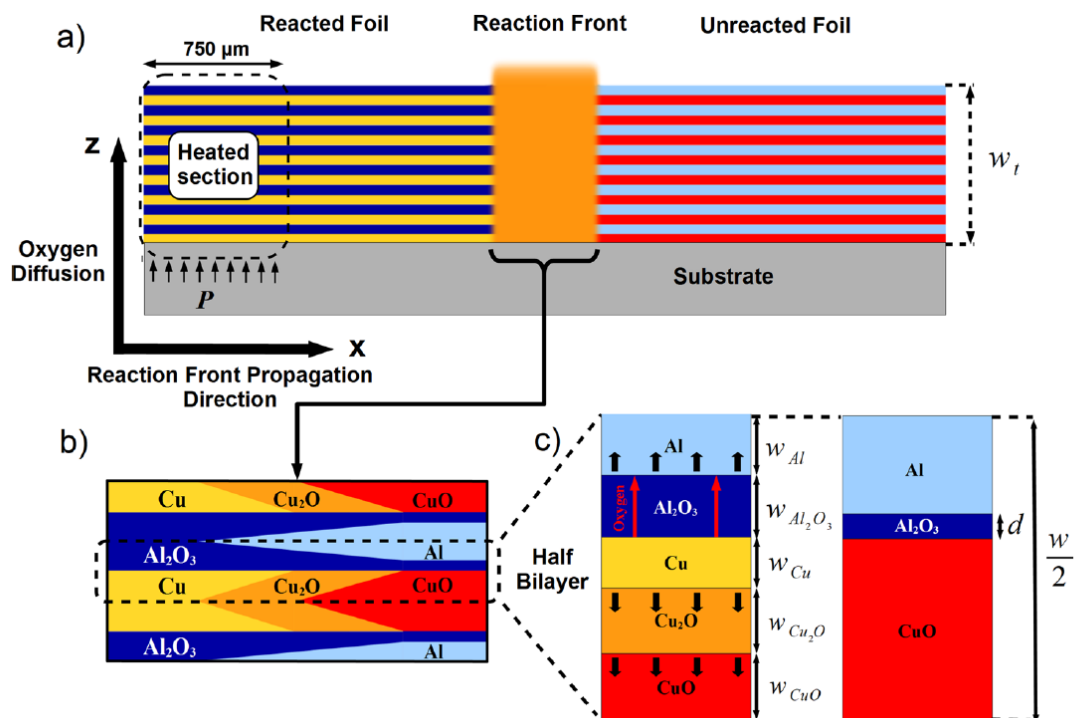


Figure 1.12 : Modélisation de la composition Al/CuO multicouches avec représentation de la propagation du front de réaction et de l'oxygène (a), détail de la zone de réaction (b) et de l'interaction entre les couches (c) [76]

Un autre aspect important pour simuler ces modèles de combustion est la question du maillage. La simulation de la combustion par éléments finis est couteuse en temps de calcul. Cela vient du pas de temps, qui est de l'ordre de la microseconde voire de la nanoseconde à cause de la rapidité du phénomène, et du maillage qui doit être suffisamment fin pour décrire avec précision le front de combustion. Pour résoudre ce dernier problème, un maillage auto-adaptatif prévu pour remailler à intervalle régulier est parfois utilisé. Cela permet de ne mailler finement qu'à l'endroit du front de combustion, là où cela est nécessaire. Degreve et al. [77] utilise cette méthode dans leur modèle 2D de combustion solide Ti+C. Cette solution permet d'envisager la résolution numérique de modèles qui seraient trop couteux en temps de calcul autrement. Le maillage, représenté Figure 1.13, suit la progression du front avec précision et permet de résoudre les régions à forts gradient. Ce genre de maillage est particulièrement adapté à la combustion, car la zone de forts gradients est mobile et très localisée. Cette méthode n'est pas utilisée pour la modélisation finalement retenue dans cette thèse : cependant elle l'a été dans certaines itérations du modèle et présente un intérêt certain, mais sa mise en place est compliquée. Le maillage auto-adaptatif sera indispensable pour envisager un modèle global simulant la chimie de la combustion en 3D couplée avec un fonctionnement complet de pile thermique.

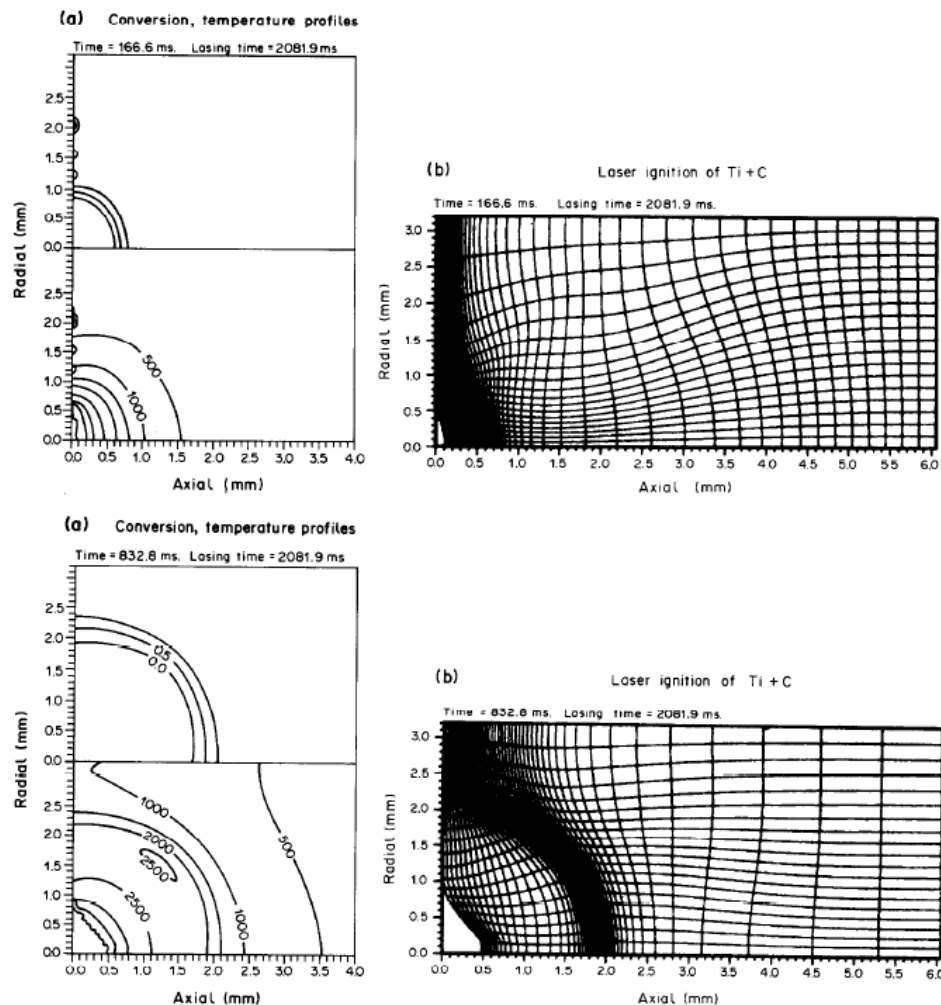
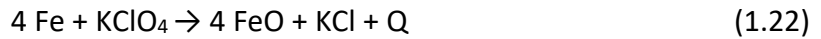


Figure 1.13 : Maillage auto-adaptatif 2D appliqué à la combustion solide Ti+C [77]

1.4.d Simulation de la combustion d'une composition fer – perchlorate de potassium

Bien que cette composition soit la plus utilisée dans les piles thermiques [78], les articles étudiant en détail la combustion de la composition fer-perchlorate de potassium sont rares. Pour modéliser l'activation d'une pile thermique, Piekos et al. [14] se contentent de remplacer la combustion par l'avancée d'un front de chaleur, sans s'occuper de la cinétique chimique. Radenac [79] a modélisé la combustion du fer/perchlorate et en a mesuré les paramètres cinétiques à des proportions éloignées de celles qui nous intéressent. Les compositions utilisées dans les piles thermiques sont riches en fer (entre 80 et 88 % en masse), alors que celles étudiés par Radenac contiennent entre 47 et 68 % de fer en masse. Elles sont plus proches de la stœchiométrie, qui est atteinte pour 61,7 % de fer et 38,3 % de perchlorate de potassium en masse, et ont donc des propriétés significativement différentes. Il fournit néanmoins une caractérisation physico-chimique approfondie et propose une modélisation de l'allumage laser (prolongée par Opdebeck [80]) des compositions fer/perchlorate de potassium et d'autres compositions similaires. Ce modèle ne s'occupe pas de la combustion et traite seulement de l'allumage laser : il n'est donc pas exploitable dans notre cas.

Koyuncu et al. [5] présentent une modélisation de la combustion d'une composition chauffante utilisée en pile thermique composée de 84 % de fer et de 16 % de perchlorate de potassium. Ce modèle a pour but de prévoir et d'optimiser le temps d'activation d'une pile thermique. Les auteurs utilisent le logiciel de calcul éléments finis COMSOL pour simuler la combustion de la composition et le transfert thermique vers le reste de la cellule électrochimique. La réaction chimique de combustion utilisée est :



Où Q est le terme source de chaleur produit par la réaction, modélisée dans COMSOL sous forme d'une puissance de chauffe volumique par la formule :

$$Q = \rho * \frac{\partial \alpha}{\partial t} * \Delta H \quad (1.23)$$

Où ρ est la masse volumique de la composition chauffante, $\Delta H = -1242.6 \text{ J/g}$ est la chaleur de la réaction de combustion et $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction chimique. La cinétique de cette réaction est donnée par l'équation de Šesták-Berggren (équation 1.20) dont le détail des paramètres est donné par Alkan et al. (Tableau 1.2, [68]) et expliqué dans le paragraphe 1.4.b :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \alpha^m (1 - \alpha)^n A e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (1.24)$$

Pour le transfert thermique, l'équation de la conductivité thermique est utilisée sous la forme :

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q \quad (1.25)$$

Les contacts thermiques sont pris en compte, mais aucun détail sur la modélisation ou les valeurs utilisées n'est donné. L'équation de la conservation de la masse est utilisée sous la forme :

$$-r = kC_A = k * \alpha^m(1 - \alpha)^n C_{A0} \quad (1.26)$$

Où r est la vitesse de réaction, k la constante cinétique, C_A la concentration en réactif et C_{A0} la concentration initiale en réactif. Aucune précision n'est donnée sur les conditions initiales et les conditions aux limites, ni sur la façon dont la combustion des compositions est initiée. Une image du maillage est affichée mais ses caractéristiques ne sont pas détaillées. La taille des domaines et des mailles n'est pas donnée, l'ordre des mailles et les caractéristiques du solveur non plus. Des propriétés matériaux sont proposées par les auteurs. Elles proviennent de recalages numériques, et leurs valeurs sont étonnantes, notamment celles de la conductivité de la composition chauffante qui sont très éloignées des mesures effectuées sur les composés similaires qui seront présentées dans la suite de cette thèse.

Une validation expérimentale est présentée. Une pile thermique standard est assemblée en salle sèche et instrumentée avec 12 thermocouples. Les courbes de températures présentées ne montrent que des valeurs de l'ordre de la température de fonctionnement, aucune validation de la combustion n'est présentée.

Finalement, ce modèle est la seule description complète présente dans la littérature de la combustion de la composition fer/perchlorate de potassium comprenant le transfert thermique, la cinétique chimique et leur couplage. Cette description est succincte : on se propose ici de partir de cette base pour réaliser une modélisation de notre composition et de la présenter plus en détail. Une validation complète sera réalisée et exposée dans cette thèse.

Chapitre 2

Caractérisation de la conductivité thermique de matériaux hétérogènes : nouvelle méthode et applications aux matériaux de pile thermique

2.1. Introduction

La connaissance des propriétés thermiques des matériaux composant une pile thermique est nécessaire pour simuler le transfert thermique et la combustion qui ont lieu pendant l'activation. La conductivité thermique est pour l'instant mal connue, notamment à cause de la difficulté à la mesurer sous une atmosphère contrôlée similaire à celle d'une pile thermique scellée sous argon. Les piles thermiques sont stockées et fonctionnent toujours sous argon pour éviter leur dégradation au cours du temps.

L'objectif de cette caractérisation expérimentale est de mettre au point une technique permettant de mesurer la conductivité thermique sous atmosphère contrôlée et en fonction de la température des matériaux utilisés dans la fabrication des piles thermiques au sein d'ASB. Ce sont des matériaux compliqués à caractériser car ils sont hétérogènes, poreux et anisotropes. L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 1 a passé en revue différentes techniques existantes. Nous avons conclu dans ce chapitre qu'il serait utile de développer une caractérisation spécifique à nos matériaux. Nous présentons ici la mise au point d'une nouvelle méthode utilisant les moyens disponibles à ASB pour obtenir la conductivité thermique des composants dans les conditions d'atmosphère et de température adéquates.

Cette méthode consiste à appliquer une excitation sinusoïdale de température sur une face de l'échantillon tenu entre deux disques de cuivre pour ensuite mesurer le déphasage de ce signal sur l'autre face de l'échantillon. En parallèle à l'expérience, le système est simulé avec le logiciel de calcul éléments finis COMSOL pour permettre l'interprétation des résultats. Cette mesure dépend de la conductivité thermique de l'échantillon : moins il est conducteur, plus le déphasage entre les deux points de mesure sera important. Elle dépend aussi de la résistance de contact entre l'échantillon et les disques en cuivre qui l'entourent : plus elle est importante, plus le déphasage sera grand. Le choix de la sinusoïde permet d'avoir un signal régulier oscillant autour de la température de mesure, ce qui permet de faire plusieurs mesures à la suite sans trop s'en éloigner. Cela permet aussi d'obtenir des déphasages faciles à comparer entre eux comme données de sortie. Ces mesures sont reliées à une valeur de

conductivité thermique à l'aide des résultats de simulations COMSOL par l'intermédiaire d'abaques.

Dans un premier temps, cette nouvelle méthode sera validée sur un matériau de référence pour la conductivité thermique : le verre BK7, que l'on mesurera entre 373 K et 673 K. Puis nous passerons aux mesures des composants hétérogènes de pile thermique.

Dans ce chapitre, les résultats des mesures de la conductivité thermique de deux cathodes, deux compositions chauffantes, une anode et un électrolyte seront présentés. À terme, tous les matériaux poreux utilisés pour la fabrication de piles thermiques pourront être caractérisés. Ces mesures fourniront les données nécessaires à la simulation du transfert thermique présentée dans le Chapitre 3 et à la simulation de la combustion présentée dans le Chapitre 4. Nous caractériserons les composants hétérogènes de chaque type (une cathode, une anode, un électrolyte et une composition chauffante) permettant de fabriquer le prototype de type « clampstack ouvert », c'est-à-dire un véhicule de test qui sera utilisé dans le Chapitre 5. Cette caractérisation sera faite entre 423 K et 573 K et à 823 K.

2.2. Protocole expérimental

2.2.a. Description du montage expérimental

Pour mener cette expérience, on dispose l'échantillon à caractériser dans un empilement. L'échantillon est encadré par deux disques de cuivre de 3 mm d'épaisseur appelés « sondes ». Chaque disque est percé d'un trou borgne de 0,6 mm de diamètre à égale distance de chaque face sur une longueur égale au rayon du disque. Ces trous servent à placer les thermocouples mesurant la température des deux côtés de l'échantillon en étant dans l'axe central du montage. Les thermocouples sont reliés à une centrale d'acquisition Testo 176T4 qui enregistre les températures mesurées pendant l'expérience. Un feuillet de graphite de faible épaisseur (représenté en noir Figure 2.1) est placé entre l'échantillon et les sondes pour éviter le dépôt de l'échantillon sur le cuivre ou la création d'une couche de réaction sur l'échantillon (deux phénomènes observés lors des premiers essais). Un disque d'isolant microporeux de 4 mm d'épaisseur est placé entre le plateau inférieur maintenu à température constante et la sonde pour éviter que les deux restent à l'équilibre thermique. Tous les disques ont un diamètre de 45 mm, sauf les feuillets de graphite dont le diamètre de 50 mm permet d'éviter tout contact entre l'échantillon et le reste de l'empilement. Ces contacts provoquent une réaction chimique entre l'échantillon et le cuivre, ce qui peut provoquer un changement de composition de l'échantillon dans cette zone de contact ou une forte dégradation du cuivre.

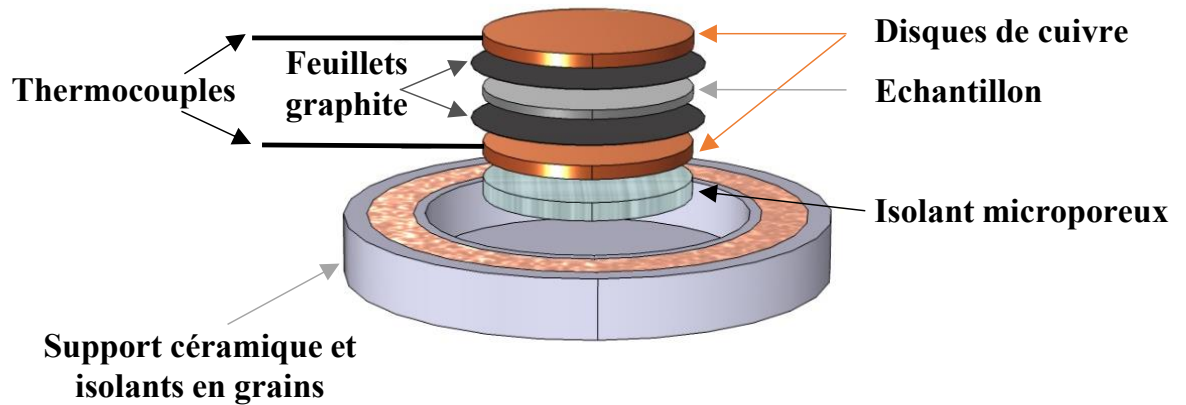


Figure 2.1 : Schéma du montage expérimental de caractérisation

L'empilement décrit précédemment est posé au centre d'un support céramique permettant de maintenir l'empilement en position. Un isolant granulaire remplit la couronne en périphérie (voir le schéma Figure 2.1) : il permet d'isoler thermiquement le système de l'extérieur. L'ensemble est ensuite placé entre les deux plateaux chauffants dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (température du point de rosée inférieure à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) sous argon. L'empilement est soumis à un effort de 478 N ($\sim 301\text{ kPa}$) appliqué par une balance romaine (Figure 2.2), ce qui permet de maintenir l'empilement en position et de minimiser la résistance thermique de contact.

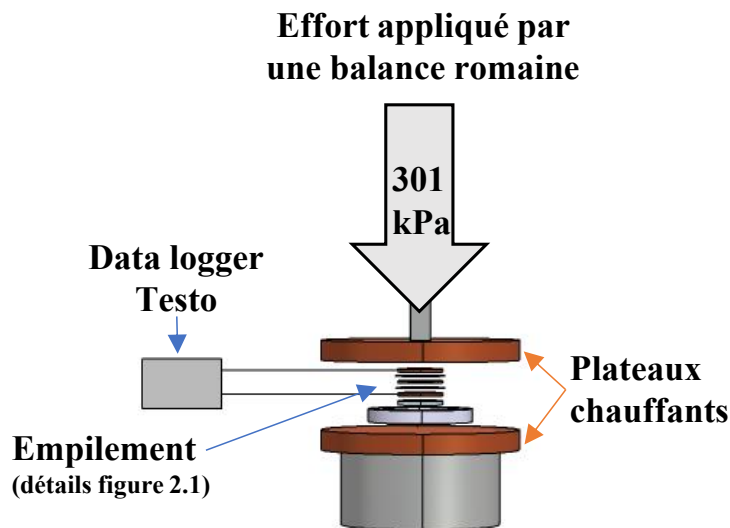


Figure 2.2 : Schéma du dispositif expérimental complet

Le plateau inférieur est maintenu à une température constante T_0 pendant toute la durée de l'expérience. Le plateau du haut reçoit une consigne de température oscillant autour de la température constante T_0 selon une sinusoïde T_s :

$$T_s = T_0 + A_s * \sin(2 * \pi * t / \tau) \quad (2.1)$$

Où A_s est l'amplitude de la sinusoïde fixée à 5 °C et τ est la période de la sinusoïde fixée à 1200 s. Ces paramètres permettent d'obtenir un signal sinusoïdal bien défini. L'amplitude a été fixée à cette valeur pour éviter de s'éloigner trop de la température de mesure. Une période plus faible déformerait le signal car le refroidissement passif des plateaux ne pourrait pas suivre la vitesse de refroidissement dans la phase décroissante de la sinusoïde. Le paramètre période a été ajusté par une étude paramétrique. On le voit Figure 2.3, où la sinusoïde de droite ($\tau = 1200$ s) est mieux définie que celle de gauche ($\tau = 600$ s). La régression sinusoïdale de la consigne ayant une période de 600 s possède un R^2 de 0,983 alors que celle ayant une période de 1200 s possède un R^2 de 0,998. Ces mesures ont été effectuées avec $T_0 = 150$ °C et $A_s = 5$ °C.

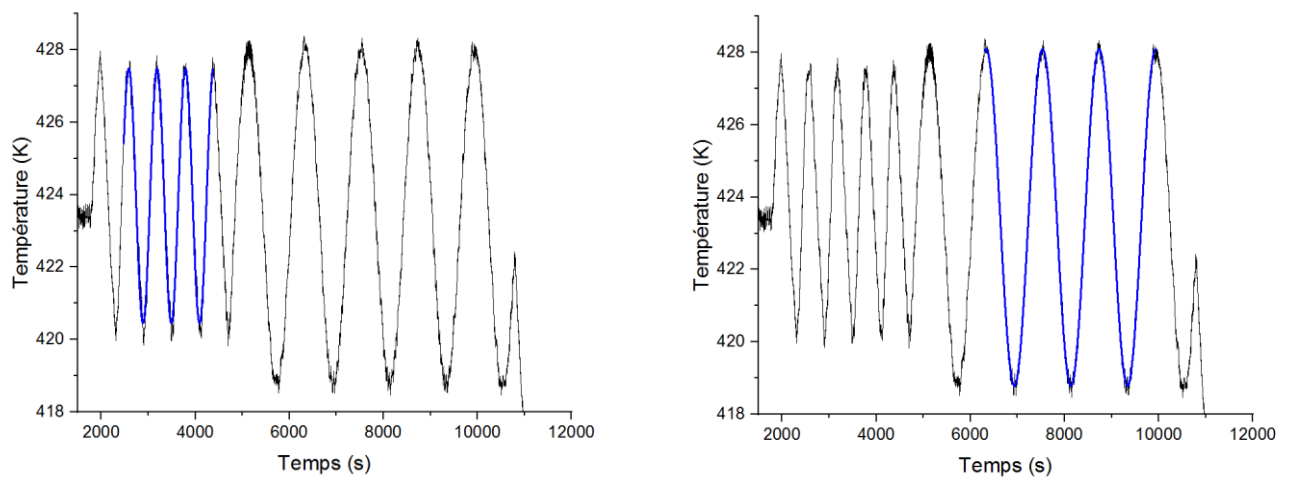


Figure 2.3 : Comparaison de consignes de températures sinusoïdales de période 600 s (à gauche) et 1200 s (à droite). La régression sinusoïdale est indiquée en bleu

2.2.b. Déroulement d'une expérience

Les consignes de température détaillées dans l'équation 2.1. de la Partie 2.a. sont maintenues pendant douze périodes. Pendant ce temps, les thermocouples mesurent la température dans les sondes en cuivre entourant l'échantillon. Ils sont reliés à la centrale d'acquisition Testo qui enregistre les températures mesurées. Cela permet d'obtenir le déphasage provoqué par la résistance thermique de l'échantillon et des résistances de contacts. Le disque d'isolant microporeux isole la sonde en cuivre du plateau chauffant

maintenu à T_0 . Le rôle de l'isolant est d'introduire un retard de propagation entre le plateau chauffant inférieur et la sonde de cuivre qui soit significativement supérieur au temps de transfert thermique à travers l'échantillon. Ceci afin que les variations de température mesurées par la sonde soient représentatives de la propagation à travers l'échantillon. Les signaux mesurés par les deux thermocouples sont ajustés par une fonction sinus, qui sont ensuite comparés pour obtenir le déphasage qui sera traité pour déterminer la conductivité thermique de l'échantillon. Cette expérience doit être effectuée avec deux échantillons d'épaisseurs différentes avant de pouvoir passer au traitement des résultats.

Pour maximiser l'influence de la conductivité thermique et ainsi la mesurer avec plus de précision, nous maximiserons les épaisseurs. Pour les matériaux hétérogènes de pile thermique, nous avons choisi les épaisseurs de 1 mm et 2 mm. Pour la validation sur le verre BK7, nous utiliserons des épaisseurs de 2 mm et 4 mm.

2.2.c. Traitement des résultats

Les courbes de températures expérimentales sont traitées par un programme qui extrait le déphasage des deux signaux. Ces valeurs sont ensuite associées à un couple conductivité thermique/résistance de contact ($\lambda/R_{\text{contact}}$) à l'aide du logiciel de simulation COMSOL. Une étude paramétrique simulant l'expérience a été faite sur COMSOL. On applique à la limite correspondant au plateau supérieur la condition de température $T_s = T_0 + A \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot t / \tau)$ et à l'autre limite une condition de température fixée à T_0 . Le modèle est simulé en 1D (voir Figure 2.4) et représente le montage expérimental entre les deux plateaux chauffants plus une partie des plateaux entre la source de chaleur et le montage. Tout le système est initialement à la température T_0 . La condition de résistance de contact est mise de chaque côté de l'échantillon (représentée en vert). Les plateaux chauffants et les sondes sont en cuivre. La dépendance en température de la conductivité thermique, de la capacité calorifique et de la masse volumique sont modélisées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \lambda(T) = & 423.7411 - 0.3133575 \cdot T + 0.001013916 \cdot T^2 - 1.570451 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \\ & + 1.0622 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 2.64198 \cdot 10^{-13} \cdot T^5 \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} Cp(T) = & 342.764 + 0.1338348 \cdot T + 5.535252 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.971221 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 \\ & + 1.140747 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\rho(T) = 9062.242 - 0.3913962 \cdot T - 8.947644 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (2.4)$$

Les propriétés de l'isolant microporeux sont confidentielles.

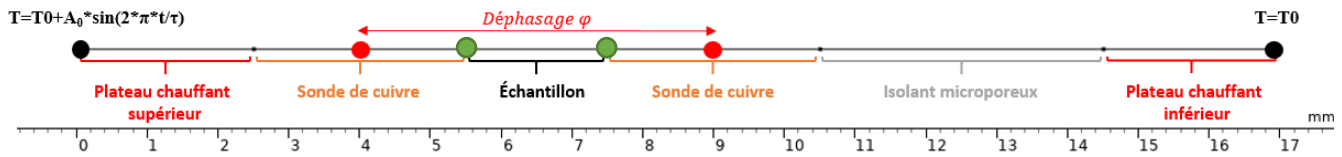


Figure 2.4 : Modélisation 1D du dispositif expérimental

La simulation est effectuée pour différents couples (conductivité thermique de l'échantillon et résistance de contact aux bords de l'échantillon) pour chaque matériau à chaque température et à chaque épaisseur : la masse volumique et la capacité calorifique sont des paramètres de l'équation résolue par la simulation, elle doit donc être refaite à chaque fois que ces paramètres changent. Les conductivités thermiques simulées vont de 0,4 à 11 W/(m.K) et les résistances vont de $5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-7}$ m².K/W.

Deux épaisseurs sont testées pour chaque matériau à chaque température pour découpler l'influence du contact et de la conductivité de l'échantillon sur le déphasage. Le déphasage ϕ entre les signaux de températures mesurés à l'endroit des thermocouples (représentés en rouge sur la Figure 2.4 au centre de chaque sonde) pour chacun des couples conductivité/résistance est obtenu après avoir traité les signaux de température relevés dans les simulations COMSOL. Cela permet de tracer des abaques reliant le couple $\lambda/R_{\text{contact}}$ au déphasage (exemple d'une cathode à base de FeS₂, Figure 2.5 et Figure 2.6) qui permettent d'obtenir la valeur de la conductivité de l'échantillon et de la résistance de contact en recoupant les données des expériences menées pour plusieurs épaisseurs d'échantillon.

Ces simulations et les expériences sont réalisées pour deux épaisseurs d'échantillon. Nous obtenons une courbe par épaisseur : ces deux courbes se croisent en un seul point, ce qui nous permet de trouver le couple conductivité/résistance correspondant au matériau.

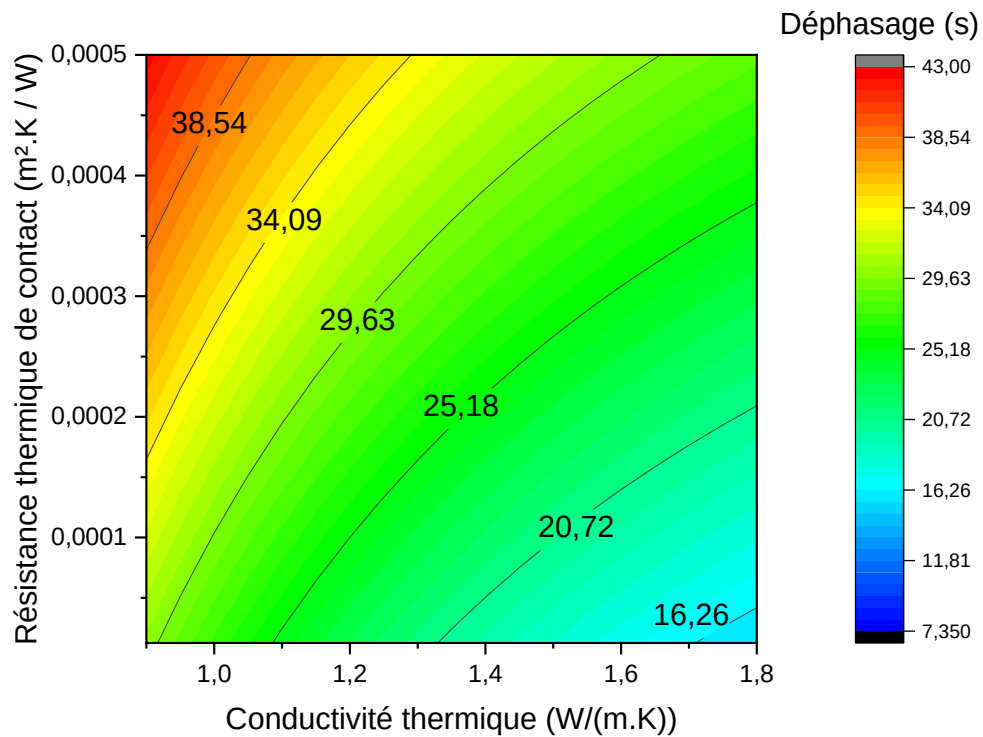


Figure 2.5 : Déphasage en fonction de la résistance de contact et de la conductivité de l'échantillon pour une épaisseur d'échantillon de 1 mm à 200 °C : exemple de la cathode à base de FeS₂

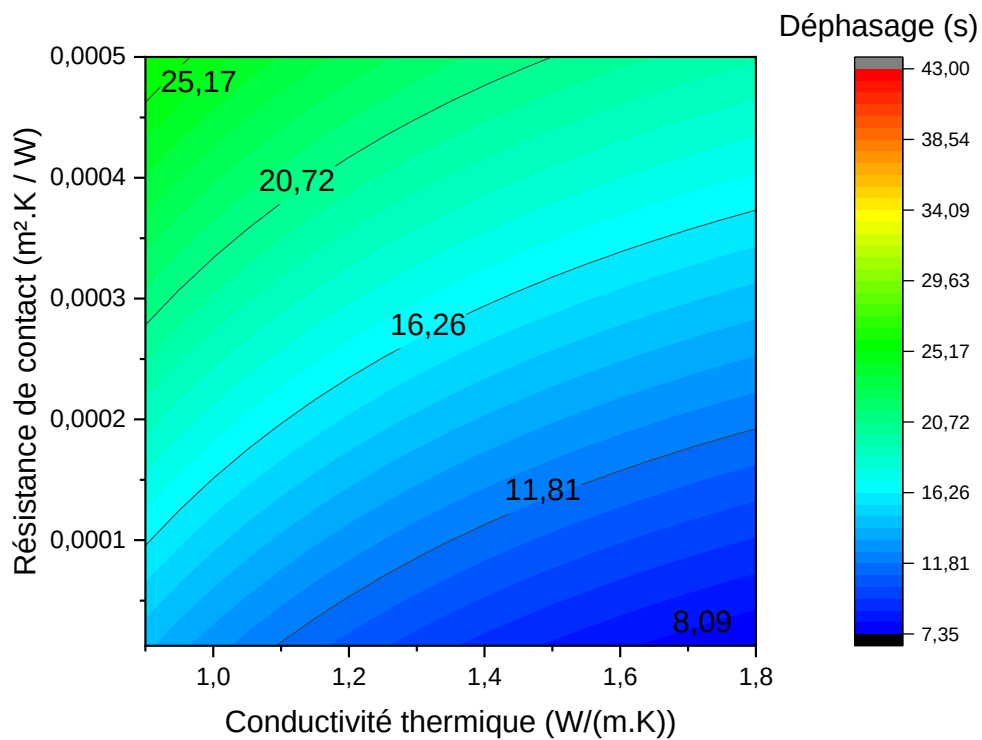


Figure 2.6 : Déphasage en fonction de la résistance de contact et de la conductivité de l'échantillon pour une épaisseur d'échantillon de 2 mm à 200 °C : exemple de la cathode à base de FeS₂

Chacune de ces expériences donne un déphasage différent par épaisseur pour le même matériau. La conductivité thermique d'un matériau ne dépend pas de son épaisseur, et on fait l'hypothèse que la résistance de contact ne change pas avec l'épaisseur à même température et matériau. Compte tenu de la faible épaisseur du graphite, son influence est intégrée dans la résistance de contact. Les deux valeurs de déphasage permettent d'obtenir deux courbes représentant les couples conductivité/résistance correspondants aux résultats de chacune des expériences. Le croisement de ces deux courbes donne la conductivité de l'échantillon et la résistance de contact entre l'échantillon et les sondes de cuivre dans le montage expérimental (Figure 2.7).

Pour chaque essai le premier déphasage mesuré est écarté car la première période est souvent différente des suivantes. C'est la médiane des 11 déphasages suivants qui est retenue comme valeur du déphasage à reporter dans l'abaque.

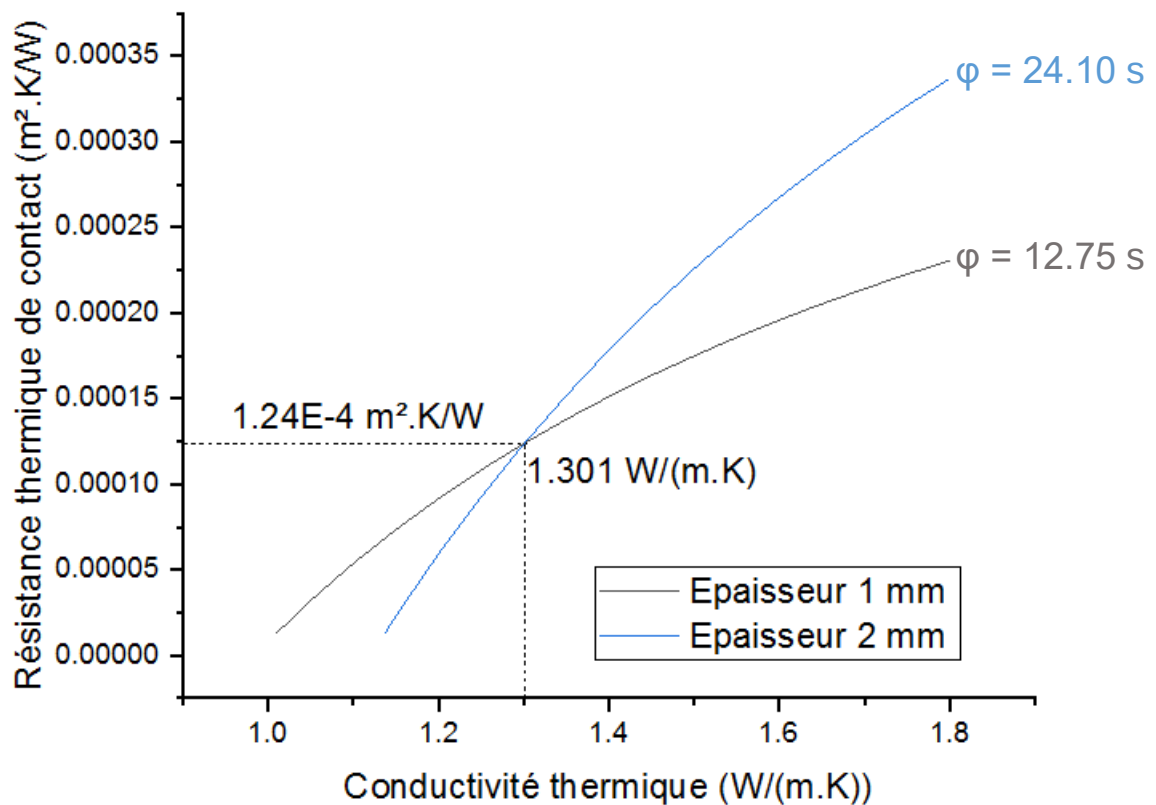


Figure 2.7 : Détermination du couple conductivité/résistance par croisement des résultats expérimentaux de deux épaisseurs d'échantillon de cathode à base de FeS_2

2.3. Validation expérimentale sur le verre homogène BK7

Les matériaux composant la cellule électrochimique d'une pile sont des matériaux complexes spécifiques à la pile thermique, et on ne possède pas de références bibliographiques concernant leur conductivité thermique. Il a donc été décidé de valider la méthode sur un matériau moins complexe à la conductivité connue. Le verre BK7 a été choisi car c'est un matériau homogène, isotrope et non poreux considéré comme une référence pour la mesure de la conductivité thermique par Antoniadis et al. [55]. Il a aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique de l'ordre de celle attendue pour les matériaux qui nous intéressent. Dans cet article agrégeant plusieurs études, différentes mesures de la conductivité thermique du BK7 à différentes températures et avec différentes méthodes sont compilées. Les auteurs proposent des valeurs de référence de conductivité thermique corrélées à partir des valeurs expérimentales données dans la littérature. Ces valeurs sont données avec un intervalle de confiance à 95 % de $\pm 4,3$ % entre 273 K et 773 K.

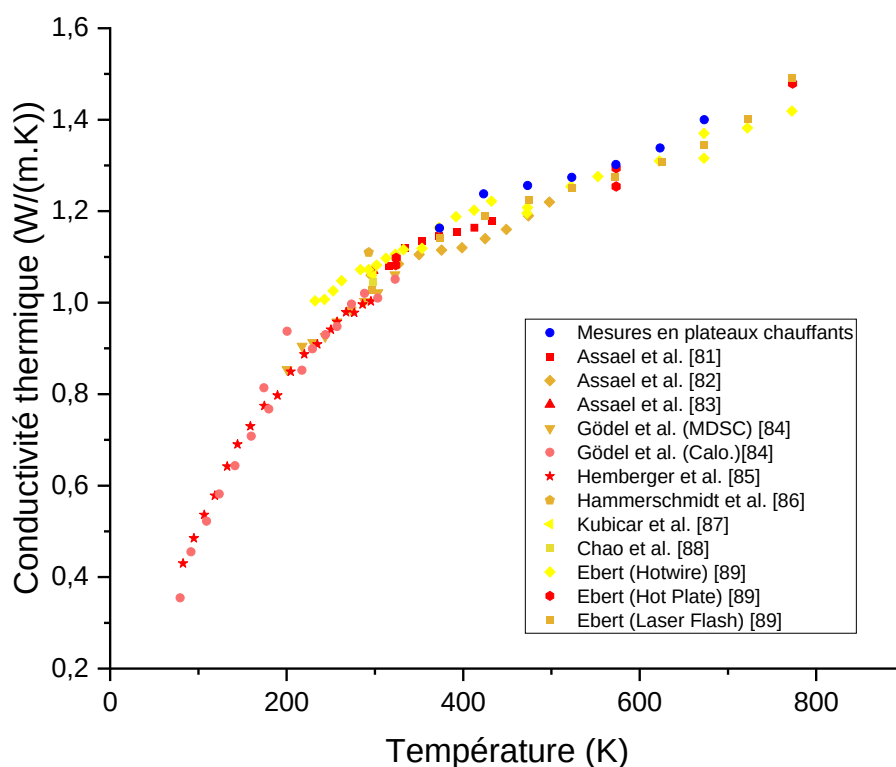


Figure 2.8 : Valeurs de références pour la conductivité thermique du BK7 rassemblées par Antoniadis [55] comparées à la moyenne des mesures de notre nouvelle technique

Des mesures ont été effectuées pour valider la méthode de caractérisation en plateaux chauffants. Des échantillons de 50 mm de diamètre et de 2 mm et 4 mm d'épaisseur ont été testés tous les 50 K entre 373 K et 673 K. Trois expériences par épaisseur et par température ont été effectuées. Les résultats de nos mesures sont superposés aux résultats compilés par Antoniadis pour obtenir ses valeurs de référence (Figure 2.8). Ce graphique montre une bonne adéquation entre les résultats de la littérature et ceux de notre méthode.

On observe que les valeurs de conductivités thermiques mesurées par notre méthodologie sont légèrement supérieures aux valeurs données par la littérature sur la Figure 2.8. Ce biais est présent à toutes les températures, on peut donc penser qu'il est inhérent à la méthode utilisée. Les conductivités mesurées sont toutes dans l'intervalle de fluctuation supérieur de la littérature à l'exception de la conductivité à 423 K (Figure 2.9), qui est légèrement supérieure à cet intervalle. La dispersion des mesures de la littérature correspond à l'intervalle de confiance à 2σ de toutes les mesures compilées.

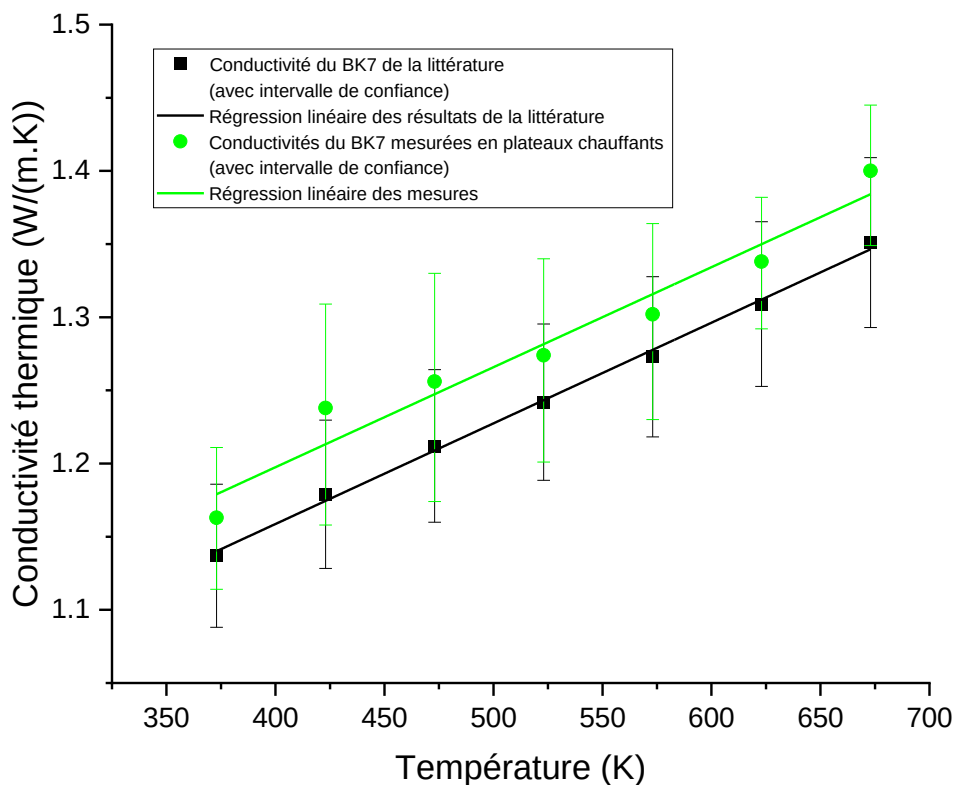


Figure 2.9 : Mesures en plateaux chauffants de la conductivité thermique du BK7 comparées aux données de la littérature

La dispersion de ces mesures est quantifiée par un intervalle de confiance à 2σ représenté par les barres d'erreur vertes Figure 2.9. Les conductivités qui délimitent cet

intervalle sont calculées avec les déphasages correspondant à la moyenne plus ou moins deux fois l'écart-type des déphasages mesurés. Ces valeurs sont éloignées de la moyenne des mesures de 3,5 % à 7,7 % selon les températures, avec une moyenne de 5,5%. Cette dispersion est supérieure à la dispersion de 4,3 % donné par Antoniadis, ce qui peut s'expliquer là aussi par un nombre de répétabilités de nos mesures plus faibles que celui des mesures tirées de la littérature, qui agrège les résultats de plusieurs publications (voir Figure 2.8).

L'écart entre les données venant de nos mesures et les données de référence proposées par Antoniadis varie entre 2,2 % à 623 K et 5 % à 423 K. La régression linéaire des conductivités thermiques par rapport à la température compilées dans la littérature par Antoniadis entre 373 K et 673 K possède une pente de $6,879 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$ et un coefficient R^2 de 0,997, et celle des mesures en plateaux chauffants dans la même gamme de températures possède une pente de $6,836 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$ et un coefficient R^2 de 0,954. La différence moyenne des valeurs de ces deux régressions est de 3.1 %. Les pentes sont très proches (0,6 % d'écart), et le R^2 plus faible des mesures en plateaux chauffants peut s'expliquer ici aussi par le plus faible nombre de répétitions. Ces résultats montrent la validité de la méthode et sa bonne répétabilité : l'écart aux valeurs de référence est acceptable, et il varie peu en fonction de la température.

2.4. Résultats pour les matériaux de pile thermique hétérogènes

Une fois la validité de la méthode établie, la conductivité thermique des différents types de matériaux hétérogènes utilisés en pile thermique a été mesurée. Ces mesures ont été effectuées sur deux compositions chauffantes, deux cathodes, une anode et un électrolyte. Cela permet de disposer de valeurs pour au moins un matériau de chaque type de manière à pouvoir réaliser un empilement complet et ainsi utiliser ces valeurs pour modéliser une pile thermique. Les deux cathodes permettent de comparer deux matériaux possédant des composants de bases similaires, tandis que les deux pastilles chauffantes permettent de comparer deux matériaux ayant les mêmes composants dans des proportions légèrement différentes. Deux mesures par épaisseur et par température ont été réalisées.

Les mesures effectuées avant et après le changement de phase des matériaux seront traités séparément. Cette transformation change les espèces présentes dans l'échantillon et nous oblige à le considérer comme un nouveau matériau. Les mesures faites entre 423 K et 573 K seront présentées dans le premier paragraphe, puis le second paragraphe détaillera les mesures réalisées à 823 K. Dans le cas de l'anode, de la cathode et de l'électrolyte, une partie du matériau change de phase entre 573 K et 823 K. Dans le cas de la composition chauffante, on effectuera les mesures à 823 K sur les produits de combustion.

2.4.a. Conductivités thermiques mesurées avant changement de phase

La conductivité thermique de la cathode à base de FeS_2 a été mesurée tous les 50 K entre 423 K et 573 K. Ce matériau a été caractérisé de manière plus détaillée que les autres : l'objectif est de montrer l'utilisation qui peut être faite de cette méthode pour caractériser la variation de la conductivité en fonction de la température et en tirer une loi d'évolution. Les autres matériaux étudiés disposent de moins de points de mesures à cause du manque de temps et de disponibilité des machines. Les résultats sont présentés Figure 2.9 avec des barres d'erreurs correspondant aux valeurs minimales et maximales de conductivités déduites des déphasages mesurés. Cette manière de représenter les barres d'erreurs sera reprise pour les autres matériaux pour la suite. La dispersion est de $\pm 4,8 \%$ en moyenne, ce qui est satisfaisant pour un matériau hétérogène. La régression linéaire des conductivités donne un coefficient R^2 de 0,995, ce qui valide, sur l'intervalle de température exploré, la dépendance linéaire de la conductivité thermique de la cathode à base de FeS_2 vis à vis de la température. Cette régression s'exprime par la fonction :

$$\lambda_{C_{\text{FeS}_2}}(T) = 0,00403 * T(K) - 0,60219 \quad (2.2)$$

Ces résultats sont cohérents avec les résultats de Koyuncu et al. [5] : ils donnent une conductivité thermique indépendante de la température de 0,97 W/(m.K) pour leur cathode à base de FeS_2 , ce qui correspond à la conductivité à 390 K donnée par la relation 2.2 pour notre cathode. Ces conductivités sont plus basses que celle du FeS_2 pur sous sa forme minérale appelée pyrite, qui a été mesurée entre 19,21 W/(m.K) [90] et 37,9 W/(m.K) [91] selon sa structure. Cette différence d'ordre de grandeur entre la pyrite et la cathode s'explique par la présence d'une quantité significative de matière autre que la pyrite FeS_2 et par sa nature poreuse.

La conductivité thermique de la cathode à base de CoS_2 a été mesurée à 423 K et 523 K. Les résultats sont présentés Figure 2.10 : les conductivités mesurées sont du même ordre que celle de la cathode FeS_2 mais on observe des différences notables. Les conductivités de la cathode CoS_2 sont légèrement plus élevées mais ont une dépendance plus faible à la température. L'extrapolation des résultats de mesures donne la fonction :

$$\lambda_{C_{\text{CoS}_2}}(T) = 0,00083 * T(K) + 1,21191 \quad (2.3)$$

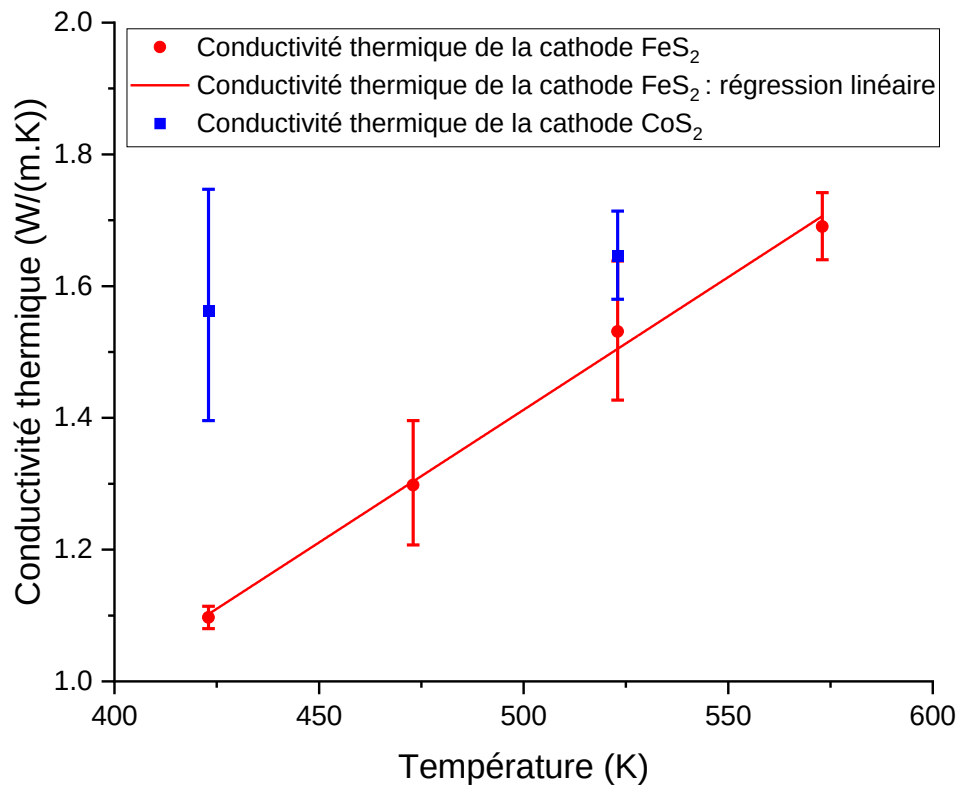


Figure 2.10 : Conductivités thermiques des deux cathodes : la moyenne des mesures est présentée avec les extrema mesurés

La conductivité de l'anode et celle de l'électrolyte ont été mesurées à 423 K et 523 K : les résultats sont présentés Figure 2.11. L'électrolyte sels fondus, qui est en majorité composée de sels fondus eutectique, est le moins conducteur des matériaux étudiés et le seul ayant une dépendance en température négative :

$$\lambda_E(T) = -0,00060 * T(K) + 0,99799 \quad (2.4)$$

Cette dépendance à la température est inhabituelle, mais des résultats comparables ont été observés par Turnbull [92] pour la conductivité thermique de l'eutectique de sels fondus « Hitec ». L'anode LiSi a la plus grande dépendance à la température parmi les matériaux caractérisés :

$$\lambda_{A_LiSi}(T) = 0,00929 * T(K) - 2,86123 \quad (2.5)$$

Swift [93] mesure des conductivités supérieures pour l'alliage LiSi qui est le composant principal de l'anode, mais il donne une dépendance en température négative. Cela ne contredit pas nécessairement les résultats de mesures en plateaux chauffants, parce que l'anode contient d'autres matériaux que l'alliage LiSi en quantité significative qui modifient sa conductivité thermique.

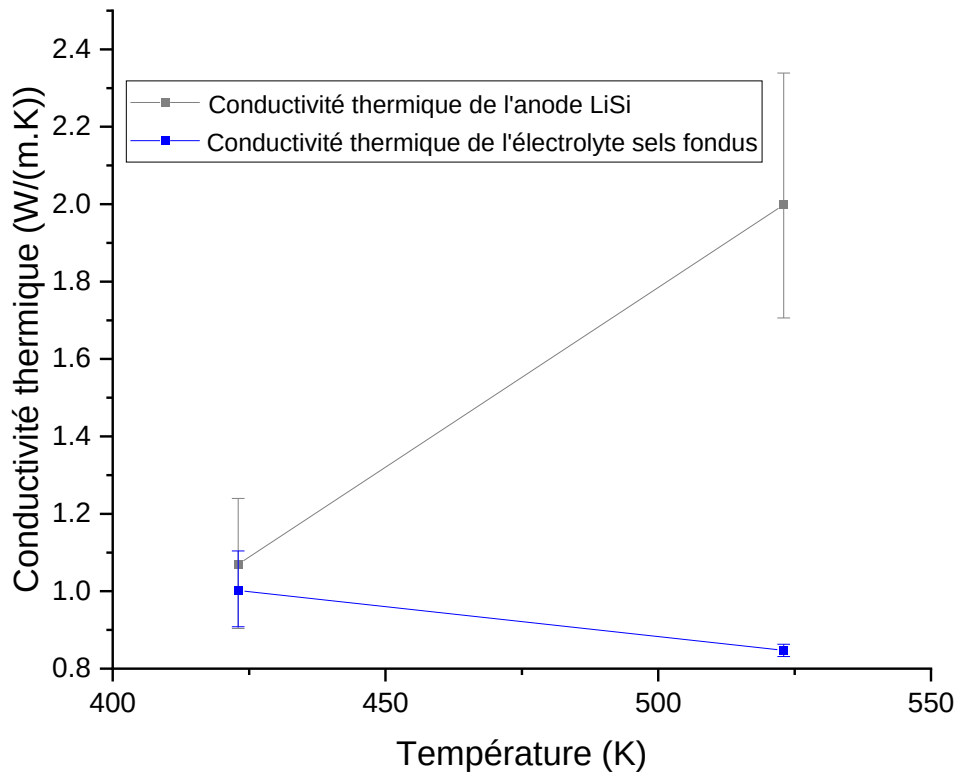


Figure 2.11 : Conductivités thermiques de l'anode et de l'électrolyte : la moyenne des mesures est présentée avec les extrema mesurés

Pour des raisons de sécurité, la conductivité des compositions chauffantes n'a été mesurée qu'à 423 K : au-delà, il y a un risque d'auto-inflammation. Elles sont toutes deux composées de fer Fe et de perchlorate de potassium $KClO_4$ dans des proportions différentes. Koyuncu et al. [5] utilisent une composition similaire dans leur modélisation de pile thermique : ils donnent une conductivité de 9,32 $W/(m.K)$ qu'ils obtiennent en recalant leur simulation sur leurs résultats expérimentaux d'activation de pile thermique. Cette valeur semble élevée pour un matériau habituellement constitué de 30 % à 50 % de porosité [7]. Les résultats de nos mesures présentées Tableau 2.1 donnent des conductivités significativement différentes.

	Composition chauffante A	Composition chauffante B
Conductivité thermique moyenne à 423 K (W/(m.K))	1.288	2.003
Minimum mesuré à 423 K (W/(m.K))	1.208	1.419
Maximum mesuré à 423 K (W/(m.K))	1.372	2.658

Tableau 2.1 : Conductivités thermiques des compositions chauffantes à 423 K : les compositions chauffantes A et B diffèrent par leurs proportions de Fe et de KClO_4

D'après ces mesures, la conductivité thermique de tous les matériaux hétérogènes entrant dans la composition d'une pile thermique est du même ordre de grandeur.

2.4.b. Conductivités thermiques mesurées après changement de phase

Les mesures après changement de phase ont été effectuées à 823 K. Ces mesures demandent des précautions particulières pour éviter les réactions susceptibles d'endommager le montage expérimental et de perturber la mesure. Pour éviter de détériorer le montage de manière irréversible, le nombre de mesures a été limité à un exemple de chacun des composants de la pile : Notre choix s'est porté sur la cathode à base de FeS_2 , l'électrolyte « sels fondus », l'anode à base de LiSi et la composition chauffante B. Avec ces quatre composants nous avons suffisamment de données pour réaliser un véhicule de test.

La composition chauffante est brûlée avant la mesure pour éviter son inflammation dans le dispositif de mesure. Le matériau qui est mesuré ici est composé des produits de combustion : l'oxyde de fer FeO et le chlorure de potassium KCl . Dans le cas de l'anode, de la cathode et de l'électrolyte, le changement d'état a lieu dans le sel fondu contenu dans ces trois matériaux (aux propriétés confidentielles) qui fond avant 823 K. Les précautions particulières consistent à ajouter un disque de nickel de 50 μm d'épaisseur et de 50 mm de diamètre de chaque côté de l'échantillon. Cette protection permet d'éviter les réactions qui se produisent entre l'échantillon et le cuivre après changement de phase. Pour la caractérisation de la cathode, une sonde couverte d'un revêtement de nickel a été utilisée pour éviter la dégradation de celle-ci par le soufre dégagé par la cathode à base de FeS_2 . Ce dégagement corrosif de soufre apparaît quand on dépasse la décomposition de la pyrite à 873 K [94]. Tous ces ajouts sont pris en compte dans les simulations lors du traitement des résultats.

La composition chauffante a été brûlée de telle sorte que les produits de combustion gardent leur forme de disque et puissent être utilisés comme échantillon. Ce nouveau matériau est composé de fer Fe n'ayant pas réagi, d'oxyde de fer FeO et de chlorure de potassium KCl provenant de la combustion de la composition chauffante. Il n'est pas inflammable et peut donc être caractérisé sans risque à 823 K.

Les résultats de ces mesures après changement de phase sont présentés Table 2.2. La conductivité des produits de combustion est plus faible mais du même ordre que celle de la composition chauffante, donnée à 423 K Tableau 2.1. Koyuncu et al. [4] donnent une conductivité des produits de combustion de leur composition chauffante de 20.39 W/(m.K), ici aussi recalée par simulation.

La conductivité de la cathode est donnée avec une dispersion significativement plus importante que les autres mesures. Cela s'explique par l'ajout des disques de nickel dans l'empilement, qui le rend plus compliqué à reproduire de manière précise et introduise une source d'incertitude supplémentaire sur les contacts. De plus l'évaporation du soufre qui a lieu lors du changement de phase de la cathode peut perturber la mesure : le matériau se dégrade pendant la mesure et les vapeurs dégradent le montage malgré les protections.

	Composition chauffante B (produits de combustion)	Cathode FeS₂	Anode LiSi	Électrolyte sels fondus
Conductivité moyenne à 823 K (W/(m.K))	1.502	6.933	3.543	1.890
Minimum mesuré à 823 K (W/(m.K))	1.188	4.909	3.489	1.290
Maximum mesuré à 823 K (W/(m.K))	1.885	9.706	3.598	2.291

Tableau 2.2 : Conductivités thermiques mesurées à 823 K

On observe que les conductivités thermiques mesurées à 823 K sont plus élevées que celles mesurées entre 423 K et 573 K pour les matériaux électrochimiques : anode, cathode et électrolyte. Cette augmentation est particulièrement importante pour la cathode. La composition chauffante voit sa conductivité diminuer entre la composition non brûlée à 423 K et la composition brûlée à 823 K. Cette dernière est composée d'oxyde de fer FeO et de chlorure de potassium KCl, c'est donc un matériau différent de la composition non brûlée. Il est donc logique que sa conductivité ait changé de cette manière.

2.5. Conclusions sur la caractérisation et perspectives

La méthode de mesure de la conductivité thermique en milieu contrôlé nécessaire pour les matériaux hétérogènes de la pile thermique a été mise au point et validée sur un matériau de référence, le verre BK7. Son application aux matériaux hétérogènes utilisés en pile thermique a permis d'obtenir la valeur des conductivités thermiques de ces matériaux à différentes températures avant et après leur changement de phase. Au moins un matériau de chaque type (cathode, anode, électrolyte et composition chauffante) a été caractérisé, ce qui nous servira à modéliser les phénomènes de combustion et de transfert thermique qui ont lieu lors de l'activation. La caractérisation de deux cathodes et deux compositions chauffantes a montré la capacité de cette méthode à différencier des matériaux aux compositions similaires. La caractérisation plus détaillée de la cathode FeS_2 a montré sa capacité à établir une loi d'évolution en fonction de la température.

Les matériaux que nous avons étudiés font partie des composants utilisés régulièrement en pile thermique, mais il en existe d'autres. Par la suite, cette caractérisation de la conductivité thermique pourra être effectuée sur plus de matériaux pour permettre une modélisation de l'amorçage de toutes les piles thermiques, quelle que soit leur composition. À terme, tous les matériaux hétérogènes de pile thermique pourront être caractérisés. Grâce à cela la prédiction du comportement des piles thermiques à l'amorçage pourra être faite pour toutes les piles thermiques, ce qui aidera à leur conception.

Chapitre 3

Modélisation du transfert thermique en milieu multicouches au sein d'une pile thermique

3.1. Introduction

La nouvelle méthode de caractérisation présentée dans le chapitre précédent permet d'obtenir les propriétés thermiques de matériaux hétérogènes en fonction de la température. Les résultats obtenus seront utilisés dans ce chapitre pour la modélisation du transfert thermique en milieu multicouches au sein d'une pile thermique. Ce modèle a pour but de prévoir le comportement thermique d'une cellule électrochimique de pile thermique pendant son activation. Dans ce chapitre, nous étudierons ce transfert thermique entre la composition chauffante en cours de combustion qui fournit la chaleur au système et les éléments électrochimiques (anode, cathode et électrolyte). Ce phénomène sera simulé en une dimension. En effet, la composition chauffante monte en température quasi-instantanément : on peut donc considérer que le transfert thermique entre la composition et l'électrochimie se produit de la même manière en tout point de l'empilement.

Nous partirons d'un système aux propriétés thermiques estimées de manière à se placer dans un cas où les discontinuités sont importantes. C'est une configuration plus difficile à traiter numériquement : en dimensionnant le modèle pour ce cas, on s'assure qu'il fonctionnera correctement pour tous les cas pratiques. C'est pour cette raison que les mesures effectuées dans le chapitre précédent ne seront pas utilisées dans la majorité du chapitre : il est important de se placer dans un cas défavorable pour s'assurer que le modèle ne fonctionnera pas seulement avec les propriétés matériaux que nous avons actuellement à notre disposition, mais aussi avec de nouveaux matériaux dont les propriétés seront mesurées ultérieurement.

Nous présenterons ensuite les validations théoriques effectuées par comparaison avec un modèle analytique, et une validation expérimentale avec les propriétés matériaux mesurées dans le chapitre précédent.

3.2. Description du système

Le système représente une cellule électrochimique de pile thermique modélisée en une dimension dans l'épaisseur et composée d'une pastille chauffante, d'une cathode, d'un électrolyte, d'un séparateur métallique et d'une anode (Figure 3.1). Initialement, la pastille chauffante est à sa température de flamme (ici 2000 K) et le reste du système à température ambiante (ici 300 K). La température de flamme choisie correspond à un majorant des valeurs théoriques des compositions chauffantes fer/perchlorate utilisées en pile thermique.

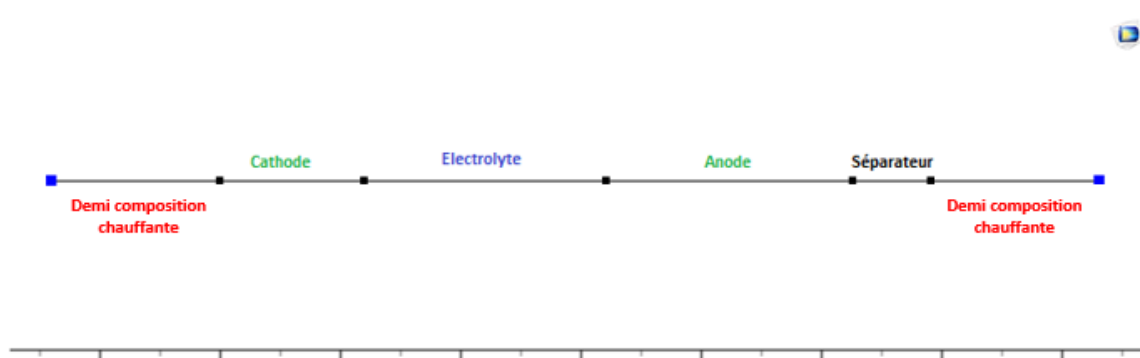


Figure 3.1 : Représentation 1D de la cellule d'une pile thermique sur COMSOL

3.2.a. Description des composants

Les composants utilisés dans ce modèle sont des composants avec des valeurs fictives : elles sont inspirées de produits utilisés dans les piles thermiques mais les valeurs précises sont confidentielles. Ces valeurs sont du même ordre que les valeurs réelles et permettront donc de valider le modèle. Chaque composant est défini par son épaisseur, sa masse volumique et ses propriétés thermophysiques (conductivité thermique, capacité calorifique, température de fusion et chaleur latente de fusion).

Les valeurs de conductivités thermiques de l'anode sont surestimées par cette méthode, et celles de l'électrolyte sous-estimées : cela entraîne des discontinuités plus importantes et assure que l'on est bien dans un cas majorant la difficulté de calcul. Ces valeurs ont été obtenues par loi de mélange (moyenne pondérée sur la masse) des différents composants de chacun des matériaux. Elles sont données dans le tableau 3.1.

	Épaisseur (μm)	Masse volumique (kg/m^3)	Conductivité thermique ($\text{W}/(\text{m.K})$)	Capacité calorifique ($\text{J}/(\text{kg.K})$)	Température de fusion (K)	Chaleur latente de fusion (J/kg)
Pastille chauffante	730 (365 par demi-pastille)	3300	1.77 +0.0001*T	600+0.1*T	X	X
Cathode solide	550	3200	0.9 +0.001*T	570+0.1*T	680	30000
Cathode liquide	550	3200	1 +0.001*T	750+0.1*T	680	X
Électrolyte solide	600	2000	0.2 +0.001*T	970+0.1*T	700	150000
Électrolyte liquide	600	2000	0.3 +0.001*T	1200+0.1*T	700	X
Anode solide	290	2500	77+0.01*T	885+0.1*T	600	20000
Anode liquide	290	2500	80+0.01*T	1100+0.1*T	600	X
Séparateur solide	100	7900	12+0.01*T	470+0.1*T	1700	340000
Séparateur liquide	100	7900	13+0.01*T	500+0.1*T	1700	340000

Tableau 3.1 : Propriétés des composants de la cellule simulée

3.2.b. Modélisation physique

La modélisation physique décrite dans cette partie est tirée du manuel COMSOL Multiphysics 5.5 Heat Transfer Module User Guide [95]. La situation simulée est le transfert de chaleur entre la pastille chauffante qui vient de brûler et le reste de la cellule électrochimique décrite Figure 3.1 juste avant l'activation de la pile. On supposera qu'il n'y a pas de déplacement de matière ni d'expansion thermique car les matériaux sont maintenus en position par compression. Tous les milieux simulés sont des solides isolés de l'extérieur, il n'y a donc pas de convection et pas de radiation. Il n'y a pas de sources de chaleur. Pour gérer les transferts thermiques, le logiciel COMSOL résout l'équation de la chaleur. En simplifiant les termes nuls dans le cas qui nous intéresse (c'est-à-dire une absence de mouvement et de transfert radiatif), on obtient l'équation simplifiée suivante :

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \nabla \cdot (-\lambda \nabla T) = 0 \quad (3.1)$$

Les propriétés matériaux présentées dans le Tableau 3.1 sont entrées dans COMSOL telles quelles. Elles sont définies sur les domaines et non sur les frontières. Les schémas numériques utilisés ne calculent pas de propriétés équivalentes à l'interface. Les changements de phases sont gérés par la méthode du C_p modifié. Cette méthode prend en compte

l'enthalpie de changement de phase sous la forme d'une variation de capacité calorifique autour de la température de changement de phase. Pendant un changement de phase d'une phase 1 à une phase 2, les propriétés matériaux sont déterminées par les équations suivantes :

$$\rho = \theta_1 \rho_1 + \theta_2 \rho_2 \quad (3.2)$$

$$C_p = \theta_1 C_{p,1} + \theta_2 C_{p,2} + L_{1 \rightarrow 2} \frac{\partial \alpha_m}{\partial T} \quad (3.3)$$

$$\lambda = \theta_1 \lambda_1 + \theta_2 \lambda_2 \quad (3.4)$$

La fraction de phase est une fonction de la température lissée (voir Figure 3.2). L'intervalle de transition de phase $\Delta T_{1 \rightarrow 2}$, l'avancement du changement de phase α_m et la température de changement de phase T_{pc} sont les paramètres des fonctions θ_1 et θ_2 :

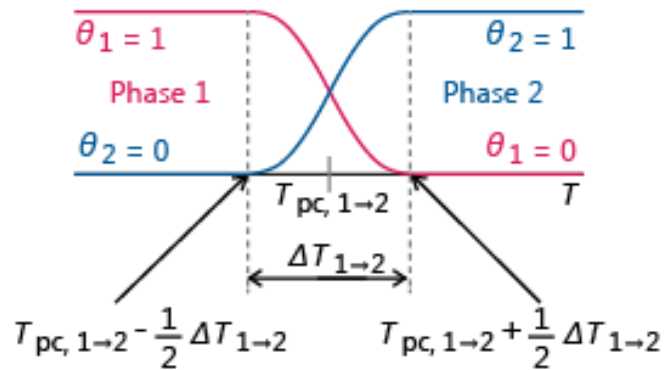


Figure 3.2 : Allure des fonctions θ_1 et θ_2 utilisées par COMSOL lors du changement de phase d'une phase 1 à une phase 2 [95]

Cette fonction est définie par une fonction de Heaviside H lissée sur l'intervalle de transition de phase :

$$\theta_2 = \alpha_m \quad (3.5)$$

$$\theta_1 = 1 - \alpha_m \quad (3.6)$$

$$\alpha_m = H_{\Delta T_{1 \rightarrow 2}}(T - T_{pc}) \quad (3.7)$$

Où la fonction de Heaviside H_d est définie comme :

$$H_d(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x \leq -d \\ 0,5 + 0,9375 * \left(\frac{x}{d}\right) - 0,625 * \left(\frac{x}{d}\right)^3 + 0,1875 * \left(\frac{x}{d}\right)^5 & , \quad x \in]-d, d[\\ 1 & , \quad x \geq d \end{cases} \quad (3.8)$$

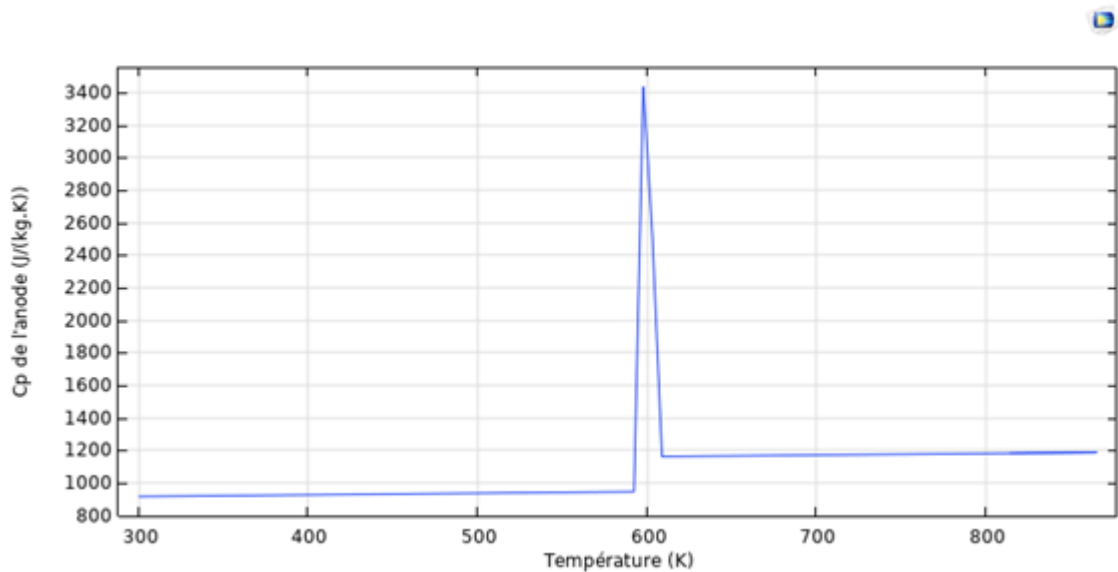


Figure 3.3 : Capacité calorifique de l'anode en fonction de la température

Concrètement, cela se traduit par une forte élévation de capacité calorifique autour de la température de changement de phase. La Figure 3.3 illustre le cas de la capacité calorifique de l'anode dont le changement de phase a lieu à 600 K.

3.3. Validation du modèle par vérification de la conservation de l'énergie

3.3.a. Calcul de la température d'équilibre

Le système que l'on étudie est isolé et les seuls échanges d'énergie ayant lieu sont dus à la conduction thermique. Pour un système composé de matériaux à changement de phase dont la capacité calorifique dépend de la température, la conservation de l'énergie thermique s'écrit :

$$\Delta H_\phi + \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} \sum_k \rho_k V_k C_{p,k}(T) dT = 0 \quad (3.9)$$

C'est-à-dire

$$\sum_k \rho_k V_k L_k + \int_{T_{ini}}^{T_{fin}} \sum_k \rho_k V_k C_{p,k}(T) dT = 0 \quad (3.10)$$

Où ΔH_ϕ est l'enthalpie de changement d'état, V le volume et L la chaleur latente massique de fusion.

Les différents domaines du système sont des disques de surfaces identiques, et la pastille chauffante et le séparateur métallique ne changent pas de phase. On considérera la masse thermique réduite $e \cdot \rho$ (où e est l'épaisseur du matériau) constante pour chaque matériau quelle que soit la phase. La capacité calorifique sera modélisée par la formule $C_p = C_{p0} + C_{p1} \cdot T$. Les grandeurs indicées *s* indiquent la phase solide et *l* la phase liquide. L'indice *pc* représentera les grandeurs reliées à la pastille chauffante, l'indice *sm* celles reliées au séparateur métallique et l'indice *cae* indique à la cathode, l'anode et l'électrolyte. L'indice *k* indique que la grandeur est calculée pour tous les matériaux listés ici. L'indice *ini* représente l'état initial, *fin* l'état final et *fus* l'état de fusion :

$$\sum_k \rho_k e_k L_k + \sum_k \int_{T_{ini}}^{T_{fus,k}} \rho_k e_k C_{p,k} dT + \sum_k \int_{T_{fus,k}}^{T_{fin}} \rho_k e_k C_{p,k} dT = 0 \quad (3.13)$$

Ce qui donne après intégration

$$\begin{aligned}
 & \sum_{cae} \rho_{cae} e_{cae} L_{cae} + \sum_{cae} [\rho_{cae} * e_{cae} * (C_{p0,cae,s} * (T_{fus,cae} - T_{ini,cae}) - C_{p0,cae,l} * T_{fus,cae}) \\
 & + \frac{1}{2} (C_{p1,cae,s} * (T_{fus,cae}^2 - T_{ini,cae}^2) - C_{p1,cae,l} * T_{fus,cae}^2)] - \rho_{pc} * e_{pc} * \\
 & (C_{p0,pc} * T_{ini,pc} + C_{p1,pc} * T_{ini,pc}^2) - \rho_{sm} * e_{sm} * (C_{p0,sm} * T_{ini,sm} + C_{p1,sm} * T_{ini,sm}^2) \\
 & + T_{fin} * \left[\sum_{cae} [\rho_{cae} * e_{cae} * C_{p0,cae,l}] + \rho_{pc} * e_{pc} * C_{p0,pc} + \rho_{sm} * e_{sm} * C_{p0,sm} \right] \\
 & + T_{fin}^2 * \frac{1}{2} * \left[\sum_{cae} [\rho_{cae} * e_{cae} * C_{p1,cae,l}] + \rho_{pc} * e_{pc} * C_{p1,pc} + \rho_{sm} * e_{sm} * C_{p1,sm} \right] = 0
 \end{aligned}
 \tag{3.14}$$

Cette équation analytique de conservation de l'énergie donne une température d'équilibre de 813,82 K.

3.3.b. Résolution numérique

Le solveur BDF (Backward Differentiation Formula, ou Backward Euler) est utilisé pour cette étude. C'est un solveur implicite, car la dépendance en température de la capacité calorifique empêche d'utiliser un solveur explicite en éléments finis : cette limitation est intrinsèque à la méthode. Le pas de temps initial a été fixé à 10 ns : cette valeur est 1000 fois plus faible que le plus petit pas de temps maximal envisagé pour le reste de la simulation pour être sûr que COMSOL n'ait pas de problème à résoudre les discontinuités initiales. Le pas de temps est laissé libre pour permettre à COMSOL de le diminuer quand des événements particuliers (fort gradient de température ou changement de phase) ont lieu. En pratique, après l'initialisation à 10 ns, le pas de temps converge très rapidement vers son maximum (indiqué Tableau 3.2) et reste à cette valeur. Différents couples pas de temps minimum/ taille de maille ont été testés pour fixer une discrétisation optimale. Le Tableau 3.2 présente les températures d'équilibre obtenues pour différentes valeurs de pas de temps et taille de maille :

Température d'équilibre en kelvin (et différence avec la température analytique)			
Δt (μs) \ Δx (μm)	10	1	0.1
1000	816,17 (+2,35)	814,31 (+0,49)	814,49 (+0,67)
100	815,24 (+1,42)	813,94 (+0,12)	814,12 (+0,30)
50	815,09 (+1,27)	813,83 (+0,01)	814,06 (+0,24)
10	814,47 (+0,65)	814,05 (+0,23)	813,97 (+0,15)

Tableau 3.2 : Température d'équilibre (K) et différence avec la température d'équilibre analytique en fonction du pas de temps et de la taille de maille

3.3. Validation du modèle par vérification de la conservation de l'énergie

Les écarts relatifs avec la température analytique vont de 0,289 % pour $\Delta t = 1000 \mu s$ et $\Delta x = 10 \mu m$ à 0,001 % pour $\Delta t = 50 \mu s$ et $\Delta x = 1 \mu m$. C'est ce dernier couple ($\Delta t = 50 \mu s$; $\Delta x = 1 \mu m$) qui est retenu pour la suite des simulations.

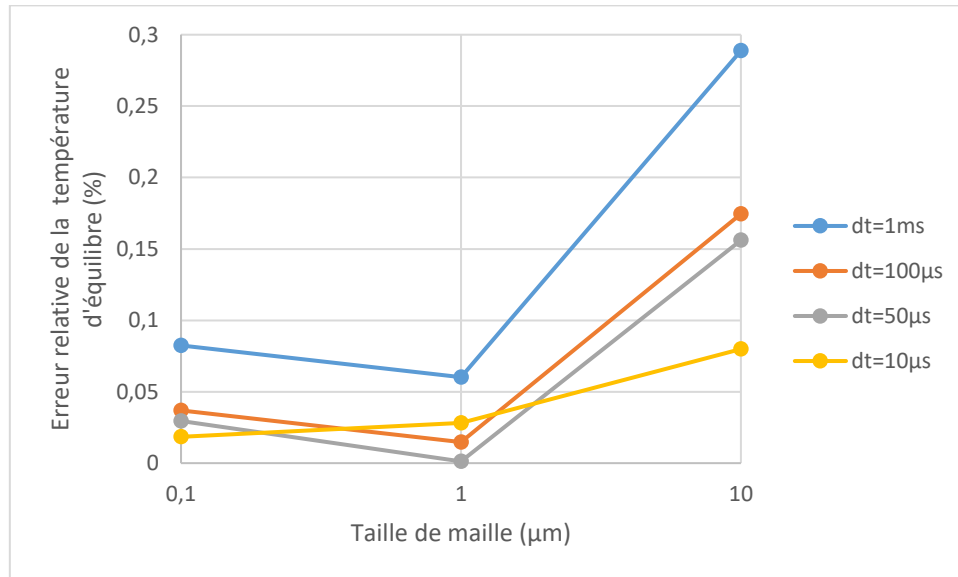


Figure 3.4 : Influence de la discrétisation (abscisses) sur l'erreur de température d'équilibre (ordonnées)

Le maillage est réparti de manière homogène. Au vu des résultats présentés Tableau 3.2 et Figure 3.4, une taille de maille de $1 \mu m$ et un pas de temps de $50 \mu s$ donnent l'erreur relative la plus faible par rapport à la température d'équilibre déterminée de manière analytique. Ce jeu de paramètres de discrétisation sera donc conservé pour la suite des simulations.

Pour le solveur BDF, un ordre temporel minimum (1 ou 2) et maximum (entre 1 et 5) peut être spécifié, et COMSOL choisira entre ces deux ordres selon le besoin de la simulation. Différents ordres de solveur BDF ont été testés pour la discrétisation ($1 \mu m / 50 \mu s$) :

- L'ordre (1-2) donne une température d'équilibre de $+0,64 K$ par rapport à l'analytique
- L'ordre (2-3) qui avait été utilisé pour choisir la discrétisation donne une température d'équilibre de $+0,01 K$ par rapport à l'analytique
- L'ordre (2-5) donne aussi une température d'équilibre de $+0,01 K$ par rapport à l'analytique

On restera donc sur un ordre temporel minimum de 2 et maximum de 3 pour ce modèle.

L'intervalle de transition de phase $\Delta T_{1 \rightarrow 2}$ (fixé à $10 K$ jusqu'ici) doit aussi être optimisé. Différentes simulations ont été réalisées en faisant varier cet intervalle avec la discrétisation ($1 \mu m / 50 \mu s$) et l'ordre temporel (2-3) choisis plus haut dans ce rapport. Chaque simulation a été répétée 5 fois pour chaque valeur de $\Delta T_{1 \rightarrow 2}$ pour s'assurer de la fiabilité et la répétabilité de la simulation pour chaque intervalle choisi. Les intervalles les plus faibles sont moins

répétables : ils ne permettent pas de décrire correctement un changement de phase rapide comme celui étudié ici. L'intervalle de 10 K permet d'obtenir le moins d'erreur et produit des résultats répétables, il est donc retenu. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 3.3 ci-dessous :

Intervalle de changement de phase	1 K	2 K	3 K	5 K	7.5 K	10 K	15 K	20 K
Différences entre températures d'équilibre simulées et analytiques (K)	10.52	1.81	0.42	0.35	0.25	0.01	0.22	-0.09
	6.93	3.66	0.42	0.33	0.25	0.01	0.22	-0.09
	11.28	-2.20	0.10	0.28	0.25	0.01	0.22	-0.09
	8.32	1.43	0.32	0.35	0.25	0.01	0.22	-0.09
	3.18	2.29	0.32	0.26	0.25	0.01	0.22	-0.09
Moyenne	8.05	1.40	0.32	0.31	0.25	0.01	0.22	-0.09
Écart-type	3.22	2.18	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau 3.3 : Différence entre températures d'équilibre simulées et analytiques en fonction de l'intervalle de température de changement de phase

L'ordre spatial était jusqu'ici fixé à 2. Les ordres de 1 à 4 ont été simulés avec les paramètres choisis auparavant. Les résultats amènent à conserver un ordre spatial de 2 comme le montrent les résultats présentés dans le Tableau 3.4 : c'est cet ordre qui donne les meilleurs résultats :

Ordre spatial	1	2	3	4
ΔT	0.04	0.01	-0.4	0.08

Tableau 3.4 : Différence entre températures simulées et analytiques en fonction de l'ordre de résolution spatial

Les différents paramètres ayant été définis et optimisés, le modèle est appliqué dans un premier temps à un milieu semi-infini monomatériau en cours de solidification. Ce système possède une solution analytique qui va nous permettre de valider notre modèle. Cette étude est effectuée sur plusieurs matériaux. Dans un second temps, une validation expérimentale du modèle est présentée.

3.4. Validation théorique de la dynamique de la simulation du transfert thermique et du changement de phase avec COMSOL

3.4.a. Modèle analytique Carslaw-Jaeger

Le modèle théorique utilisé est tiré du livre « Conduction of Heat in Solids » de Carslaw et Jaeger [18]. Il considère un milieu semi-infini monomatériau initialement liquide à température constante qui va se solidifier sous l'effet d'une température plus faible que celle de sa solidification appliquée à son extrémité. Les auteurs partent de l'équation :

$$\lambda_1 * \frac{\partial T_1}{\partial x} - \lambda_2 * \frac{\partial T_2}{\partial x} = L * \rho * \frac{\partial X}{\partial t} \quad (3.15)$$

Où T est la température, λ la conductivité thermique, L la chaleur latente et X la position du front de changement de phase. La température initiale est notée T0, la température de solidification T_s , la température appliquée à la frontière T_w . Les grandeurs associées à la phase solide sont indicées 1 et celles associées à la phase liquide sont indicées 2. Après développements, l'auteur obtient l'expression des températures en tout point du matériau solide (T_1) et liquide (T_2):

$$T_1 = T_w + \frac{T_s - T_w}{\text{erf}(\psi)} * \text{erf}\left(\frac{x}{2 * \sqrt{D_1 * t}}\right) \quad (3.16)$$

$$T_2 = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\text{erfc}\left(\psi * \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}\right)} * \text{erfc}\left(\frac{x}{2 * \sqrt{D_2 * t}}\right) \quad (3.17)$$

Où ψ est une constante numérique de calcul donnée par l'équation (3.18) et D la diffusivité thermique :

$$\frac{e^{-\psi^2}}{\text{erf}(\psi)} - \frac{\lambda_2 * D_1^{\frac{1}{2}} * (T_0 - T_1) * e^{-D_1 * \frac{\psi^2}{D_2}}}{\lambda_1 * D_2^{\frac{1}{2}} * (T_1 - T_w) * \text{erfc}\left(\lambda * \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right)} = \frac{\psi * L * \pi^{1/2}}{c p_1 * (T_1 - T_w)} \quad (3.18)$$

Le domaine solide et le domaine liquide sont séparés par un front de changement de phase dont la position X en fonction du temps est donnée par :

$$X = 2 * \psi * (D_1 * t)^{1/2} \quad (3.19)$$

Contrairement aux simulations COMSOL auxquelles les résultats de ce modèle analytique seront comparés, ce modèle considère le changement de phase comme instantané

et se produit entièrement à une température donnée. Cette différence entraîne un écart inévitable entre les résultats donnés par les deux modèles.

3.4.b. Simulation de l'électrolyte

Les premières simulations ont été faites avec le matériau d'électrolyte utilisé dans la simulation de pile dont les propriétés sont détaillées Tableau 2.1, mais avec une chaleur latente de 1 kJ/kg. Il est initialement à 283 K, change de phase à 281 K et une température de 273 K est appliquée à l'extrémité. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que le modèle analytique en considérant un changement de phase instantané dans la simulation. La position du front de changement de phase en fonction du temps est présentée Figure 3.5 pour la solution analytique (en bleu) et les simulations COMSOL (en rouge).

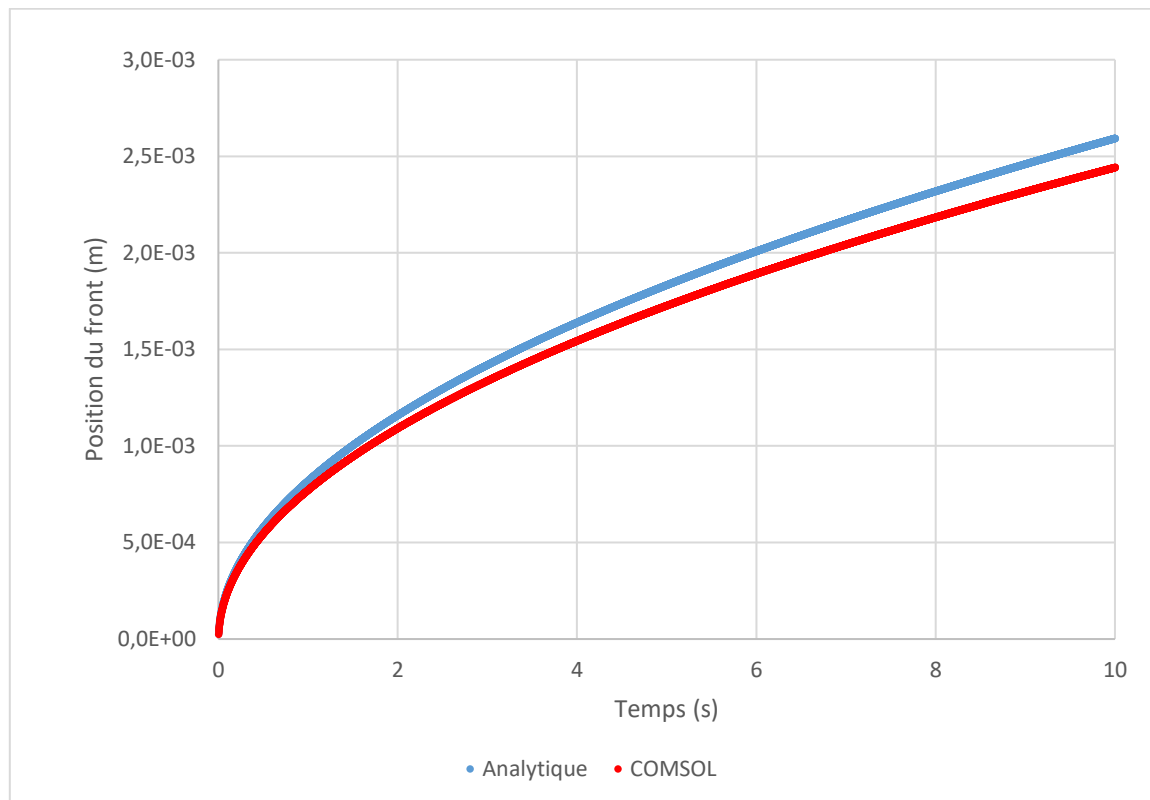


Figure 3.5 : Progression du front de changement de phase dans l'électrolyte

La différence de position est stable au cours du temps à 5,8 %. L'erreur étant systématique, elle peut être attribuée à la différence de prise en compte du changement de phase décrite dans la partie précédente : le modèle éléments finis n'est pas prévu pour gérer un changement de phase instantané.

La différence de température au cours du temps à 1 mm de l'extrémité du matériau simulé est présentée Figure 3.6. La différence de température atteint 0,1 % au maximum à l'instant qui correspond à la fin du changement de phase du modèle COMSOL. La courbe peut

3.4. Validation théorique de la dynamique de la simulation

être découpée en trois parties distinctes : jusqu'à 1,48 s l'électrolyte est refroidi, et l'erreur est due à la différence de méthode utilisée pour prendre en compte le changement de phase sur le premier millimètre de l'électrolyte. Le changement de phase a lieu de 1,48 s à 1,68 s dans le modèle COMSOL (il a lieu à 1,49 s sur le modèle analytique), et la différence de température s'accroît rapidement. Après 1,68 s, l'électrolyte est solide et la différence de température diminue progressivement.

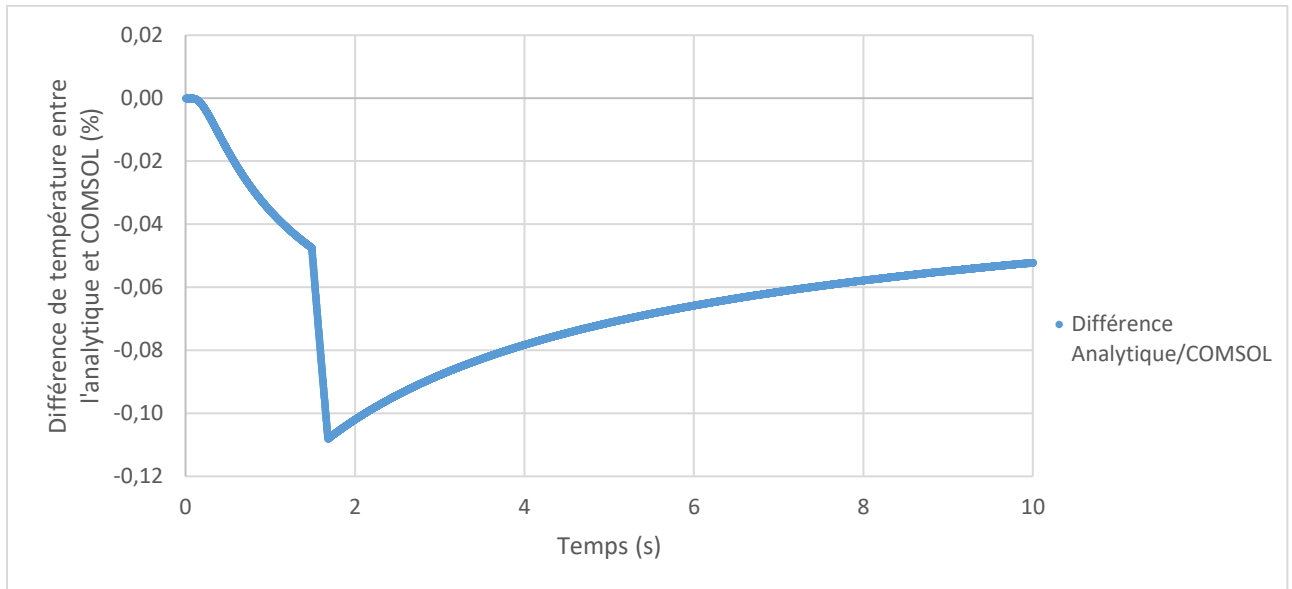


Figure 3.6 : Différence de température entre les deux modèles dans l'électrolyte à 1 mm de l'extrémité

3.4.c. Simulation du cuivre

Des simulations ont été faites avec du cuivre par Michalski et al. [96] en utilisant le même modèle analytique que celui présenté partie 3.a. et une simulation COMSOL. Des simulations similaires ont été réalisées pour valider notre modèle COMSOL. Les propriétés utilisées pour le cuivre sont les mêmes que celles utilisées par Michalski. Elles sont détaillées dans le Tableau 3.5 :

	Masse volumique (kg/m ³)	Conductivité thermique (W/(m.K))	Capacité calorifique (J/(kg.K))	Température de solidification (K)	Chaleur latente de solidification (J/kg)
Cuivre solide	8920	365	435	X	X
Cuivre liquide	8920	174	494	De 1350 à 1360	-10250

Tableau 3.5 : Propriétés du cuivre

La température initiale est de 1400 K et on applique une température de 400 K à l'extrémité du matériau simulé. La comparaison de la progression du front de changement de phase entre le résultat analytique et la simulation COMSOL est présentée Figure 3.7. La différence de position est stable au cours du temps à 9,1 %. L'erreur étant systématique, elle peut là aussi être attribuée à la différence de prise en compte du changement de phase entre les deux modèles.

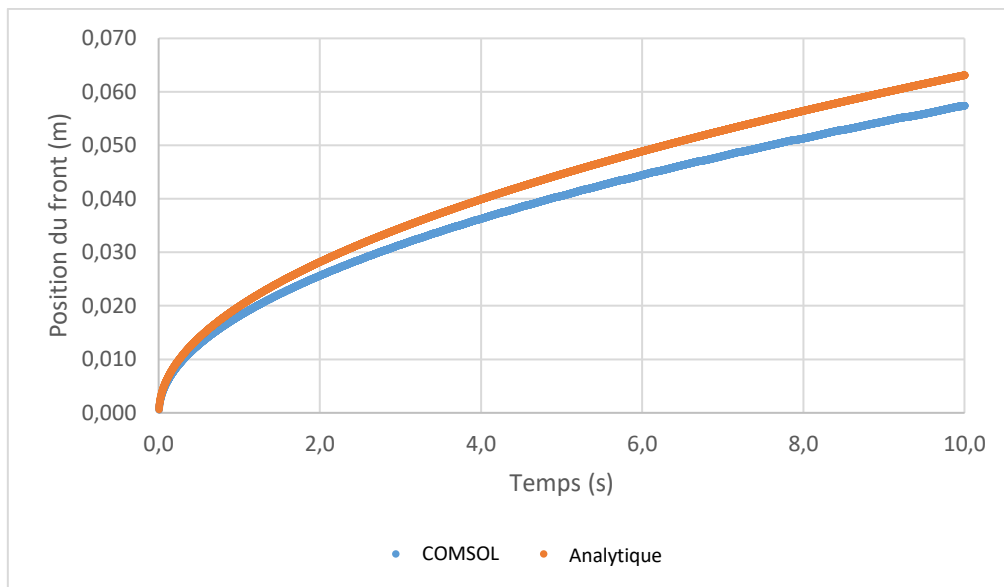


Figure 3.7 : Progression du front de changement de phase dans le cuivre

La différence de température au cours du temps à 10 mm de l'extrémité est présentée Figure 3.8. La différence de température atteint 3,5 % au maximum à l'instant qui correspond à la fin du changement de phase du modèle COMSOL. La courbe peut être découpée en trois parties similaires à celles observées sur la courbe de l'électrolyte : jusqu'à 0,25 s (instant de solidification du cuivre selon la solution analytique) la différence entre les deux méthodes augmente progressivement à cause de la différence de méthode utilisée pour calculer le changement de phase sur les dix premiers millimètres du cuivre. Entre 0,25 s et 0,31 s (fin de la transition de phase dans le modèle COMSOL) la différence augmente plus brusquement : le cuivre est solide selon le modèle analytique mais encore liquide pour COMSOL jusqu'à 0,29 s puis en cours de changement de phase, et cette différence entraîne une différence de température. Après 0,31 s le cuivre est considéré comme solide par les deux méthodes et la différence de température diminue progressivement. Michalski et al. [96] obtiennent une différence de progression du changement de phase comprise entre 5,9 % et 12,3 % entre un modèle COMSOL et le modèle analytique de Carslaw et Jaeger [18]. Cette différence est de 9,1 % dans notre étude.

3.4. Validation théorique de la dynamique de la simulation

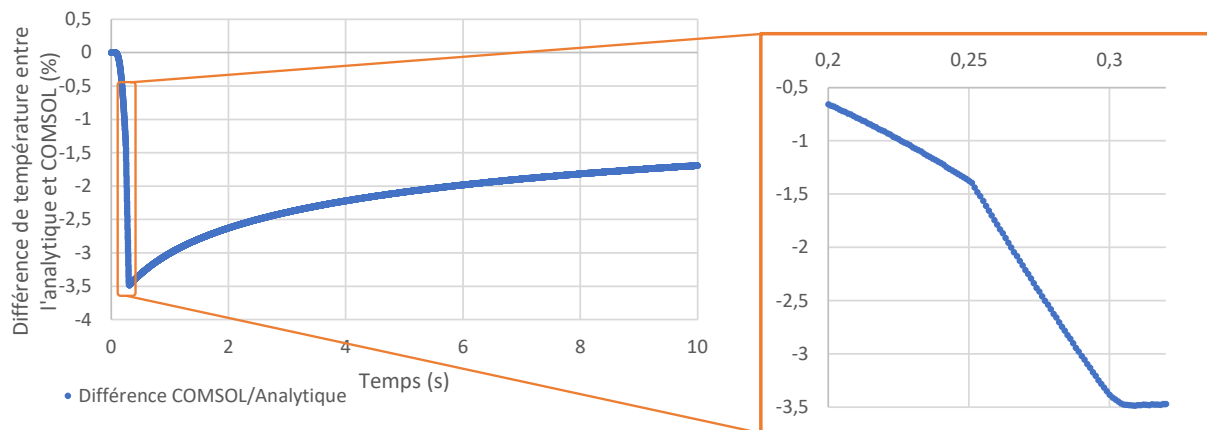


Figure 3.8 : Différence de température entre les deux modèles dans le cuivre à 10 mm de l'extrémité et zoom autour du changement de phase analytique

3.5. Validation expérimentale du modèle

En complément de ces validations théoriques, une validation expérimentale du modèle a été effectuée. On utilise pour cela un montage similaire à celui qui est utilisé pour la caractérisation de la conductivité thermique en plateaux chauffants présentée chapitre 2. Ce modèle a été mis en place et paramétré avec des conductivités thermiques estimées de manière à se retrouver dans le cas le plus défavorable possible : les valeurs choisies correspondent à des cas limites amenant des différences de conductivités importantes plus difficiles à traiter numériquement. Nous avons utilisé la conductivité mesurée des matériaux pour faire cette validation expérimentale dans les conditions les plus proches possibles de la réalité.

Un empilement composé d'une cathode à base de FeS_2 , de l'électrolyte et de l'anode caractérisés dans le chapitre précédent est placé dans un montage similaire à celui utilisé pour la mesure de la conductivité thermique (voir Figure 3.9). Chacun de ces matériaux est entouré d'un feuillet de graphite. Un disque de cuivre contenant un thermocouple est placé de part et d'autre de ces trois matériaux. L'ensemble est placé sur un isolant microporeux puis dans un support céramique avant d'être mis entre deux plateaux chauffants. Ce dispositif permet de tester expérimentalement la validité de notre modèle avec nos matériaux tels que nous les avons caractérisés.

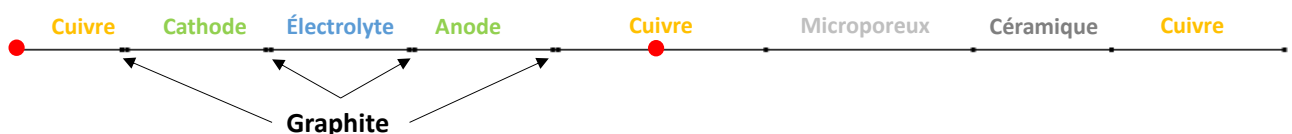


Figure 3.9 : Montage de la validation expérimentale : représentation 1D du modèle simulé avec position des thermocouples en rouge

Cet empilement est placé entre deux plateaux chauffants en cuivre sous la même pression (301 kPa) que l'expérience de caractérisation dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon contrôlée. Le plateau inférieur est maintenu à une consigne de 100 °C et le plateau supérieur suit une consigne de température sinusoïdale :

$$T(^{\circ}\text{C}) = 100 + 5 * \sin (2 * \pi * t/1200) \quad (3.20)$$

Ces consignes sont maintenues pendant 6000 s. Les déphasages mesurés sont comparés avec ceux simulés en 1D par éléments finis selon la géométrie présentée Figure 3.9. On prend comme données d'entrée de la simulation les températures mesurées par le thermocouple supérieur placé à la moitié de l'épaisseur du cuivre supérieur. On ne modélisera donc pas les éléments présents au-dessus de ce thermocouple, le demi-cuivre et le plateau chauffant supérieur. Une condition d'interface de résistance de contact de 0,0001 m².K/W, de l'ordre de celle qui est observée dans les expériences de caractérisation, est appliquée à chaque interface avec un matériau électrochimique. La condition aux limites à gauche est une température imposée dépendant du temps qui correspond aux températures mesurées par le thermocouple supérieur. La condition aux limites à droite est une température imposée de 100 °C tout au long de la simulation. Initialement, tout le système est à 100 °C.

On compare le déphasage entre les profils de températures sinusoïdaux relevés par les thermocouples dans le montage expérimental et les valeurs calculées par le modèle simulé (Figure 3.10). Le déphasage entre les mesures expérimentales est de 107,60 s, et celui entre les résultats de simulation est de 105,53 s : l'écart est de 1,92 %.

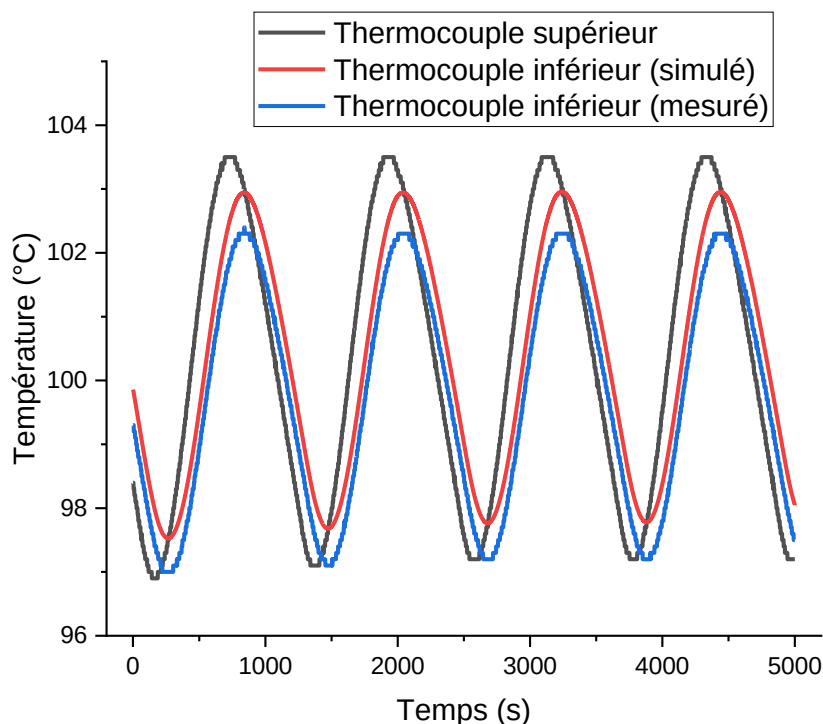


Figure 3.10 : Comparaison des mesures et de la simulation de l'expérience de validation

Cette faible différence entre les déphasages valide le modèle. L'écart entre les températures mesurées et simulées à l'emplacement du thermocouple peut être expliqué par une erreur systématique due à la calibration des thermocouples : la précision de mesures à 100 °C est de $\pm 1,5$ °C pour un thermocouple de type K tel que ceux utilisés ici.

3.6. Conclusions sur la validité du modèle

Étant donnée la différence de prise en compte du changement de phase par les deux modèles présentés partie III.3 (instantanée pour le modèle analytique et répartie sur une plage de températures pour COMSOL), il est normal d'observer un écart entre les résultats obtenus par chaque méthode. L'écart de température est très faible pour la modélisation de l'électrolyte, et un peu plus important pour la modélisation du cuivre à cause de sa conductivité thermique élevée. L'écart de progression du changement de phase est constant dans la modélisation des deux matériaux, ce qui indique un décalage systématique lié aux différences de modélisation des deux méthodes. À part cet écart explicable, les résultats sont en accord avec ceux publiés auparavant dans la littérature.

Les résultats de la validation expérimentale confortent cette conclusion : l'écart faible (1,92 %) entre les mesures et la simulation permet de s'assurer de la précision du modèle. On peut donc conclure à la validité du modèle et à sa capacité à décrire correctement le comportement d'un empilement typique de pile thermique.

Ces résultats et ceux de la validation par vérification de la conservation de l'énergie valident le modèle réalisé à l'aide de COMSOL pour modéliser le transfert thermique dans une cellule de pile thermique en une dimension. Il sera complété dans le chapitre suivant par une modélisation de la combustion d'une composition chauffante. Par la suite, ces deux modélisations seront réunies en un modèle global pour simuler l'activation de la pile thermique.

Chapitre 4

Modélisation de la combustion solide d'une composition chauffante fer/perchlorate de potassium « standard » utilisée en pile thermique

4.1. Introduction

La modélisation du transfert thermique au sein d'une cellule électrochimique est nécessaire pour modéliser l'activation d'une pile thermique, mais elle ne suffit pas à rendre compte de tous les phénomènes qui s'y produisent. Dans le chapitre précédent nous avons simulé ce transfert thermique en considérant une composition chauffante étant initialement à sa température de flamme. Ici, nous simulerons la combustion de la composition chauffante. Pour cela, l'allumage par apport de chaleur et l'auto-entretien de la réaction de combustion seront modélisés : cela permettra une description plus fine du comportement de cette composition pour simuler avec plus de précision l'activation d'une pile thermique.

Dans ce chapitre, nous allons proposer une modélisation de la combustion d'une composition chauffante fer/perchlorate de potassium (Fe/KClO_4). Elle est importante à plus d'un titre : elle occupe une place importante dans le modèle global de l'activation d'une pile thermique qui est l'objectif principal de cette thèse, mais elle a d'autres intérêts. En effet, une modélisation fine de la combustion de la composition chauffante permettra aussi de mieux expliquer l'influence exercée sur la composition par son environnement et l'étude des comportements inhabituels parfois observés en fonctionnement.

La combustion étudiée est celle d'une composition pyrotechnique sous forme de disque brulant dans un milieu confiné. La composition modélisée contient un mélange de poudres de fer et de poudres de perchlorate de potassium comprimées. Sa combustion est considérée « sans gaz » : aucun réactif ou produit n'est présent en phase gazeuse lors de la combustion si l'on fait abstraction des traces de KCl gazeux observées occasionnellement. On utilise donc le modèle de la combustion solide-solide. Nous considérons dans notre modèle qu'il n'y a pas de déplacement de matière (qu'elle soit solide ou liquide).

Le disque de composition chauffante est encadré par l'empilement électrochimique de la pile sur chaque face. Il est entouré d'isolant thermique et d'un boîtier métallique sur sa partie latérale. L'allumage de la composition chauffante se fait par l'intermédiaire du papier chauffant. Ce papier pyrotechnique se présente sous forme de ruban ou de rouleau selon l'utilisation. Les rubans sont placés sur la tranche de l'empilement : le nombre de rubans varie selon la pile. Le rouleau est placé dans un trou central de quelques millimètres prévu à cet effet (voir Figure 4.1).

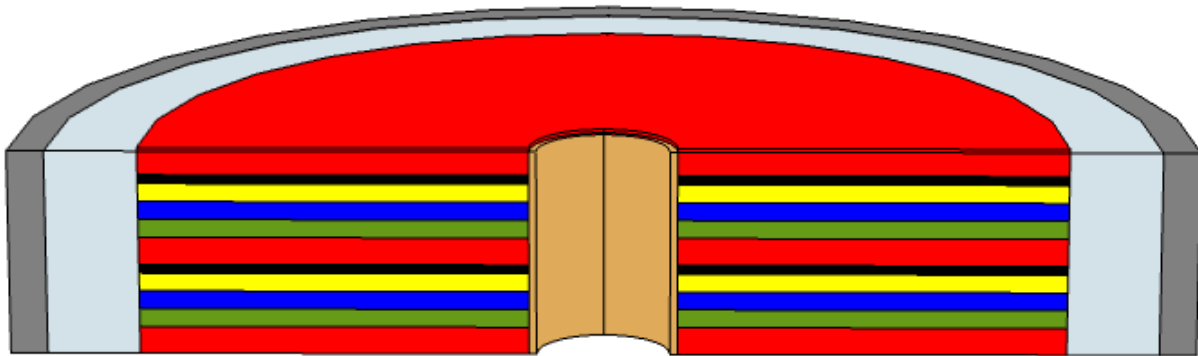


Figure 4.1 : Schéma d'un empilement de pile thermique avec trou central, comprenant le boîtier métallique (gris foncé), l'isolation thermique (gris clair), un papier chauffant (marron) et les compositions chauffantes (rouge), cathodes (vert), électrolytes (bleu).

Dans ce chapitre, la combustion de la composition chauffante seule est étudiée. La modélisation de la cinétique de production de chaleur par la réaction de combustion et son transfert par conduction dans la direction de propagation de la combustion seront décrits. La modélisation du transfert de chaleur vers le reste de l'empilement sera traitée dans le chapitre suivant. Ce modèle de combustion repose sur le couplage de l'équation de la conduction thermique et d'une équation de cinétique chimique de type Arrhenius appelé équation de Šesták-Berggren [65]. Ce couplage est important car chacune des deux physiques a une influence sur l'autre : la cinétique chimique est fortement dépendante de la température ; elle gouverne la production de chaleur de la réaction de combustion et donc l'élévation de température du milieu. C'est ce comportement d'auto-entretien de la réaction qui caractérise la combustion et qui rend la simulation complexe et coûteuse en puissance et en temps de calcul. Le logiciel éléments finis COMSOL Multiphysics, conçu pour prendre en compte ce genre de couplage, est utilisé pour simuler le modèle de combustion.

4.2. Description du modèle

4.2.a. Modélisation physique de la combustion solide

Le transfert thermique est modélisé par un transfert conductif en milieu solide décrit par la relation suivante déjà utilisée dans le chapitre précédent :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda \nabla T) + Q \quad (4.1)$$

Où le terme Q est défini en fonction de l'avancement de la réaction chimique de combustion.

Nous avons vu qu'en pratique la composition chauffante est un milieu hétérogène poreux composé de fer et de perchlorate de potassium, mais on la modélisera comme un matériau homogène et isotrope. On ne dispose que des propriétés globales du matériau comprenant ses porosités : pour le modéliser comme un matériau poreux, il faudrait avoir les propriétés du gaz remplissant les porosités et de la composition chauffante avec une porosité nulle. En pratique les porosités sont remplies d'argon : ce gaz inerte ne participe pas à la réaction de combustion. On ne possède pas les propriétés du matériau sans porosité et nous ne sommes pas capable de le mesurer, et les lois de mélanges demandent des hypothèses fortes. C'est donc la conductivité effective mesurée dans le Chapitre 2 qui est utilisée.

Étant donné que la composition chauffante est confinée et ne produit en théorie pas de gaz, on suppose l'absence de transfert convectif. De même, on négligera le transfert radiatif au sein de la composition : il est négligeable dans le cas de la combustion solide en milieu hétérogène. De plus, il n'est pas pris en compte dans les publications traitant de modèles similaires que nous prenons comme référence [5, 75, 76]. Il n'y a pas de changement de phase à proprement parler : il s'agit d'un passage des réactifs aux produits de combustion. On modélisera cependant le changement de matériau provoqué par la combustion comme un changement de phase entre des réactifs solides vers les produits solides sans chaleur latente : la réaction de transformation des réactifs en produits est globalement exothermique, et cette production de chaleur apparaît dans l'équation de la chaleur (4.1) dans le terme Q .

Le papier chauffant est modélisé par une condition aux limites de température imposée pendant un temps limité : nous reviendrons plus en détail sur les équations utilisées dans les parties suivantes. Cette condition se propage le long de la limite où est située le papier : le trou central pour le modèle 2D axisymétrique ou un secteur angulaire de la surface latérale pour le modèle 3D. En pratique, le papier sera simplement modélisé par une condition aux limites.

La vitesse de propagation et l'épaisseur du front de combustion du papier utilisées comme données d'entrée dans le modèle sont déterminés grâce à des images de caméra rapide de la combustion d'un rouleau de papier chauffant. Ces images permettent de visualiser uniquement la progression de la flamme : sa luminosité ne permet pas de distinguer le papier non brûlé (représenté en pointillés blancs Figure 4.2) et son environnement. Pendant la prise de ces vidéos, le rouleau est posé sur un support et brûle sans confinement. Il est

allumé manuellement à l'aide d'une résistance chauffante. La combustion du rouleau entier, long de 225 mm (Figure 4.2) permet d'estimer la vitesse de combustion du rouleau à environ 1 m/s mais ne permet pas de distinguer un front dont on pourrait mesurer l'épaisseur : en l'absence de confinement, on observe que les gaz chauds générés par le papier provoquent l'emballement de la combustion et la dispersion rapide du papier.

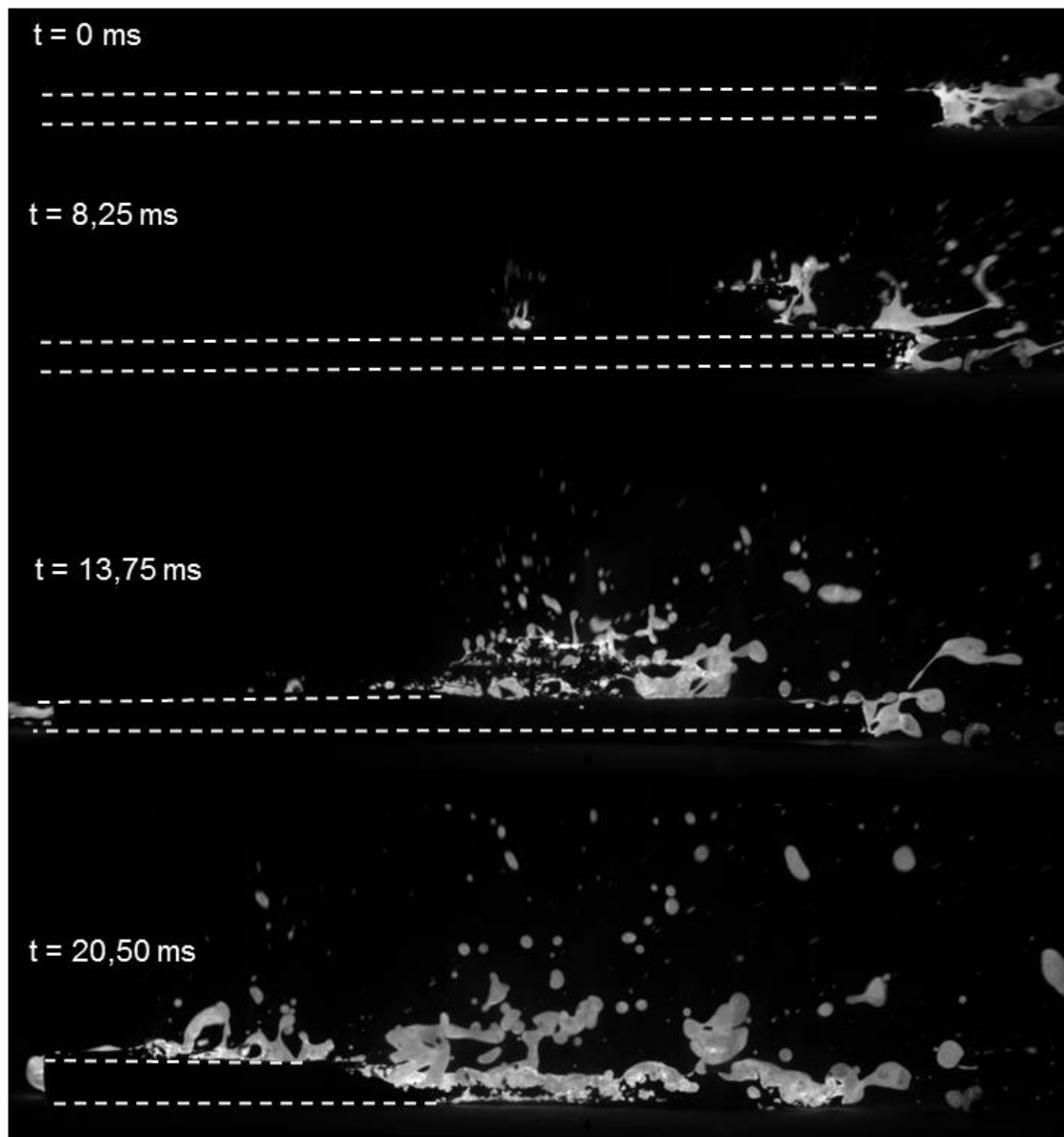


Figure 4.2 : Images de la combustion d'un rouleau de papier chauffant prises par caméra rapide

Pour éviter l'emballement et la dispersion du papier, la combustion d'un demi rouleau de papier (Figure 4.3) a été filmée. On observe une vitesse 5 fois plus faible, mais on peut distinguer un front d'une épaisseur de l'ordre du millimètre au maximum.

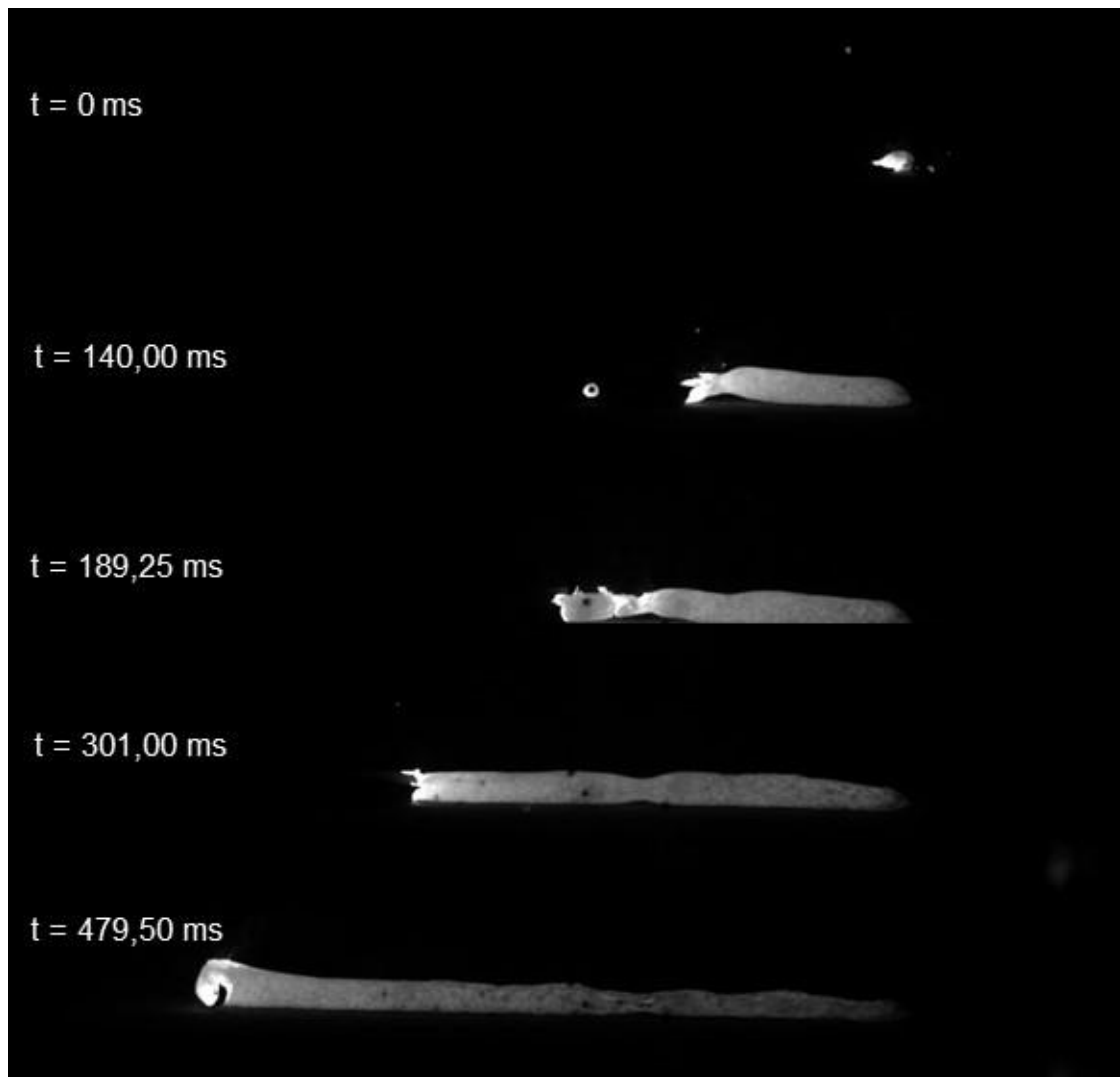
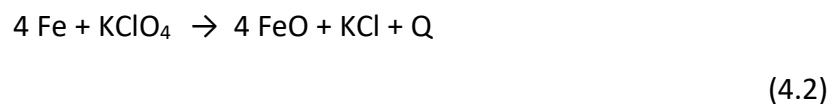


Figure 4.3 : Images de la combustion d'un demi-rouleau de papier chauffant prises par caméra rapide

L'objectif du papier chauffant est de déclencher la réaction chimique de combustion de la composition chauffante fer/perchlorate de potassium, qui est décrite par l'équation :



La stœchiométrie de cette réaction est atteinte pour 61,7 % de fer et 38,3 % de perchlorate de potassium en masse. La composition Fe/KClO₄ n'est pas utilisée en pile thermique en proportion stœchiométrique à cause de la trop forte énergie dégagée et de la température de flamme trop élevée qui détériorerait le reste de la pile. La composition modélisée ici contient 84 % de fer et 16 % de perchlorate de potassium.

La cinétique chimique de cette réaction est modélisée par une équation de type Arrhenius appelée équation de Šesták-Berggren [64] :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \alpha^m (1 - \alpha)^n A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4.3)$$

Les paramètres cinétiques m , n , A et E_a obtenus par Alkan et al. [64] et présentés sur le Tableau 1.2 seront utilisés.

L'avancement de la réaction est une grandeur qui traduit la proportion de réactifs qui a été consommée. Elle permet de décrire la progression de la réaction et de calculer le terme source Q venant de la combustion :

$$Q = \rho * \Delta H * \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (4.4)$$

Où ρ est la masse volumique de la composition chauffante et ΔH son enthalpie massique de combustion.

Une modélisation plus complète de la cinétique chimique a été envisagée. La concentration des différents réactifs et produits était gérée localement et dictait le déroulement de la réaction chimique. Différents modèles ont été simulés avec cette chimie, mais ils engendraient des difficultés numériques de convergence et des temps de calculs importants : quelques itérations de ce modèle seront présentées dans la suite de ce chapitre. Cette modélisation fine n'est de toute façon pas nécessaire pour décrire le comportement thermique et donc la combustion de cette composition.

4.2.b. Propriétés de la composition chauffante

Nous étudierons la composition modélisée par Koyuncu et al. [4] avec une porosité correspondant aux standards donnés par Guidotti et al. [6]. La composition chauffante étudiée ici est composée de 84 % massique de fer Fe , de 16 % massique de perchlorate de potassium KClO_4 et possède une porosité de 40 %. C'est la composition chauffante B décrite dans le chapitre 2 : ses propriétés thermophysiques sont données Tableau 4.1 :

	Composition chauffante (réactifs Fe/KClO_4)	Composition chauffante (produits FeO/KCl)
Masse volumique (kg/m^3)	3414	3414
Capacité calorifique (J/(kg.K))	600	800
Conductivité thermique (W/(m.K))	2,003	1,502

Tableau 4.1. Propriétés de la composition chauffante avant et après combustion

La capacité calorifique est mesurée par la société ASB qui a fabriqué les compositions. La masse volumique a été mesurée à la fabrication par pesée et mesure dimensionnelle. La mesure de la conductivité thermique est décrite dans le chapitre 2. Les propriétés cinétiques publiées par Alkan et al. [64] et présentées sur la Tableau 1. sont utilisées. La sensibilité de la simulation à ces paramètres a été étudiée : les résultats seront présentés dans ce chapitre.

4.2.c. Description de la simulation numérique

La simulation porte sur la combustion d'une composition chauffante aux propriétés décrites partie 4.2.b. Propriétés de la composition chauffante amorcée par un papier chauffant central. Elle se présente sous la forme d'un cylindre percé d'un trou en son centre pour accueillir le papier chauffant (voir Figure 4.4). Le modèle est simulé avec le logiciel de calcul éléments finis COMSOL Multiphysics. La symétrie axiale permet de modéliser la composition en 2D axisymétrique. La géométrie simulée est plus petite que celle d'une vraie composition chauffante : la quasi-discontinuité chimique et thermique introduite par le front de flamme (c'est-à-dire les forts gradients de concentration et de température) oblige à utiliser un maillage très fin (de l'ordre du micron). Le couplage de la cinétique chimique et du transfert thermique nécessite des pas de temps pouvant passer sous la nanoseconde. Dans ces conditions, simuler une composition chauffante réelle de plusieurs dizaines de millimètres de diamètre extérieur et de l'ordre de plusieurs dixièmes de millimètres d'épaisseur demanderait un temps de calcul trop important.

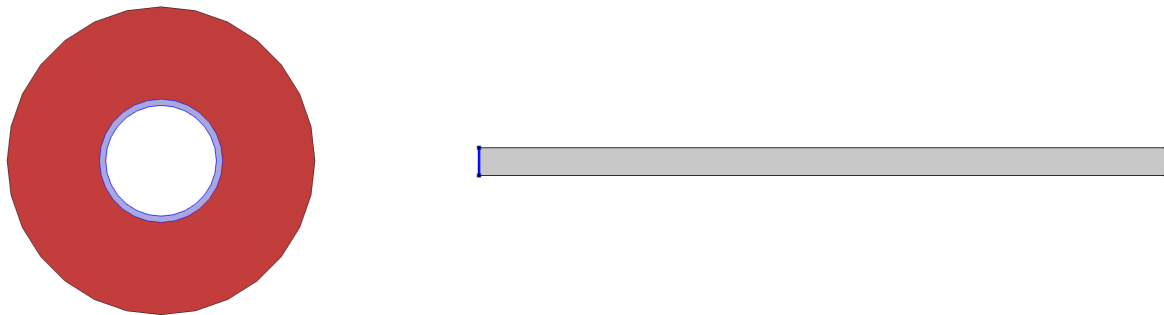


Figure 4.4 : Schéma d'une composition chauffante en rouge avec papier chauffant en bleu dans le trou central (gauche) et sa modélisation 2D axisymétrique (droite) avec la condition aux limites modélisant le papier chauffant en bleu

La géométrie choisie mesure 40 μm sur 1000 μm . L'axe de symétrie est placé au centre du trou central de 6 mm de diamètre. La longueur reste suffisante pour atteindre un régime de combustion établi, et une augmentation de l'épaisseur augmente significativement le temps de calcul sans changer le comportement et la vitesse de combustion. Le maillage choisi est constitué de quadrangles structurés de 2 μm par 1,16 μm : il est suffisamment fin pour permettre d'obtenir une progression régulière du front de combustion. Un maillage plus fin (0,8 μm par 0,5 μm) n'apporte pas de différences notables concernant la vitesse et la

régularité du front de combustion mais augmente le temps de calcul d'un facteur 10. Un maillage plus grossier (5 μm par 4 μm) introduit des irrégularités sur la progression du front de combustion et un allumage saccadé.

Le transfert thermique est géré par l'équation de la chaleur (équation (4.1)) qui a été utilisée dans le chapitre précédent. On suppose que la composition chauffante est maintenue en position par l'empilement dont elle fait partie. Le terme Q_s correspond au terme source résultant de la réaction de combustion de la composition simulée sous la forme d'une puissance de chauffe surfacique décrite par l'équation (4.4). C'est sa dépendance à l'évolution de l'avancement qui rend le couplage avec la cinétique chimique nécessaire. La température initiale est de 300 K sur tout le domaine simulé. Une condition aux limites adiabatique est imposée à toutes les limites :

$$-n * q = 0 \quad (4.6)$$

Où n est la normale à la limite et q le flux thermique.

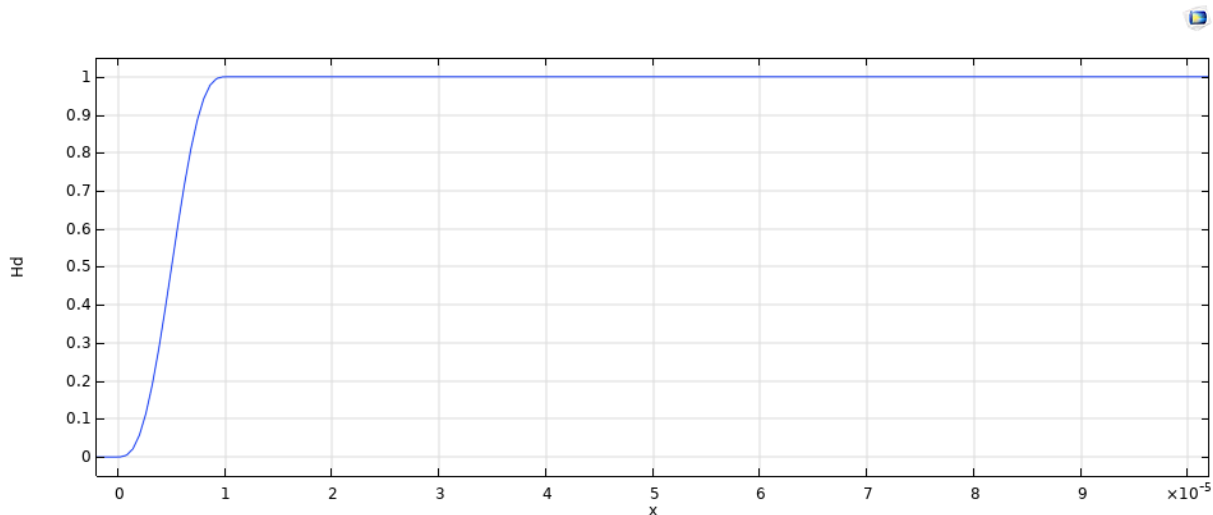
L'allumage de la composition chauffante par le papier chauffant est modélisé par une condition aux limites qui vient temporairement remplacer la condition adiabatique à l'endroit où la composition est en contact avec le papier (sur le bord gauche représenté en bleu Figure 4.4). Cette condition prend en compte la combustion et l'extinction progressive du papier avec les propriétés données Partie 4.2.a. Modélisation physique de la combustion solide : elle est écrite par l'équation :

$$\begin{cases} \text{Si } t < \left(100 \mu\text{s} + \frac{z}{v}\right), & T(0, z) = 300 + 1500 * H_{5*10^{-6}}\left(t - \frac{z}{v}\right) \\ \text{Sinon,} & (-n * q)(0, z) = 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

Où t est le temps, z la coordonnée du point dans l'épaisseur de la composition et v la vitesse de combustion du papier (que l'on prend égale à 1 m/s). La fonction $H_{5*10^{-6}}(t-z/v)$ est une fonction de Heaviside (tracée Figure 4.5) dont la montée est lissée entre 0 et 10^{-5} , définie comme ceci :

$$H_d(x) = \begin{cases} 0 & , \quad x \leq -d \\ 0,5 + 0,9375 * \left(\frac{x}{d}\right) - 0,625 * \left(\frac{x}{d}\right)^3 + 0,1875 * \left(\frac{x}{d}\right)^5 & , \quad x \in]-d, d[\\ 1 & , \quad x \geq d \end{cases} \quad (4.8)$$

Cela revient à considérer que le papier chauffant monte en température progressivement en 10 μs , reste en température pendant 100 μs . Ensuite, la condition aux limites de température imposée est remplacée par une condition adiabatique. Ce lissage de la montée en température est nécessaire à la stabilité numérique du calcul.

Figure 4.5 : Fonction de Heaviside H_d

La cinétique chimique est gérée par l'équation de Šesták-Berggren (équation (4.3)) écrite dans le module prévu pour la résolution des équations aux dérivées partielles nommé « EDP, forme coefficient » dans COMSOL. On remarque la dépendance en température présente dans l'exponentielle qui rend nécessaire le couplage avec l'équation de la chaleur. Le taux d'avancement α est restreint dans cette équation sur le domaine $[0, 1]$: cet intervalle est réduit à $[\varepsilon=2,2204 \times 10^{-16}, 1]$ dans notre modèle pour permettre à la réaction de s'initier. En effet, la dérivée temporelle du taux d'avancement peut rester nulle indéfiniment si $\alpha = 0$ car la dérivée temporelle est directement proportionnelle au taux d'avancement. Les fonctions minimum et maximum sont utilisées dans l'équation (4.3) pour maintenir autant que possible l'avancement dans l'intervalle $[\varepsilon, 1]$. Les valeurs initiales de l'avancement et de sa dérivée temporelle sont toutes deux fixées à l'epsilon machine de COMSOL $\varepsilon=2,2204 \times 10^{-16}$ pour permettre le démarrage de la réaction. Une condition aux limites de flux nul est appliquée à toutes les limites.

Le solveur implicite BDF (Backward Differentiation Formula) est utilisé. Il est généralement recommandé d'utiliser un solveur explicite pour traiter les problèmes temporels, surtout ceux nécessitant un pas de temps faible, ce qui est notre cas. Cependant l'utilisation d'un solveur explicite pour un calcul éléments finis dans le logiciel COMSOL ne fonctionne pas si l'un des composants de la matrice masse dépend de la variable résolue. Dans le cas de la résolution de l'équation de la chaleur, la variable résolue est la température, et la capacité calorifique et la masse volumique font partie de la matrice masse du formalisme de la méthode des éléments finis. Pour permettre cette dépendance en température, le solveur implicite BDF a été choisi. L'ordre 1 est le seul qui permette la stabilité de la simulation : il est nécessaire d'éviter l'emballement de la combustion pour empêcher la divergence du calcul. Cela est seulement possible avec un solveur d'ordre 1 dont l'amortissement permet de lisser les forts gradients de température et d'avancement.

La gestion du pas de temps est laissée au logiciel avec une limite haute à ne pas dépasser : cela permet d'adapter en temps réel le pas de temps aux difficultés de calculs

rencontrées. Cette adaptation est faite grâce à un estimateur d'erreur calculé avec la méthode des résidus. La limite haute du pas de temps est de 1 μ s pendant la première milliseconde pour s'assurer que la combustion démarre correctement. Après cela, la limite de pas de temps est fixée à 10 μ s. En pratique, les pas de temps sont majoritairement compris entre 10 ns et 50 ns.

Un couplage fort est appliqué entre le transfert thermique et la cinétique chimique. Cette approche consiste à résoudre tous les couplages dans un seul système d'équations sans passer par des itérations séparées pour chaque physique, contrairement au couplage ségrégué qui résout chaque physique séparément. Le couplage fort utilisé par COMSOL est une adaptation de la méthode de Newton-Raphson pour les problèmes multiphysiques. Le couplage fort est plus robuste et permet de mieux traiter la discontinuité de la combustion sans provoquer d'instabilités. Il est plus adapté à la résolution de problème raides comme c'est le cas ici. Il permet d'obtenir une meilleure définition du front de flamme que le solveur ségrégué. Ce dernier solveur a été utilisé dans tous les premiers modèles, jusqu'à ce que le couplage fort le remplace pour corriger les points chauds aberrants : nous verrons cela plus en détail dans la prochaine partie.

4.3. Mise en place du modèle : définition de la cinétique chimique

Les premiers modèles de combustion simulés utilisaient le module « Chimie » pour décrire la cinétique de la réaction et le module « Transport d'espèces diluées » pour définir la concentration des espèces chimiques présentes. Toutes les propriétés de transports ont été fixées pour traduire l'absence de déplacement de matière : ce module est présent uniquement pour permettre l'utilisation de la concentration dans la chimie. Dans ces modèles, la cinétique chimique est gérée par le taux de réaction :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A e^{\frac{-Ea}{RT}} * \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (4.9)$$

Cette équation est décrite partie I.4.b. : elle est utilisée dans la modélisation de Koyuncu et al. [5]. Elle définit la vitesse de conversion des réactifs en produits. Le taux d'avancement est déterminé par l'évolution de la concentration du réactif limitant, le KClO_4 :

$$\alpha = 1 - \frac{C_{\text{KClO}_4}}{C_{\text{KClO}_4,0}} \quad (4.10)$$

L'intérêt de ce choix est de pouvoir modéliser localement la composition chimique. Cela permettrait d'étudier l'influence des hétérogénéités sur le comportement de la combustion si l'on décide de complexifier le modèle et de passer à une description hétérogène du système par la suite. En procédant ainsi, on peut gérer le changement de propriétés matériaux avec les proportions réactifs/produits pilotées par la cinétique chimique. Cette modélisation est plus précise, mais elle a plusieurs inconvénients. Elle nécessite un temps de

calcul important : plusieurs jours de calculs au minimum. L'autre problème majeur est le grand nombre de paramètres présents dans les modules « Chimie » et « Transport d'espèces dilués » : la plupart de ces paramètres ne sont pas utilisés pour notre modèle. Cela participe aux temps de calculs très longs constatés et entraîne des comportements aberrants.

Les autres paramètres de ces modèles (conditions initiales, maillage, ...) sont similaires à ceux décrits partie IV.2.c. Plusieurs ont été modifiés au cours des différentes itérations, notamment les conditions initiales et le maillage. Même si le modèle retenu n'utilise pas cette façon de gérer la cinétique chimique, nous allons présenter quelques-unes des itérations non retenues mais néanmoins intéressantes.

Plusieurs de ces modèles représentent l'énergie d'allumage délivrée par le papier chauffant par une élévation surfacique de température sous la forme d'une condition initiale au lieu d'une condition aux limites. Cette condition représente la première apparition de la zone de préchauffage dans la composition, qui a été représentée Figure 1.8 dans la partie présentant la bibliographie. La température de préchauffage (1800 K, ordre de grandeur de la température de flamme de la composition Fe/KClO₄) et la température ambiante (300 K) sont séparées par une zone de transition lissée sur environ 50 μm . Cette simulation de l'allumage (représentée Figure 4.6) plus étalé dans l'espace qu'une condition aux limites permet d'éviter les changements de températures trop abrupts et difficiles à gérer numériquement amenés par une condition de température fixe aux limites.

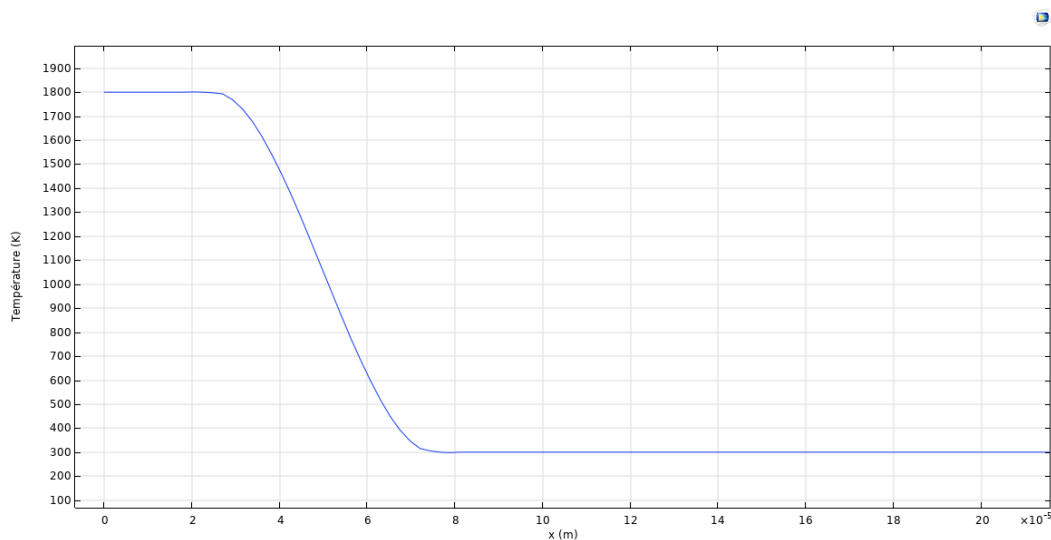


Figure 4.6 : Condition d'allumage surfacique : profil de température initial en fonction de la position radiale x

Les premiers modèles testés de ce type rencontrent des problèmes de divergence dus à une production de chaleur aberrante dans des zones où la combustion est achevée. Ils se traduisent par une élévation de température anormale pouvant dépasser 10000 K (illustrée Figure 4.7). Cette chaleur excédentaire provient des variations d'avancement qui se

produisent quand celui-ci se rapproche de 1 ($\sim 1-\epsilon$) : quand la variation de l'avancement devrait lui faire dépasser 1, les limites mises en place sur l'avancement l'empêche d'augmenter mais la dérivée temporelle est tout de même positive. L'avancement n'atteint jamais exactement 1 en tout point : il reste bloqué à une valeur très proche de 1 avec une dérivée temporelle positive à certains endroits et continue à produire de la chaleur alors que la combustion est achevée.

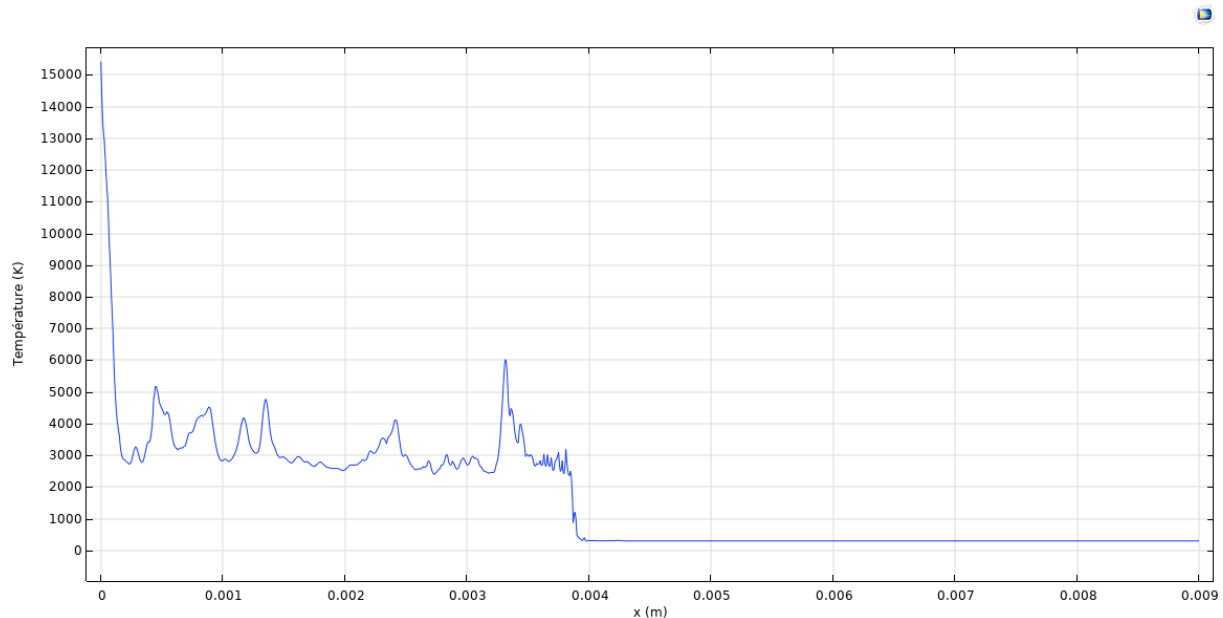


Figure 4.7 : Température sur le bord supérieur de la composition chauffante : illustration des températures anormales après 0,3 ms simulées

Ces problèmes ont été résolus en utilisant une valeur arrondie au millième de l'avancement pour calculer le terme source Q. Cela suffit pour éviter la production de chaleur aberrante, mais la condition d'allumage n'est plus suffisante et la combustion finit par s'éteindre, même en augmentant la température de préchauffage à 2800 K (la température de flamme du papier chauffant). En doublant la taille de la zone de préchauffage, on arrive à obtenir une combustion auto-entretenu, mais sa vitesse de 0,01 m/s est trop faible par rapport à la vitesse de 0,1 m/s estimée sur ce type de composition. Cette estimation vient des mesures de vitesse de combustion effectuées sous air. Ces mesures ne sont pas faites dans les conditions réelles de fonctionnement de la composition. Elles ont servi de références avant que des mesures plus précises aient été effectuées.

Finalement, nous avons remarqué un problème de couplage entre les modules « Chimie » et « Transfert thermique dans les solides » en reconstruisant progressivement le modèle et en le testant à chaque fois. En étudiant le problème, nous sommes remontés jusqu'à des paramètres auxquels nous n'avons pas accès. Nous avons donc décidé d'abandonner le module « Chimie » pour utiliser le module de résolution d'équation « EDP, forme coefficient » pour avoir plus de contrôle sur notre modèle. C'est le modèle qui est décrit partie 4.2.c, et dont on présentera les résultats dans la quatrième partie.

Contrairement aux modèles utilisant le module « Chimie », ce nouveau modèle résout uniquement l'équation de cinétique chimique de Šesták-Berggren gouvernant l'évolution de l'avancement. On élimine ainsi tous les paramètres superflus qui perturbent et alourdissent le modèle, ce qui résout le problème de couplage et réduit fortement le temps de calcul qui n'est plus que de quatre heures environ. Bien qu'on ne définisse plus les concentrations, on peut tout de même les déduire des valeurs locales de l'avancement. Cela suffit à décrire le comportement de la combustion tant que l'on considère notre composition comme un matériau homogène, ce qui est le cas dans cette thèse.

Ce type de modèle est plus facile à allumer : la condition d'allumage par une température imposée décrite équation (4.7) et Figure 4.4 est utilisée. Les premières itérations de ce modèle donnaient des vitesses (1,7 m/s) et des températures (>3000 K) trop élevées comparées aux valeurs de 0,1 m/s et 2000 K estimées. Le front de chaleur observé est irrégulier et possède plusieurs points chauds, comme on le voit Figure 4.8. On remarque aussi d'importants points chauds dans la partie brûlée (à gauche Figure 4.8) :

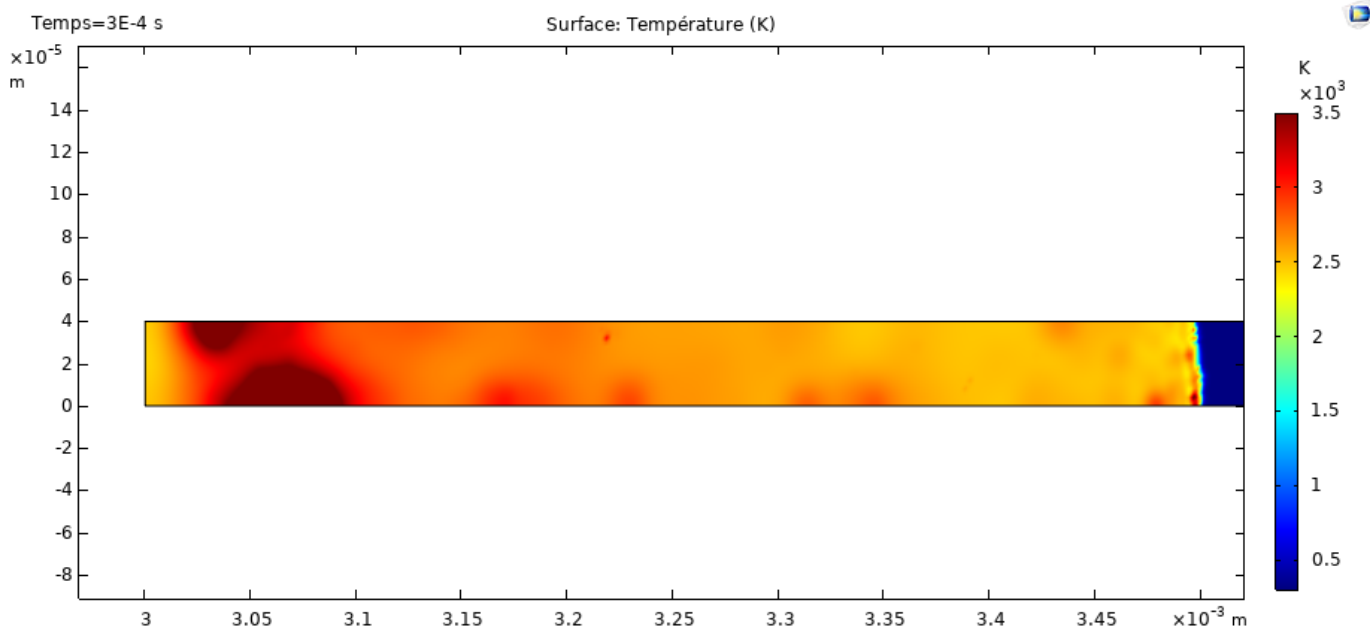


Figure 4.8 : Températures du front de combustion et de la partie brûlée de la composition chauffante (couplage ségrégué)

En remplaçant le couplage ségrégué utilisé jusqu'ici par un couplage fort, nous réglons en partie ces problèmes. Le pic de température de 2830 K est très localisé et il n'y a pas de point chaud dans la partie brûlée, comme on le voit Figure 4.9. La vitesse de combustion est de 0,69 m/s, ce qui est là encore plus élevé qu'attendu, mais la température moyenne derrière le front de combustion est de 2050 K, ce qui est plus réaliste. Le couplage fort est donc conservé pour la suite. Il reste le problème du taux d'avancement, qui est en moyenne à 1,2 dans la zone brûlée (Figure 4.10), ce qui explique la vitesse trop importante.

4.3. Mise en place du modèle : définition de la cinétique chimique

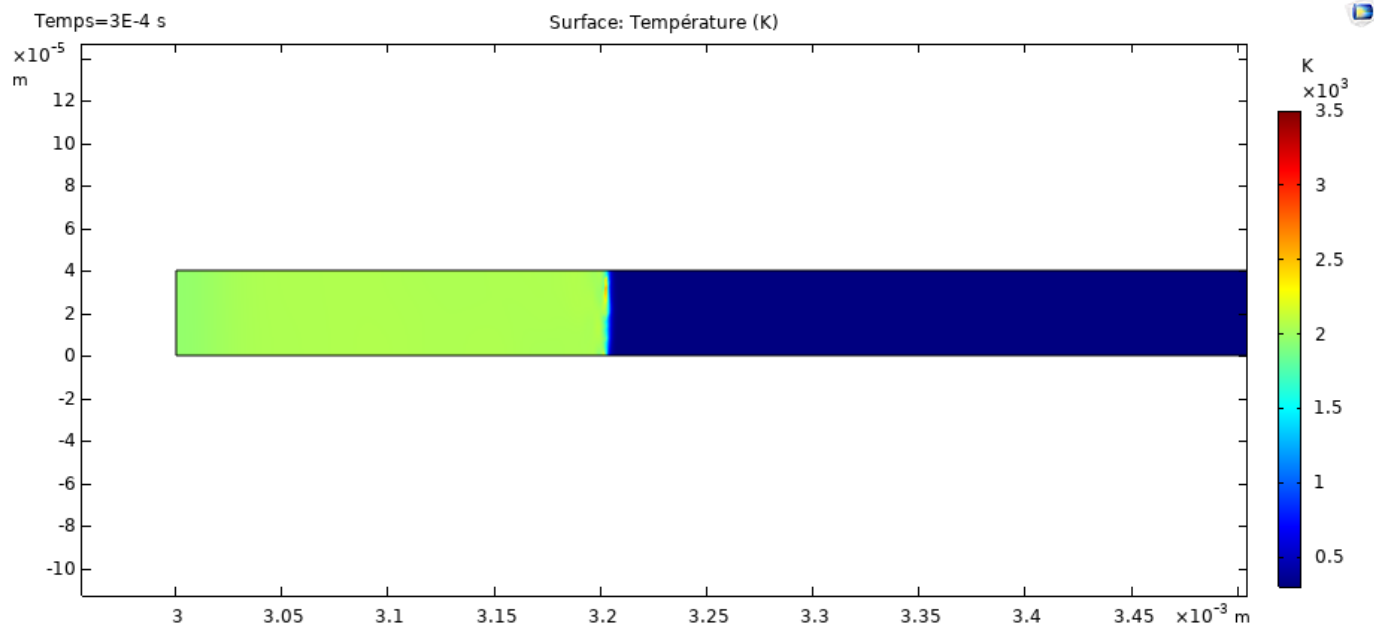


Figure 4.9 : Températures du front de combustion et de la partie brûlée de la composition chauffante (couplage fort)

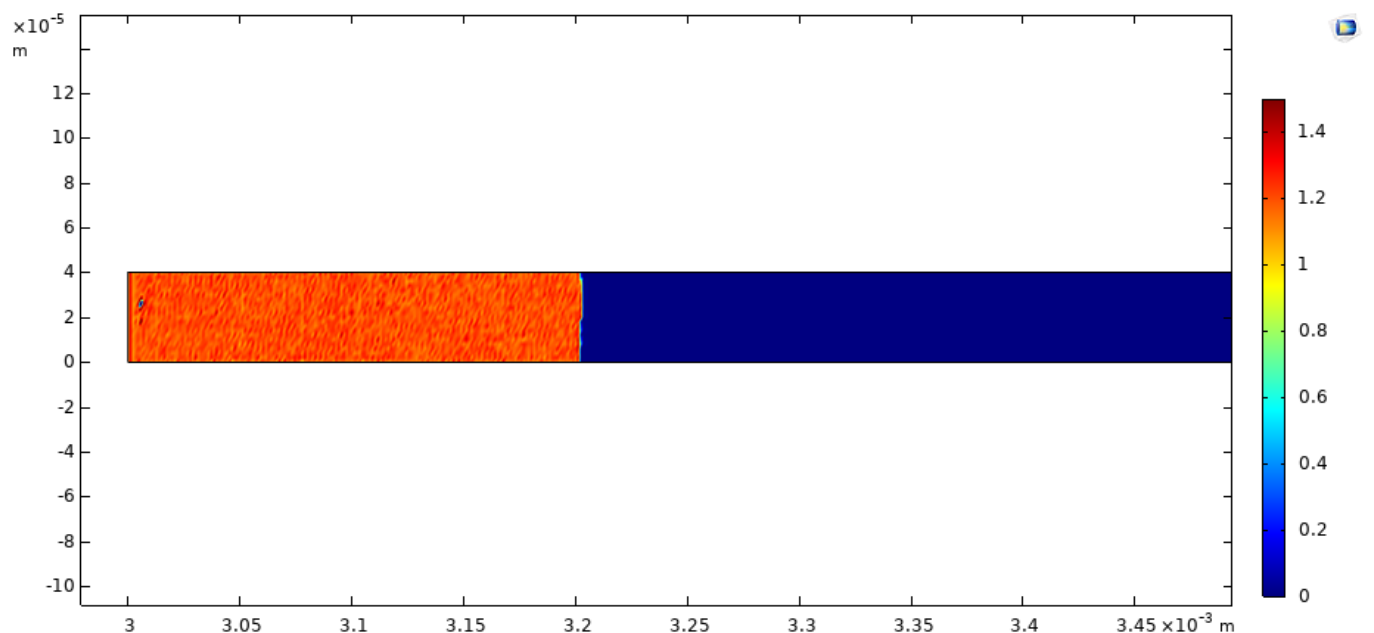


Figure 4.10 : Taux d'avancement du front de combustion et de la partie brûlée de la composition chauffante (couplage fort)

Il apparaît donc que la réaction chimique avance plus qu'elle ne le devrait physiquement, nous avons donc mis en place un « limiteur physique » : la température de disruption. Cette méthode est décrite par Brotman et al. ainsi que par Lahiner et al. [74, 75] qui l'utilisent pour différentes compositions pyrotechniques. Elle consiste à imposer une

température d'arrêt à la réaction chimique et sa production de chaleur : cette température correspond à la plus basse des températures de vaporisation des espèces participant à la réaction. Les auteurs de cette méthode considèrent que ce changement de phase perturbe les interactions entre les espèces et interrompt la réaction.

Dans notre cas, c'est l'ébullition du chlorure de potassium KCl à 1686 K qui remplit ce rôle. On remarque de faibles dépôts de KCl dans le reste de la pile après combustion. Cela signifie qu'une partie seulement du KCl s'évapore, ce qui confirme que l'on a atteint sa température d'évaporation sans la dépasser. Le lien de causalité entre ce changement d'état et l'arrêt de la combustion n'est pas établi : néanmoins, cette observation montre que la température maximale de combustion correspond à cette température d'évaporation. De plus, on obtient avec ce limiteur physique un avancement moyen de 1,0 dans la zone brûlée et une vitesse de combustion de 0,222 m/s, de l'ordre de la vitesse estimée de 0,1 m/s.

Ce limiteur physique nous permet d'obtenir un modèle qui permet de décrire qualitativement le comportement de la combustion de la composition chauffante Fe/KClO₄. Pour être au plus proche de notre matériau, nous allons ajuster les paramètres cinétiques pour les adapter à notre composition chauffante spécifiquement.

4.4. Résultats de simulation et ajustement des paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques A , E_a , m et n utilisés viennent des mesures effectuées par Alkan et al. [68] sur une composition chauffante fer/perchlorate de potassium ayant les mêmes caractéristiques que la nôtre. Ces valeurs sont une bonne base pour démarrer les calculs, mais nous avons décidé de les ajuster par simulation pour correspondre au mieux aux propriétés de notre composition. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs études paramétriques sur ces propriétés cinétiques.

La valeur de référence qui nous servira à évaluer la précision de cette simulation est la vitesse de combustion. Jusqu'ici, on avait pris une vitesse de combustion de 0,1 m/s comme référence car on ne disposait pas de vitesse de combustion mesurée dans les conditions réelle. Nous avons fait nos nouvelles mesures de référence, cette fois dans les conditions de fonctionnement réaliste de la composition chauffante, grâce à l'expérience de validation « clampstack » qui sera présentée dans le chapitre suivant. Dans cette expérience, on utilise trois thermocouples alignés et fichés dans un disque métallique placé au contact d'une composition chauffante au sein d'un empilement représentatif d'une pile thermique pour mesurer la propagation du front de flamme. Grâce au décalage temporel de montée en température de ces trois thermocouples on déduit la vitesse de combustion de la composition chauffante. Cette vitesse est de 0,3 m/s d'après les résultats de l'expérience clampstack.

Nous utilisons cette référence de 0,3 m/s pour déterminer les paramètres cinétiques. Dans un premier temps, deux études paramétriques ont été réalisées sur les couples (m , n) et ($\ln(A)$, E_a) pour évaluer leur influence sur la vitesse de combustion. Les résultats de ces études sont donnés Tableau 4.2 et Tableau 4.3 et représentés Figure 4.11 et Figure 4.12 :

Vitesse de combustion (m/s)				
E_a (kJ/mol) \ $\ln(A)$	28	29	29.5	30
205	0,178	0,296	0,380	0,480
215	0,118	0,200	0,260	0,334
220	0,096	0,166	0,213	0,276
230	Pas de combustion	0,110	0,144	0,186

Tableau 4. 2. Influence de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel sur la vitesse de combustion (avec $m = 0,373$ et $n = 0,755$)

Vitesse de combustion (m/s)

$m \setminus n$	0,6	0,7	0,8	0,9
0,2	0,236	0,230	0,224	0,219
0,3	0,216	0,214	0,210	0,205
0,4	0,208	0,201	0,196	0,191
0,5	0,194	0,188	0,182	0,178

Tableau 4. 3. Influence des paramètres cinétiques m et n sur la vitesse de combustion (avec $E_a = 217$ kJ/mol et $\ln(A) = 29,16$)

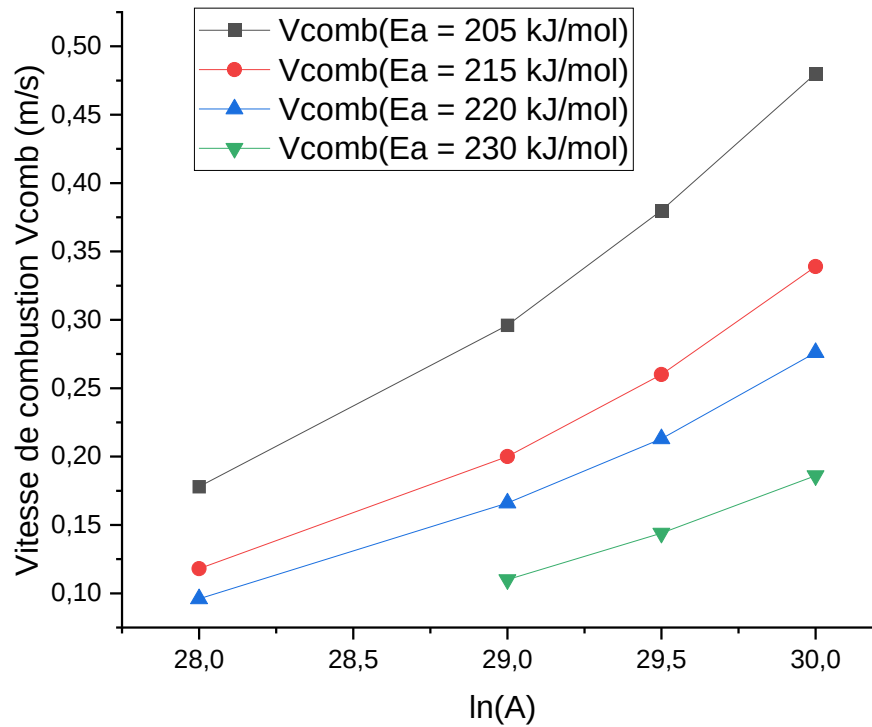


Figure 4.11 : Vitesse de combustion en fonction du logarithme du facteur pré-exponentiel pour chaque énergie d'activation

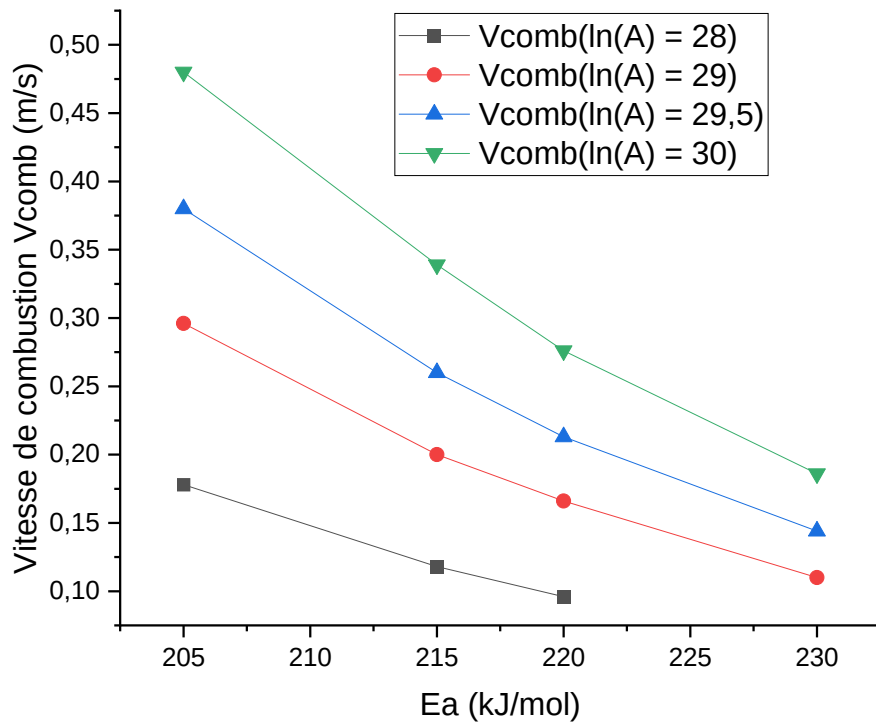


Figure 4.12 : Vitesse de combustion en fonction de l'énergie d'activation pour chaque facteur pré-exponentiel

On remarque que sur les intervalles de valeurs choisis, les paramètres m et n influent nettement moins sur la vitesse de combustion que les paramètres E_a et $\ln(A)$. On voit cela sur les Tableaux 4.2 et 4.3 : une diminution de E_a de 205 à 230 kJ/mol (12%) entraîne une augmentation de la vitesse de combustion de 258 % à 269%. Une augmentation de 28 à 30 (7 %) de $\ln(A)$ entraîne une augmentation de la vitesse de combustion de 270 % à 288 %. En revanche, les variations de vitesse obtenues en faisant varier les paramètres m et n séparément sont de l'ordre de 10 % au maximum.

On se concentrera donc sur ces deux derniers pour notre ajustement. La difficulté est que nous n'avons qu'un seul résultat de référence, la vitesse de combustion, pour déterminer ce couple de paramètres. On a donc une infinité de couples (E_a , $\ln(A)$) correspondant à chaque vitesse, comme on le voit Figure 4.13 :

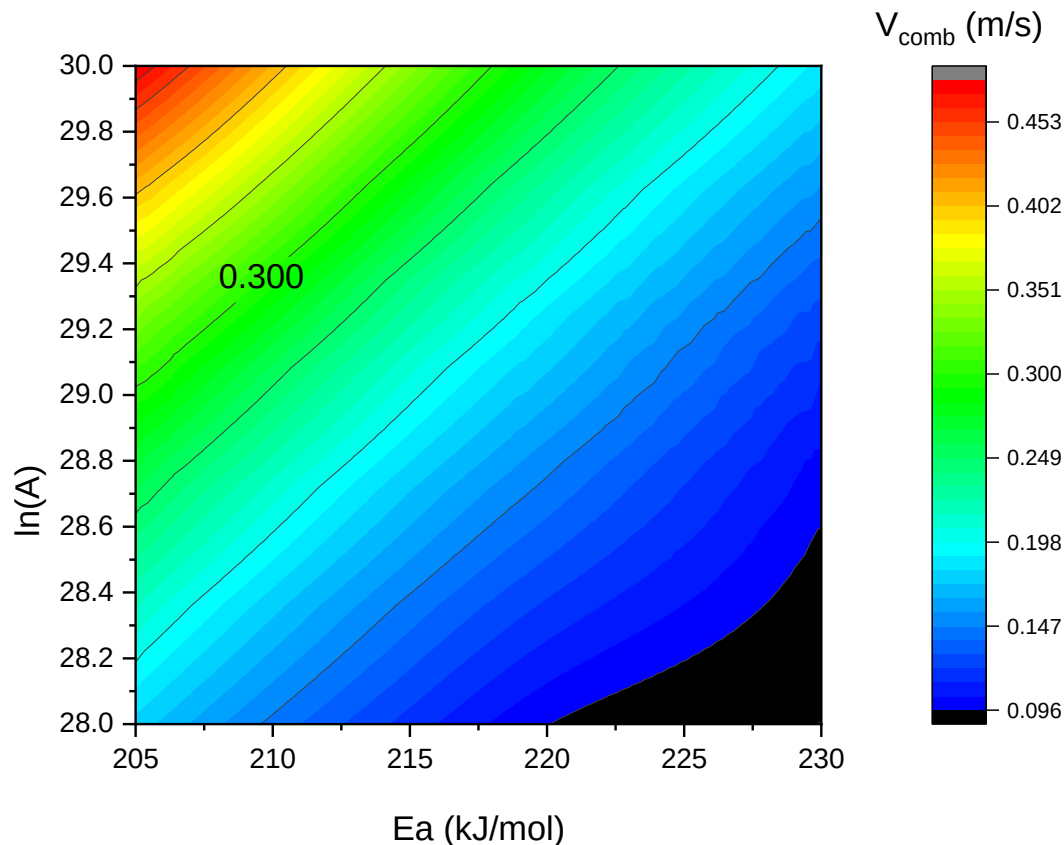


Figure 4.13 : Évolution de la vitesse de combustion V_{comb} en fonction de l'énergie d'activation E_a et du logarithme du facteur pré exponentiel $\ln(A)$

Alkan et al. [68] ont obtenu leurs paramètres par Analyse ThermoDifférentielle (ATD) en suivant les recommandations de l'ICTAC [97]. En utilisant cette méthode, ils déterminent dans un premier temps l'énergie d'activation E_a puis les paramètres m et n avant de fixer la valeur de $\ln(A)$ à partir des trois valeurs précédentes. En effet, l'énergie d'activation est déterminée en fonction du taux de conversion par la méthode isoconversionnelle de Starink [98]. Des tracés de références sont ensuite employés pour déterminer le modèle de réaction représenté par les paramètres n et m . Cette méthode fait appel à une valeur moyenne de l'énergie d'activation. Enfin, le facteur pré-exponentiel est calculé à partir de l'énergie d'activation et du modèle ce qui en fait la grandeur la moins fiable des quatre, son calcul accumulant les erreurs précédentes.

Vu cette manière de procéder, on peut déduire que $\ln(A)$ joue le rôle de variable d'ajustement. De plus, le facteur pré-exponentiel est directement proportionnel à la dérivée temporelle de l'avancement et donc à la vitesse de combustion. Nous avons donc décidé de conserver l'énergie d'activation calculée par Alkan et al. et d'adapter la valeur de $\ln(A)$ pour correspondre au mieux à notre composition chauffante. Pour cela, nous avons fait une étude paramétrique sur $\ln(A)$ en fixant les trois autres paramètres cinétiques (m, n et E_a) aux valeurs déterminées par Alkan et al. Les résultats de cette étude sont donnés Tableau 4.4 :

4.4. Résultats de simulation et ajustement des paramètres cinétiques

$\ln(A)$	29	29.5	30	30.5	31
$V_{\text{comb}} \text{ (m/s)}$	0.186	0.240	0.305	0.386	0.457

Tableau 4. 4. Influence de $\ln(A)$ sur la vitesse de combustion (avec $E_a = 217 \text{ kJ/mol}$, $m = 0,373$ et $n = 0,755$)

Nous avons effectué une régression linéaire sur ces résultats représentée Figure 4.14. Le R^2 de 0.995 confirme l'hypothèse de la dépendance linéaire de la vitesse de combustion au logarithme du facteur préexponentiel A pour les paramètres E_a , m et n que nous avons fixés. D'après cette régression, on obtient une vitesse de combustion de 0.3 m/s qui a été mesurée pour $\ln(A) = 29.89$.

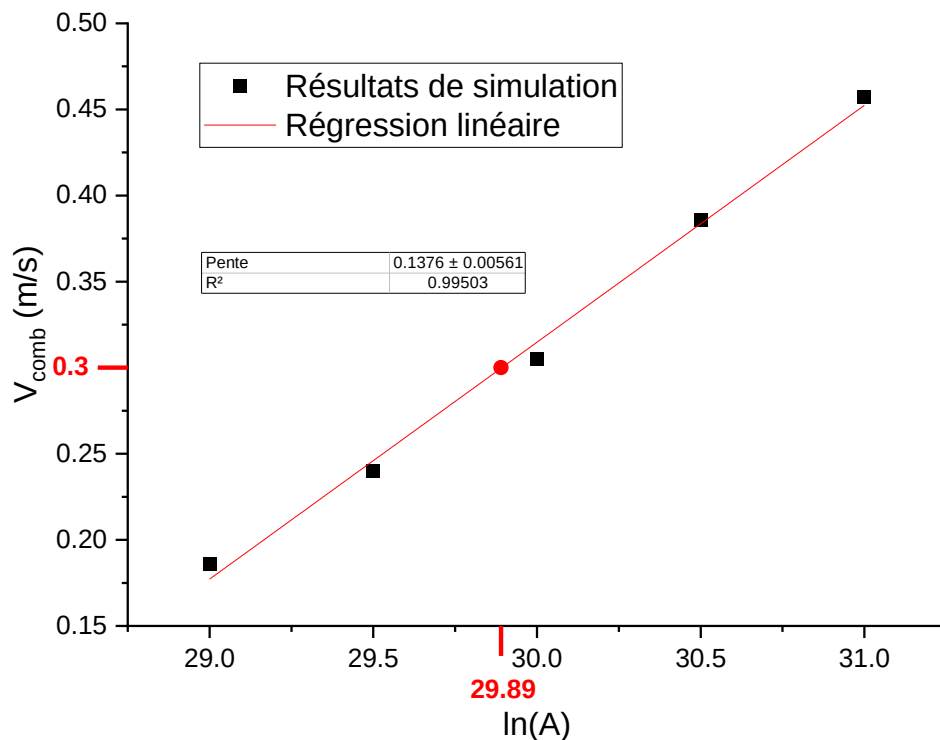


Figure 4.14 : Évolution de la vitesse de combustion en fonction de $\ln(A)$ pour $E_a = 217 \text{ kJ/mol}$, $m = 0,373$ et $n = 0,755$

Finalement, la simulation de la combustion adaptée à notre composition chauffante se fait avec les paramètres cinétiques $E_a = 217 \text{ kJ/mol}$, $\ln(A) = 29.89$, $m = 0,373$ et $n = 0,755$. Ces propriétés permettent de correspondre au mieux aux résultats expérimentaux qui ont été mesurés dans des conditions approchant celles de l'environnement d'une pile thermique. Cette expérience sera présentée en détails dans le chapitre suivant. Nous allons d'abord présenter une application possible de ce modèle de combustion : l'extinction de combustion.

4.5. Modélisation de l'extinction de combustion

Jusqu'à maintenant, nous avons modélisé le comportement nominal d'une composition chauffante, mais des anomalies viennent parfois perturber le déroulement de la combustion. Dans cette partie, nous allons étudier la modélisation des extinctions de combustion dans les compositions chauffantes de faible épaisseur. L'extinction de combustion est un phénomène intéressant à simuler pour tester la finesse de notre modèle : s'il est capable de le prendre en compte, cela montrera sa capacité à décrire l'auto-entretien ou non de la réaction de combustion, et pas seulement la propagation d'un front de combustion. Dans une pile thermique, ce phénomène apparaît notamment quand une composition est d'épaisseur trop faible. La chaleur produite par la combustion est trop faible pour pouvoir auto-entretenir la combustion compte tenu des transferts conductifs vers les couches voisines, généralement un protecteur métallique en inox et une cathode. Nous utiliserons l'inox, plus conducteur, comme voisin pour favoriser le phénomène d'extinction que nous cherchons à observer.

Ce phénomène a été observé expérimentalement pour les compositions que nous avons modélisées. Il apparaît pour des compositions d'épaisseurs allant jusqu'à 0,3 mm ayant brûlé dans une pile thermique en développement. Au-dessus de cette épaisseur, aucune extinction n'est observée. Pour reproduire l'extinction de combustion, nous avons simulé des compositions de 0,1 mm, 0,2 mm, 0,3 mm et 0,4 mm d'épaisseur. Le modèle 2D axisymétrique avec un trou central de 6 mm a été conservé, mais les compositions simulées ici font 2 mm de longueur. Ces compositions sont entourées de part et d'autre par un disque d'acier de 0,2 ou 0,5 mm d'épaisseur et 2 mm de longueur. La géométrie simulée dans le cas d'une composition épaisse de 0,3 mm entourée de deux disques d'acier de 0,5 mm d'épaisseur est représenté Figure 4.15.

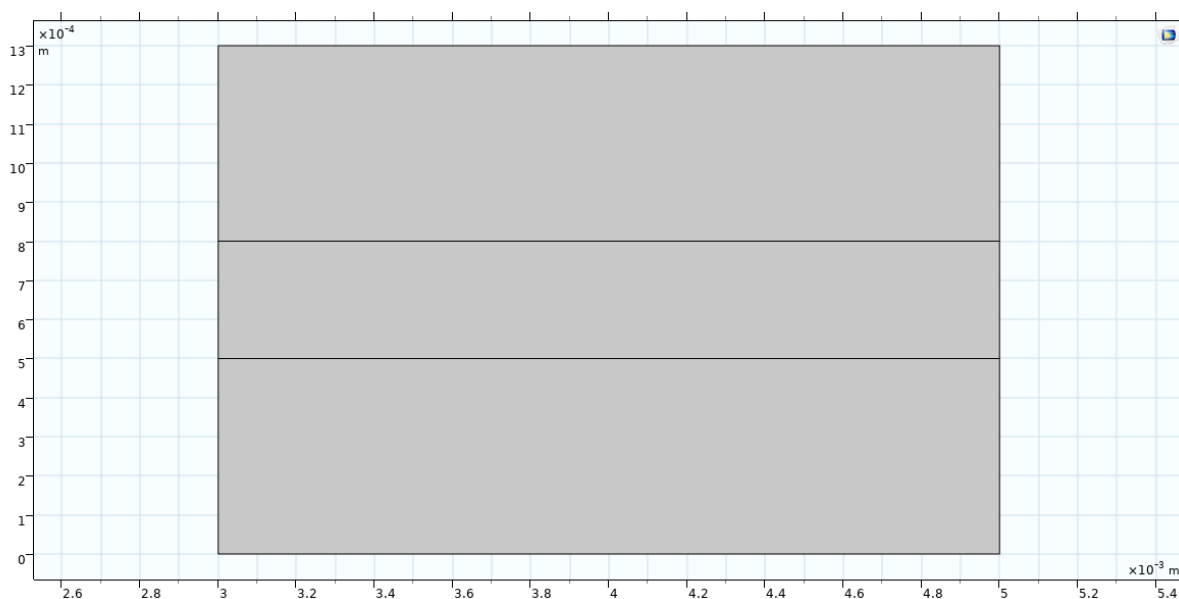


Figure 4.15 : Géométrie simulée dans le cas d'une composition épaisse de 0,3 mm entourée de deux disques d'acier de 0,5 mm d'épaisseur

4.5. Modélisation de l'extinction de combustion

La position du front d'extinction observée dans les cas où celle-ci a eu lieu est donnée Tableau 4.5 :

Position du front à l'extinction (mm)				
Epaisseur composition Epaisseurs acier	0,1 mm	0,2 mm	0,3 mm	0,4 mm
0,2 mm	0,18	0,83	1.82	Pas d'extinction
0,5 mm	0,18	0,47	1,77	Pas d'extinction

Tableau 4. 5. Position du front de flamme au moment de l'extinction de combustion en fonction de l'épaisseur de la composition et des disques d'aciers l'entourant

Avec les disques d'aciers de 0,5 mm d'épaisseur, les compositions d'épaisseur 0,1 mm à 0,3 mm montrent des extinctions à différents stades de progression de la combustion. L'extinction est d'autant plus proche de l'allumage que la composition est fine. L'épaisseur des disques d'acier facilite l'extinction, sauf dans le cas de la composition 0,3 mm d'épaisseur (voir Figure 4.16 et Figure 4.17) : nous supposons que les disques d'acier sont trop fins pour dissiper la chaleur de la composition. En d'autres termes, il y a compétition entre la composition chauffante et les disques d'acier pour la chaleur de combustion : si ces derniers sont trop épais, ils absorbent trop d'énergie et la combustion de la composition chauffante ne peut plus s'auto-entretenir. La composition d'épaisseur 0,4 mm quant à elle ne montre pas d'extinction de la combustion sur 2 mm, comme on le voit sur la Figure 4.18 page suivante.

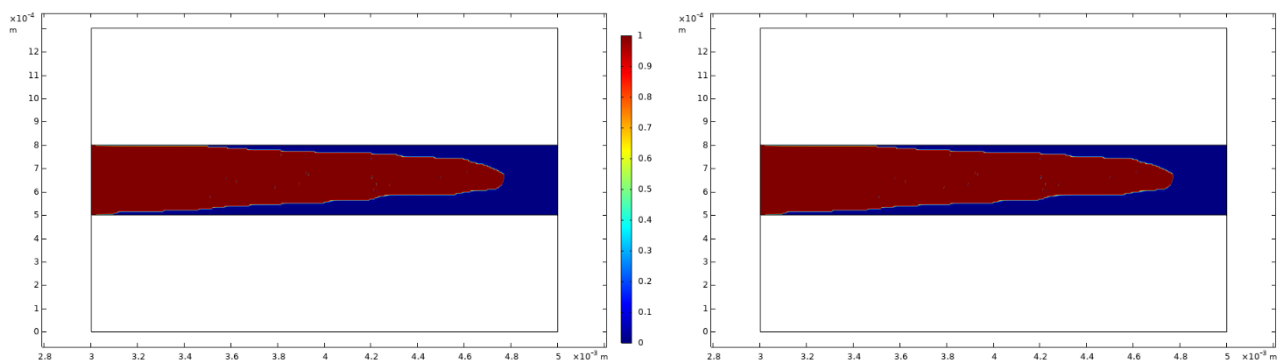


Figure 4.16 : Avancement au moment de l'extinction (gauche, après 7 ms simulées) et après 10 ms simulées pour la composition de 0,3 mm d'épaisseur

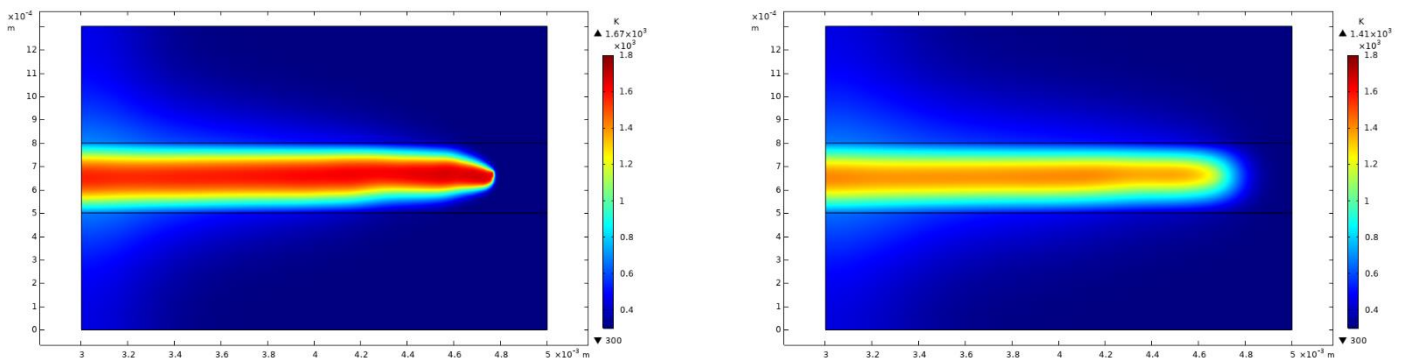


Figure 4.17 : Température au moment de l'extinction (gauche, après 7 ms simulées) et après 10 ms simulées pour la composition de 0,3 mm d'épaisseur

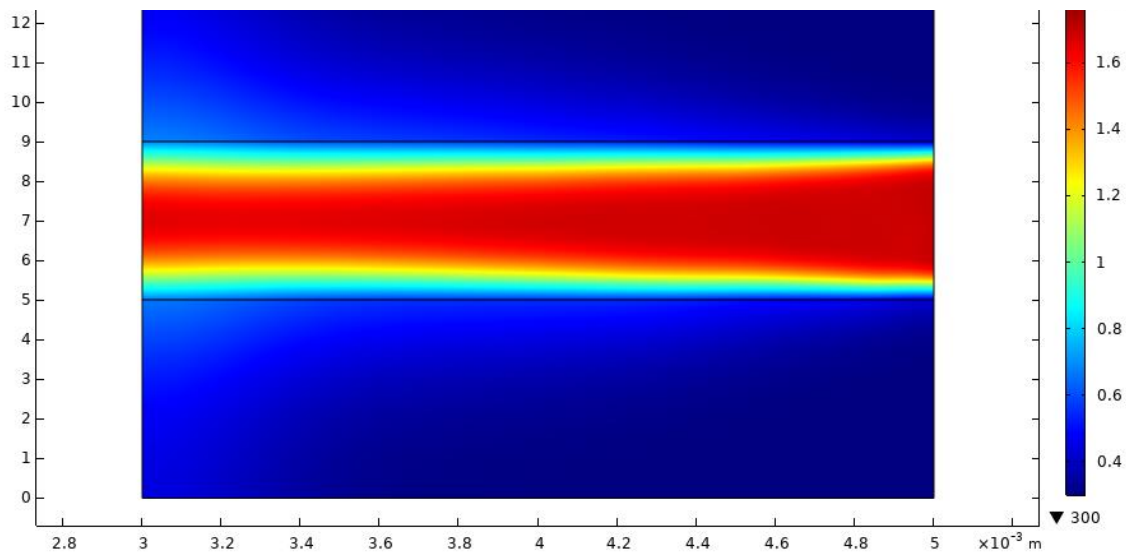


Figure 4.18 : Température au sein de la composition de 0,4 mm d'épaisseur et 2 mm de long après 8 ms simulées

Pour s'en assurer, une simulation avec une géométrie de 4 mm de long (deux fois plus que les précédentes) a été effectuée. Elle montre une propagation du front de combustion jusqu'au bout de la composition, comme présenté Figure 4.19 :

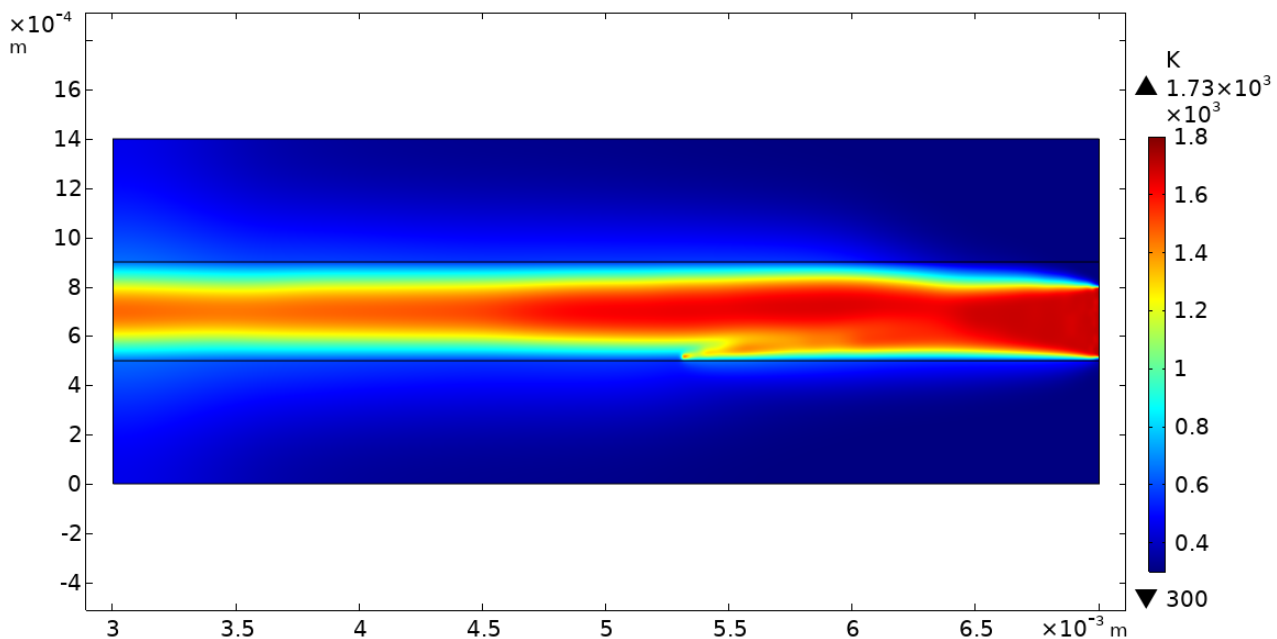


Figure 4.19 : Température au sein de la composition de 4 mm d'épaisseur et 4 mm de long après 15,2 ms simulées

Ces résultats sont cohérents avec les données expérimentales, ce qui permet de penser que ce modèle est suffisamment précis pour reproduire, au moins qualitativement, le phénomène d'extinction de combustion d'une composition chauffante de pile thermique. Cela vient conforter notre confiance dans la finesse du modèle de combustion et sa capacité à décrire des comportements non standards.

4.6. Conclusion sur la modélisation de la combustion solide

Dans ce chapitre, nous avons modélisé l'allumage et la combustion d'une composition chauffante fer/perchlorate de potassium utilisé en pile thermique. En se servant de la modélisation de Koyuncu et al. [5] et de propriétés chimiques mesurées par Alkan et al. [68], nous avons développé notre propre modèle adapté à la composition que nous étudions. Celle-ci est similaire à celle décrite par Koyuncu et al. Ce modèle repose sur la simulation éléments finis en 2D axisymétrique effectuée avec le logiciel COMSOL Multiphysics. Une transcription en 3 dimensions est envisageable mais demanderait une puissance de calcul beaucoup plus importante.

Après plusieurs itérations et différentes modélisations de la cinétique chimique, nous avons opté pour un modèle qui repose sur la résolution de l'équation de cinétique chimique de Šesták-Berggren. Les propriétés cinétiques ont été recalculées par une étude paramétrique à l'aide de simulations éléments finis pour correspondre au mieux au matériau utilisé dans nos travaux par une méthode similaire à celle décrite par Alkan et al. [68]. Cette modélisation

permet néanmoins de simuler la combustion de notre pastille de manière satisfaisante, comme nous l'avons illustré avec le cas des extinctions de combustion.

Les modélisations plus complètes permettant de gérer localement les concentrations des différentes espèces apportaient des problèmes qui n'ont pas pu être résolus. Cette approche pourrait permettre d'affiner le modèle. On peut néanmoins se contenter du modèle présenté ici : il a été ajusté spécifiquement pour décrire notre composition, et les simulations de l'extinction confirment sa finesse. Tout cela avec un temps de calcul raisonnable de quelques heures.

Ce modèle n'a pas pu être intégré au modèle global qui sera présenté dans le chapitre suivant : cela demanderait une puissance de calcul trop importante, et serait intéressant si les moyens nécessaires deviennent disponibles. En effet, les simulations de combustions ont été effectuées sur des modèles de taille réduite par rapport aux compositions utilisées en pile thermique. De plus, une modélisation tridimensionnelle aurait été nécessaire dans le cas expérimental choisi pour la validation. La simulation du modèle global qui sera présentée dans le chapitre suivant utilisera donc une modélisation simplifiée de la combustion.

Chapitre 5

Modélisation globale de l'activation d'une pile thermique

5.1. Introduction

Le modèle de combustion que nous venons de présenter, comme le modèle de transfert thermique et la caractérisation de la conductivité thermique présentés précédemment, a été développé dans le but de mettre en place une modélisation plus globale. Ce modèle vise à décrire le comportement d'une pile thermique au cours de son activation. Dans ce chapitre, nous allons le décrire ainsi que son application à un montage expérimental. Ce montage de type « clampstack ouvert » correspond à un empilement typique que l'on peut retrouver dans une pile thermique, maintenu en position par deux disques d'acier et quatre tiges filetées. L'absence de boîtier fermé et d'isolation autour de l'empilement permet d'instrumenter le montage avec des thermocouples plus facilement.

Le modèle numérique global décrit le transfert thermique au sein de l'empilement et la combustion de la composition chauffante. Ce modèle ayant les dimensions réelles du clampstack en 3D, la modélisation de la combustion a dû être simplifiée, sinon le modèle aurait demandé trop de puissance de calcul pour fonctionner. Au lieu d'un modèle couplant le transfert thermique et la cinétique chimique, la combustion est modélisée sous la forme d'un front à la propagation paramétrée à partir des informations tirées de la modélisation de la combustion que nous avons étudiée dans le chapitre précédent.

Le montage expérimental sera décrit en détail avec son instrumentation et son support. Tout l'environnement de mesure, comprenant la boîte à gants, la caméra rapide et la centrale d'acquisition sera également détaillé. La caméra, qui nous a déjà permis d'analyser la combustion du papier chauffant dans le chapitre précédent, nous permettra ici de visualiser la progression du front de flamme de la composition chauffante. Elle permettra également de déterminer un temps initial t_0 de référence, correspondant à l'allumage de la première portion de papier chauffant en contact avec l'empilement, pour synchroniser la base de temps des résultats simulés et expérimentaux.

Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation seront examinés et interprétés. Nous verrons en quoi la simulation est cohérente avec les résultats expérimentaux, et en quoi le modèle simulé ne permet pas encore de rendre compte de tout ce qui se passe à l'activation, notamment la phase d'établissement du régime permanent.

5.2. Modélisation numérique globale de l'activation d'une pile thermique

5.2.a. Description du modèle

Le modèle global repose entièrement sur la simulation du transfert thermique en 3D. Le modèle de conduction thermique standard est utilisé avec un terme source mobile permettant de simuler la combustion pour un coût en temps de calcul moins important qu'avec un modèle couplé prenant en compte la chimie de la combustion. Ce terme source de chaleur est modélisé par une source de puissance thermique volumique P_{cc} exprimée en W/m^3 selon une gaussienne $gp(x, y, t)$ fonction du temps et de deux variables d'espace (x et y) attribuée à chaque domaine contenant une composition chauffante (chaque domaine simulé correspond à un composant présent dans le montage expérimental : celui-ci est détaillé dans la Figure 5.4). Cette gaussienne est centrée en 0.5 ms avec un écart type de 1/6 ms. La source de puissance s'écrit :

$$P_{cc} = gp(t - (x/v) - y/15) * \Delta H * \rho \quad (5.1)$$

Où v est la vitesse de combustion de la composition en m/s, ρ est la masse volumique de la composition en kg/m^3 et ΔH l'enthalpie de combustion de la composition en J/kg. Le terme $y/15$ traduit le retard d'allumage des compositions chauffantes par le papier chauffant brûlant à la vitesse (mesurée par ASB) de 15 m/s.

La géométrie étudiée est tridimensionnelle : elle correspond à l'empilement de cellules de piles thermiques et d'isolants utilisé dans le montage expérimental « clampstack ». Le détail des matériaux sera donné dans la prochaine partie de ce chapitre sur la Figure 5.4. Les disques d'acier maintenant l'empilement sous pression et les tiges filetées ne sont pas simulés : les mesures de températures ont confirmé que l'isolation rendait leur influence sur le transfert thermique négligeable (élévation de température plus de 100 fois inférieure à celle mesurée dans l'empilement) durant le temps simulé qui est de 5 s. Le maillage utilisé comporte 5 986 807 mailles tétraédriques d'ordre 1 : voir la représentation du système et de son maillage sur la Figure 5.1. Le maillage est plus fin au niveau des interfaces. La température initiale du système est de 300 K. Toutes les conditions aux limites sont adiabatiques (isolation thermique).

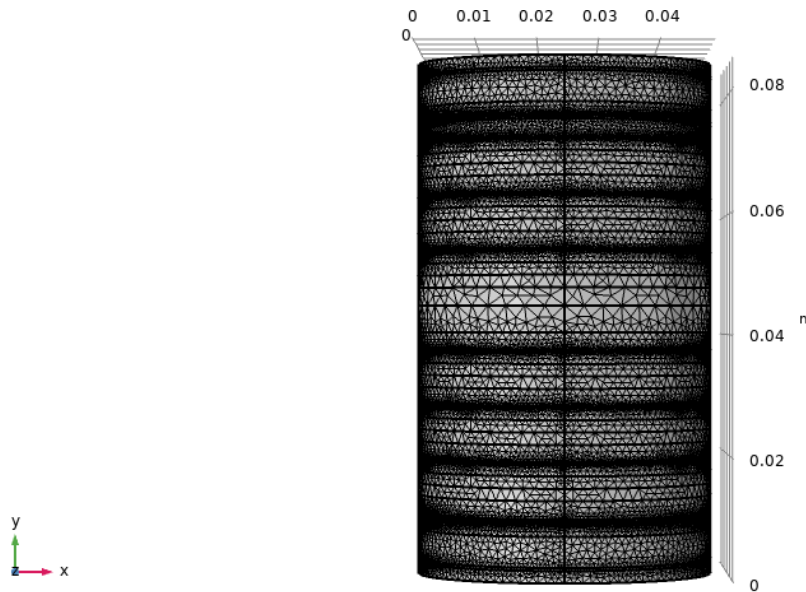


Figure 5.1: Géométrie et maillage du clampstack utilisés pour simuler le modèle global

5.2.b. Résultats de la simulation

Malgré le grand nombre de mailles, on observe tout de même des aberrations numériques : voir l'évolution des températures simulées sur la Figure 5.2. La position des thermocouples correspondant aux courbes de températures est indiquée sur la Figure 5.4 à la page 110.

Doubler le nombre de mailles ne règle pas le problème, et uniformiser la répartition des mailles non plus. Il n'est pas envisageable d'augmenter encore le nombre de mailles ou de raffiner le pas de temps : le temps de calcul des simulations aboutis les plus longues dépassent la quinzaine de jours, et certaines échouent à cause d'une puissance de calcul insuffisante (processeur Xeon à 40 processeurs logiques). En diminuant le nombre de mailles, on obtient des aberrations numériques encore plus importantes.

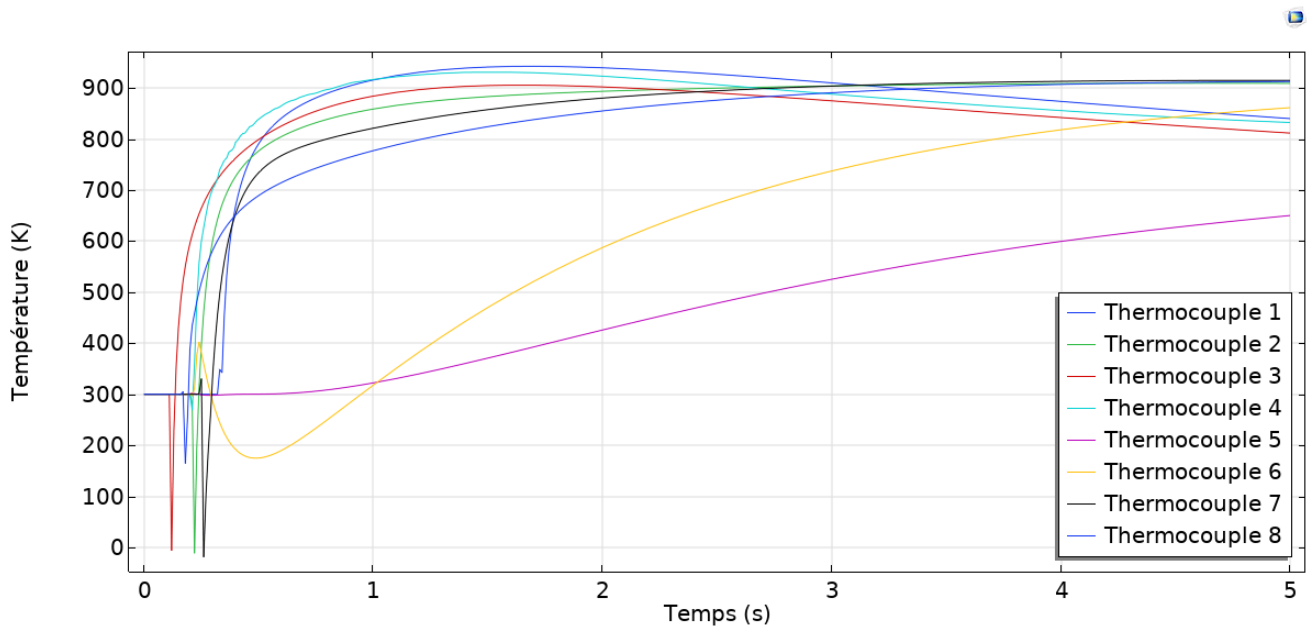


Figure 5.2: Températures simulées aux emplacements des thermocouples

On observe une chute de température anormale sur différents thermocouples. Elle correspond à l'instant précédant l'arrivée de la chaleur transmise par la combustion de la composition chauffante. Cette dernière provoque une discontinuité de température importante, ce qui explique les aberrations. On le voit avec la température de la coupe centrale Figure 5.3 : les températures anormalement basses sont visibles en bleu foncé, principalement au centre du système et juste après le front de combustion. Ce genre d'anomalie a déjà été observé dans certaines simulations de combustion d'une composition chauffante seule du chapitre précédent : un raffinement du maillage avait permis de régler le problème. Dans ce cas-ci, les raffinements du maillage n'ont pas eu d'effet sur les aberrations. Il est probable qu'un raffinement de plus grande ampleur soit la solution, mais nous avons atteint les limites de ce qu'il est possible de faire avec nos moyens informatiques. Nous utiliserons donc cette simulation pour la suite de l'étude du modèle clampstack.

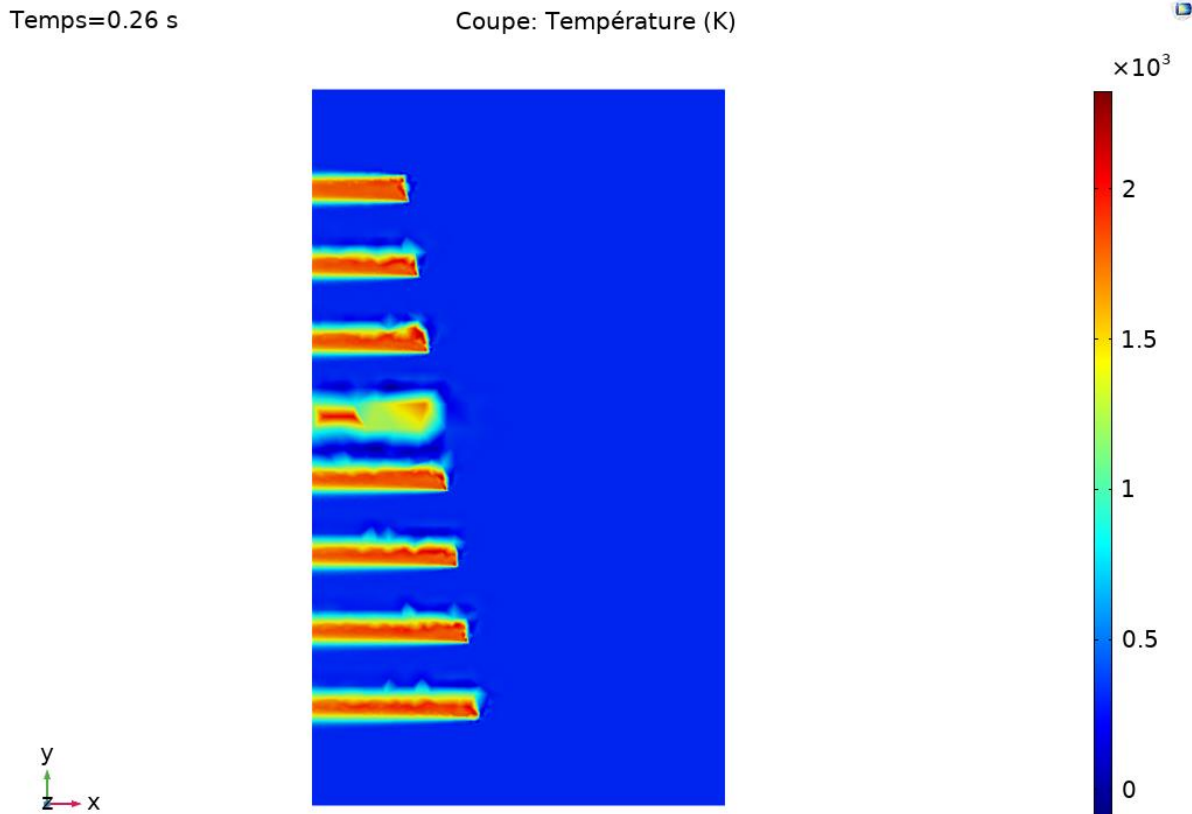


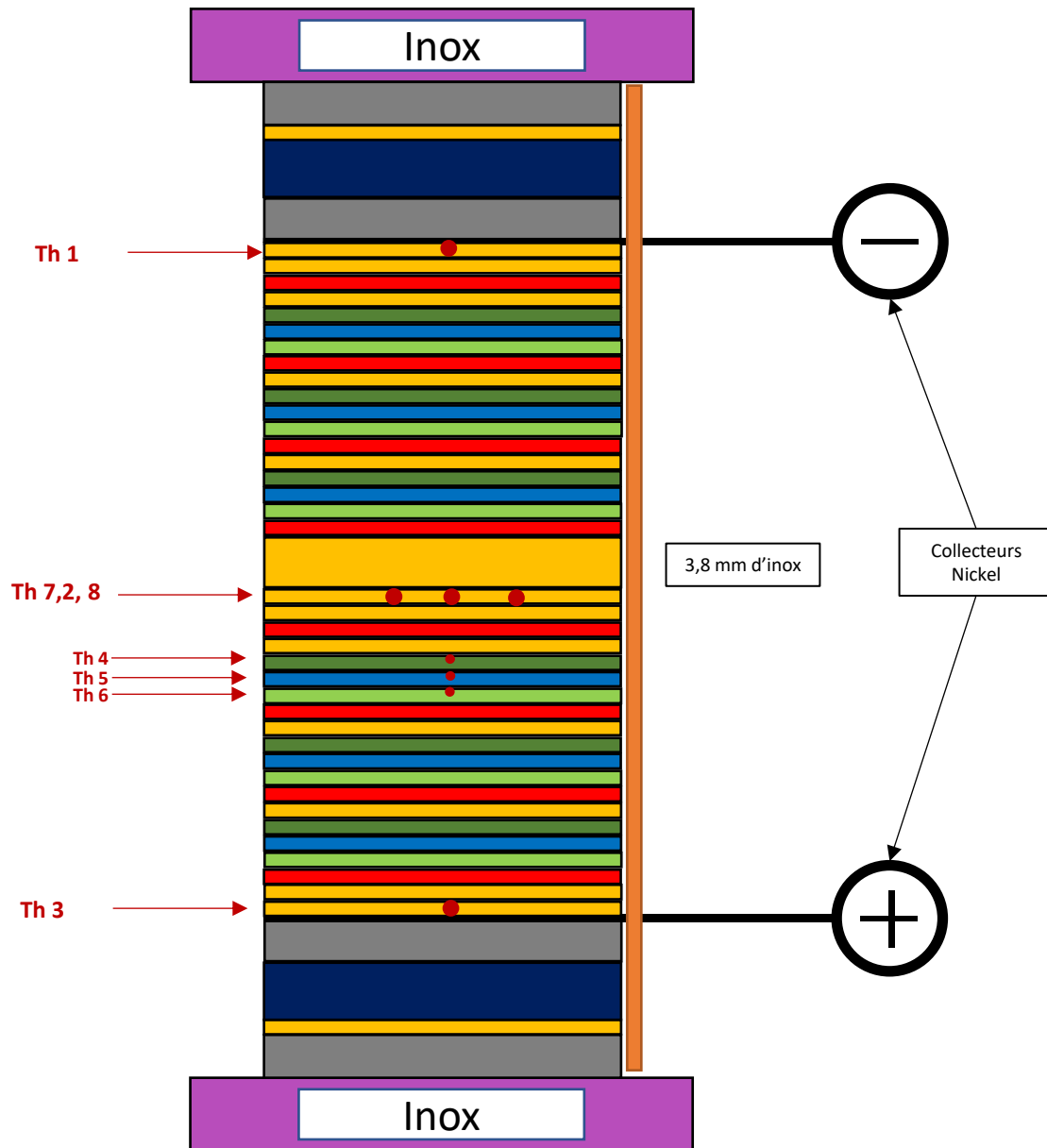
Figure 5.3: Température de la coupe centrale dans le plan du papier chauffant à $t=0,26$ s

5.3. Description du montage expérimental « clampstack ouvert »

La vérification expérimentale de ce modèle global est effectuée grâce à la reproduction du comportement thermique d'une pile pendant son activation par un montage expérimental appelé « clampstack ouvert ». Ce montage (décrit plus bas Figure 5.4) reproduit la structure d'une pile thermique standard sans isolation latérale. Le boîtier métallique scellé hermétiquement habituellement utilisé pour les piles thermiques est remplacé par deux disques d'inox maintenus par quatre tiges filetées et huit boulons qui permettent également de maintenir l'empilement à une pression de fermeture de 4,2 MPa.

5.3.a. Description de l'empilement

L'empilement est constitué d'un assortiment de disques de 49 mm et d'épaisseurs diverses. Il est principalement composé de matériaux poreux caractérisés dans le Chapitre 2 : la cathode à base de FeS_2 , l'électrolyte à base de sels fondus et l'anode à base de LiSi ont été choisis pour l'électrochimie de la pile : chaque disque a une épaisseur de 2 mm. Un disque de composition chauffante B (étudiée au chapitre précédent) de 2,95 mm d'épaisseur a été



■ : Cathode FeS_2

■ : Séparateur inox

■ : Électrolyte sels fondus

■ : Anode LiSi

■ : Composition chauffante B

■ : Isolant dense

■ : Isolant microporeux

● : Position de la sonde thermique

■ : Papier chauffant

Figure 5.4: Schéma de coupe du montage de validation "clampstack ouvert" instrumenté

utilisé. Un séparateur en inox de 0,1 mm d'épaisseur est placé entre chaque composition chauffante et chaque anode pour protéger cette dernière d'un choc thermique trop important durant le passage du front de flamme. Des collecteurs de courant électrique en nickel de 0,2 mm d'épaisseur sont placés de part en part de cet empilement. Un ensemble d'isolants est ajouté de chaque côté. L'isolant microporeux (2 mm d'épaisseur) est un isolant très performant dont la conductivité thermique est de l'ordre de 0,02 W/(m.K) quand il est conditionné sous argon. L'isolant dense (5 mm d'épaisseur) a une conductivité dix fois plus importante, il sert principalement de puits thermique, comme le séparateur inox de 0,5 mm d'épaisseur.

5.3.b. Description de l'instrumentation du montage

Les thermocouples 1 à 6 (tous de type K, classe 1) mesurent la température au centre de l'empilement. Les thermocouples 7 et 8 sont à 12 mm du centre et sont alignés avec le thermocouple 2 (voir Figure 5.4). Les thermocouples 1, 2, 3, 7 et 8 ont un diamètre de 0,5 mm : ils sont placés dans un séparateur inox de 0,5 mm d'épaisseur découpé à cet effet et entourés d'un séparateur de 0,1 mm d'épaisseur de chaque côté. Les thermocouples 4, 5 et 6 ont un diamètre de 0,25 mm et sont placés respectivement dans une anode, un électrolyte et une cathode : une rainure de même diamètre a été creusée au scalpel sur le dessus du disque pour placer et maintenir en position les thermocouples : on le voit en photo sur la Figure 5.5. Ils permettent de mesurer le transfert thermique au sein d'une cellule électrochimique (anode, électrolyte et cathode) après la combustion de la composition chauffante voisine.

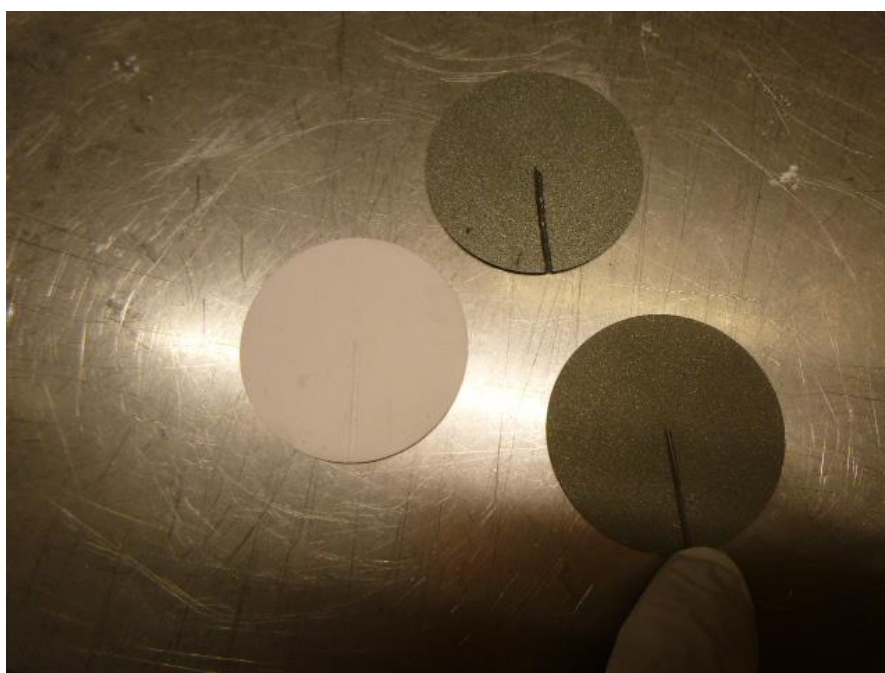


Figure 5.5 : De gauche à droite : photos de l'électrolyte, de la cathode et de l'anode après rainurage

Les thermocouples 7, 2 et 8 servent à mesurer la montée en température de la composition chauffante de manière indirecte. Ils ne sont séparés de la composition que par 0,1 mm d'inox (qui est un bon conducteur thermique) ce qui permet d'obtenir une idée de l'évolution de la température dans la composition sans dépasser la température maximale de fonctionnement du thermocouple, qui est de 1350 °C. En considérant l'instant de montée en température comme l'instant de passage du front de flamme, on peut retrouver la vitesse de propagation du front de flamme entre les 3 thermocouples. C'est comme cela qu'a été obtenue la vitesse de 0,3 m/s utilisée dans le chapitre précédent : les mesures ayant données ce résultat seront détaillées par la suite.

Le papier chauffant que nous avons choisi est une composition standard utilisée en pile thermique. Les 3,8 mm d'inox placés au-dessus des thermocouples 7, 2 et 8 servent à former un ensemble d'inox ayant une capacité calorifique volumique (produit de la masse volumique et de la capacité calorifique massique) équivalente à celle des cellules électrochimiques du clampstack. Ils sont placés entre les deux compositions chauffantes centrales. Thermiquement, on considère les 4,4 mm d'inox (les 3,8 mm décrit ci-dessus, les 0,5 mm accueillant les thermocouples et les 0,1 mm les séparant de la composition chauffante) comme une cellule qui est équivalente aux cellules électrochimiques présentes dans le montage. Sans ces 3,8 mm d'inox, le réceptacle des thermocouples introduisait un déséquilibre thermique dans l'ensemble.



Figure 5.6 : Support pour clampstack

L'empilement complet est placé dans un support visant à le maintenir en position lors du transport et à éviter tout contact pouvant provoquer une mise en court-circuit dans la pile, notamment entre les thermocouples et les sorties de courant électriques (collecteurs nickels). Ce support est représenté Figure 5.6 : il est en plastique ABS (thermoplastique opaque) obtenu par impression 3D. Les surfaces potentiellement exposées à de forts flux thermiques sont protégées à l'aide de feutre isolant thermique.

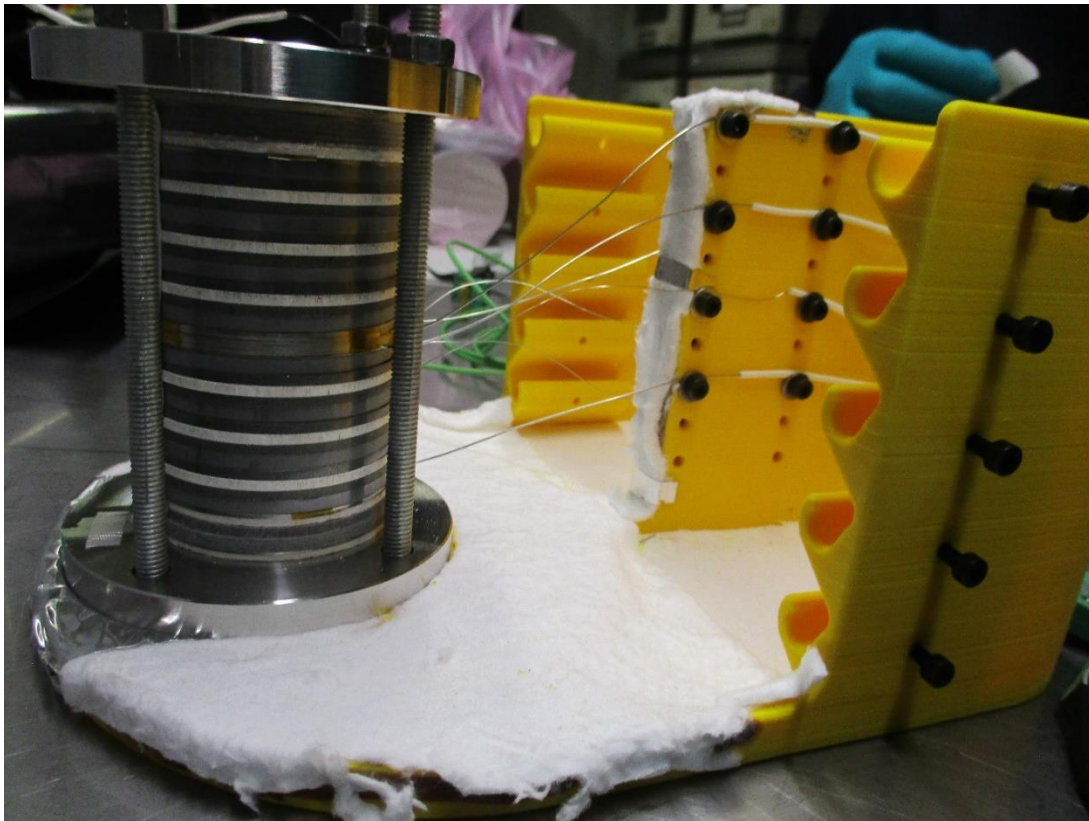


Figure 5.7 : Montage clampstack placé dans son support

Le clampstack est posé sur l'encoche circulaire prévue à cet effet : les boulons sont placés dans les trous pour le maintenir en position. Une feuille d'aluminium assure la continuité électrique du clampstack à la terre. C'est nécessaire pour éviter l'accumulation d'électricité statique pouvant générer une étincelle qui enflammerait le papier chauffant avant les essais. Les thermocouples sont maintenus en position par des vis visibles sur la Figure 5.7. Une gaine plastique isolant est ajoutée pour éviter les éventuels contacts entre les thermocouples. Cette gaine s'arrête suffisamment loin du clampstack pour éviter la fusion du plastique. Des trous ont été percés dans le fond du support pour permettre de faire ressortir les câbles des thermocouples (voir sur la Figure 5.8) et leur éviter de s'entasser et de s'emmêler : cela facilite l'assemblage, le transport et la manipulation du montage. Une fois dans la boîte à gants où a lieu l'essai, ces câbles sont branchés à une centrale d'acquisition Gantner modèle Q.brixx placée à l'extérieur de la boîte par l'intermédiaire d'une traversée hermétique.

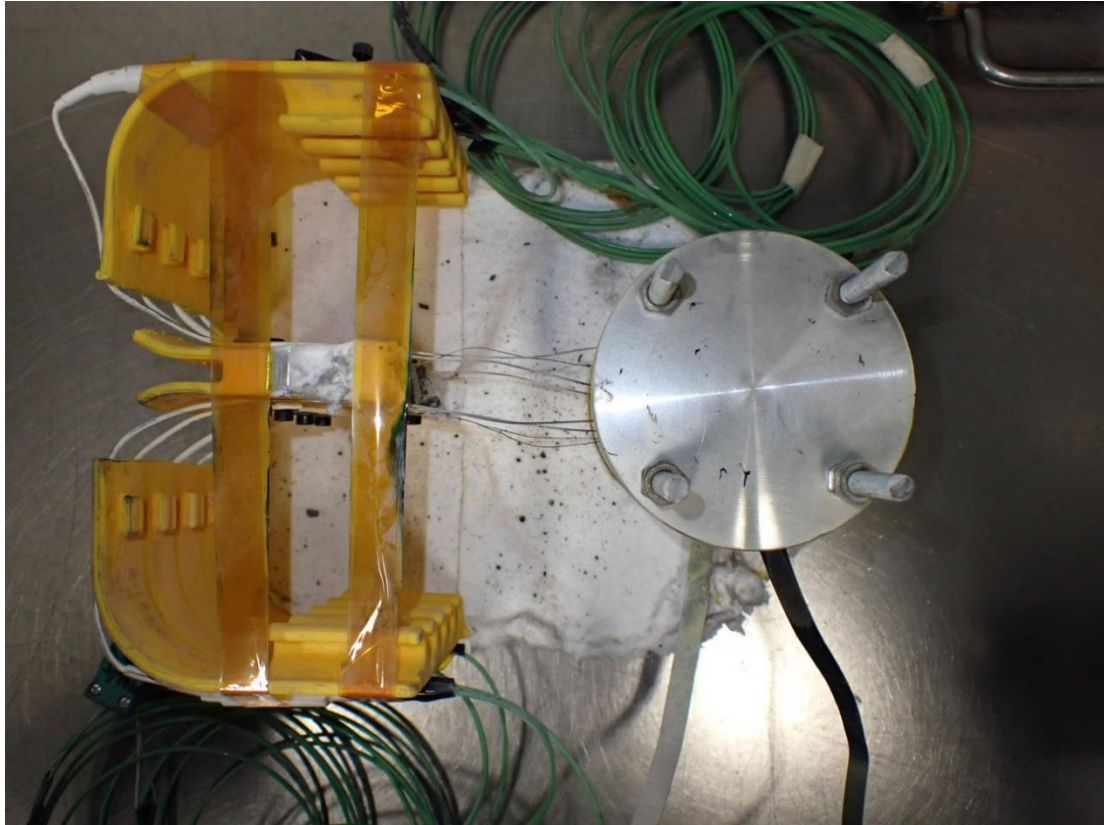


Figure 5.8: Montage clampstack vu du haut avec les trous de passage percés à gauche

5.3.c. Déroulement de l'expérience

L'essai se déroule entièrement en boîte à gants sous balayage d'argon. Il est filmé par une caméra rapide FASTCAM Mini AX100 type 540K-M-16 enregistrant 1000 images par secondes. Les connecteurs nickels sont branchés à des câbles et sortent sur des fiches BNC. La sortie de tension et les huit thermocouples sont reliés à la centrale d'acquisition Gantner. La caméra rapide est aussi reliée à cette centrale : elle envoie un signal créneau de tension électrique qui permet de synchroniser les bases de temps de la vidéo et de la centrale d'acquisition. Grâce à cela on peut déterminer un temps initial de référence t_0 pour les données de température et de tension. On peut donc comparer les résultats expérimentaux avec ceux de la simulation en prenant l'allumage de la première portion de papier chauffant en contact avec l'empilement comme t_0 . Il est visible sur les images caméras présentées sur la Figure 5.9, et c'est à cet instant que démarre la simulation.



Figure 5.9 : Image caméra à t_0 (allumage du papier chauffant en contact avec l'empilement, $t=0$ ms)

Le montage est placé sur le fond en acier de la boîte à gants. Une résistance chauffante mise au contact du papier chauffant permet de l'allumer. La caméra rapide permet de faire 10918 images par enregistrement, soit une vidéo de presque 11 secondes dans notre cas. La combustion est observable pendant environ 2 secondes : les transferts thermiques que nous mesurons continuent, mais plus aucun phénomène observable par caméra n'a lieu. Cette caméra permet d'observer la propagation du front de combustion comme on le voit sur la Figure 5.10. Les températures des huit thermocouples sont enregistrées à une fréquence de 100 Hz, ce qui nous donne une bonne résolution sur l'évolution des températures mesurée : nous verrons cela en détails dans la prochaine partie.

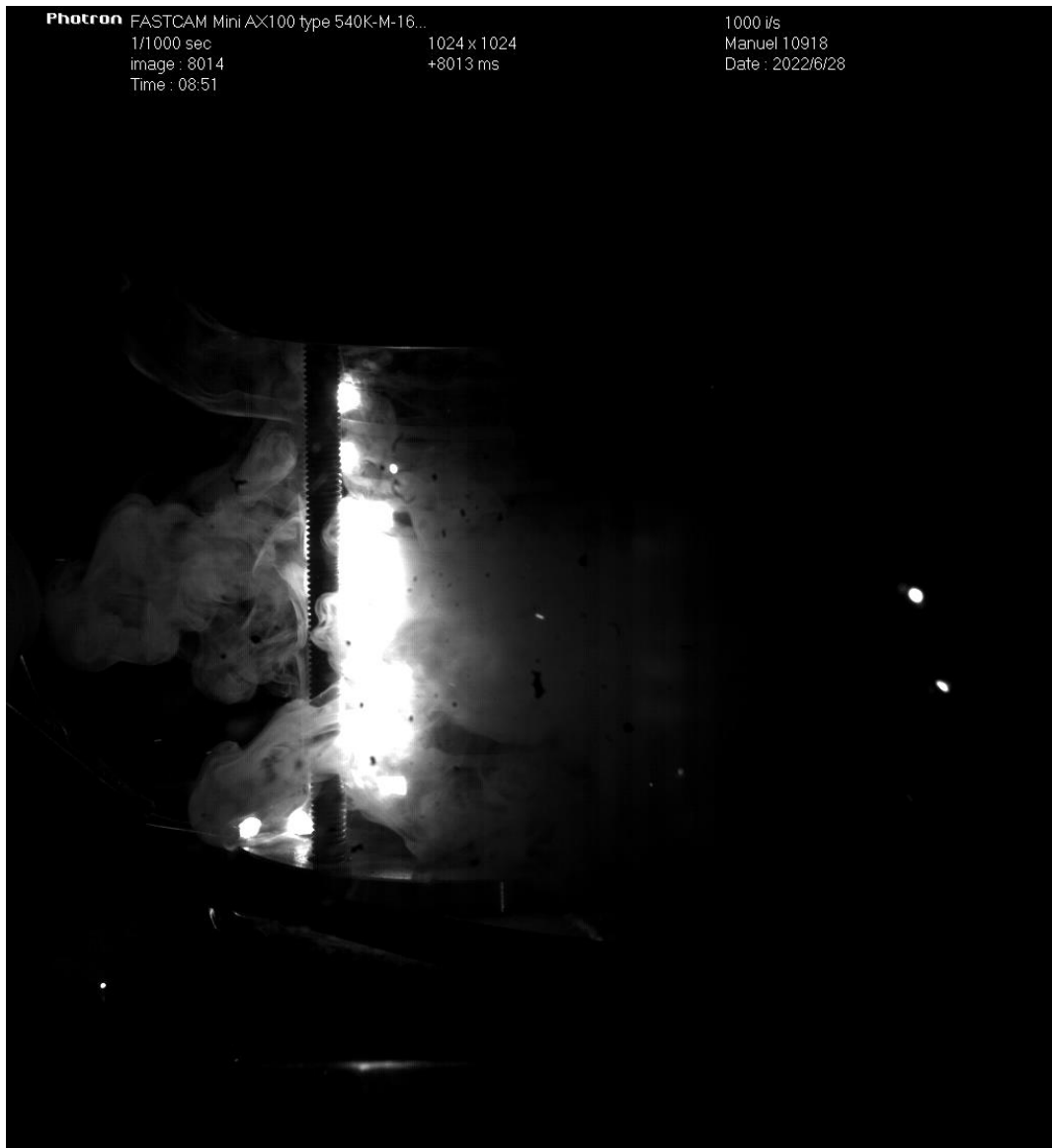


Figure 5.10 : Image prise à $t=334$ ms montrant la propagation du front de combustion

5.4. Résultats expérimentaux du modèle global

Un essai d'activation du montage expérimental clampstack a été réalisé avec la méthode décrite précédemment : les températures mesurées sont présentées Figure 5.11. On observe une montée en température plus tardive des thermocouples 5 et 6 : ce sont les deux seuls à être séparés d'une composition chauffante par 2 mm d'un matériau peu conducteur (cathode et anode respectivement). Les autres thermocouples sont placés au plus proche des compositions (séparés par 0,1 mm d'acier d'une composition chauffante), ce qui explique que la montée en température ait lieu plus tôt et soit plus abrupte.

Les montées en température initiales sont cohérentes. On observe par contre des évolutions de température désordonnées (baisse de température soudaine, plateau puis augmentation de température) sur certains thermocouples après la montée en température initiale. Les baisses soudaines sont visibles pour les thermocouples 7 et 8 (ainsi que sur le thermocouple 4 dans une moindre mesure) : elles sont dues au passage du front de flamme qui apporte une élévation de température importante pendant un court instant et le transfert rapide de cet apport de chaleur vers les 3,8 mm d'acier situés au-dessus.

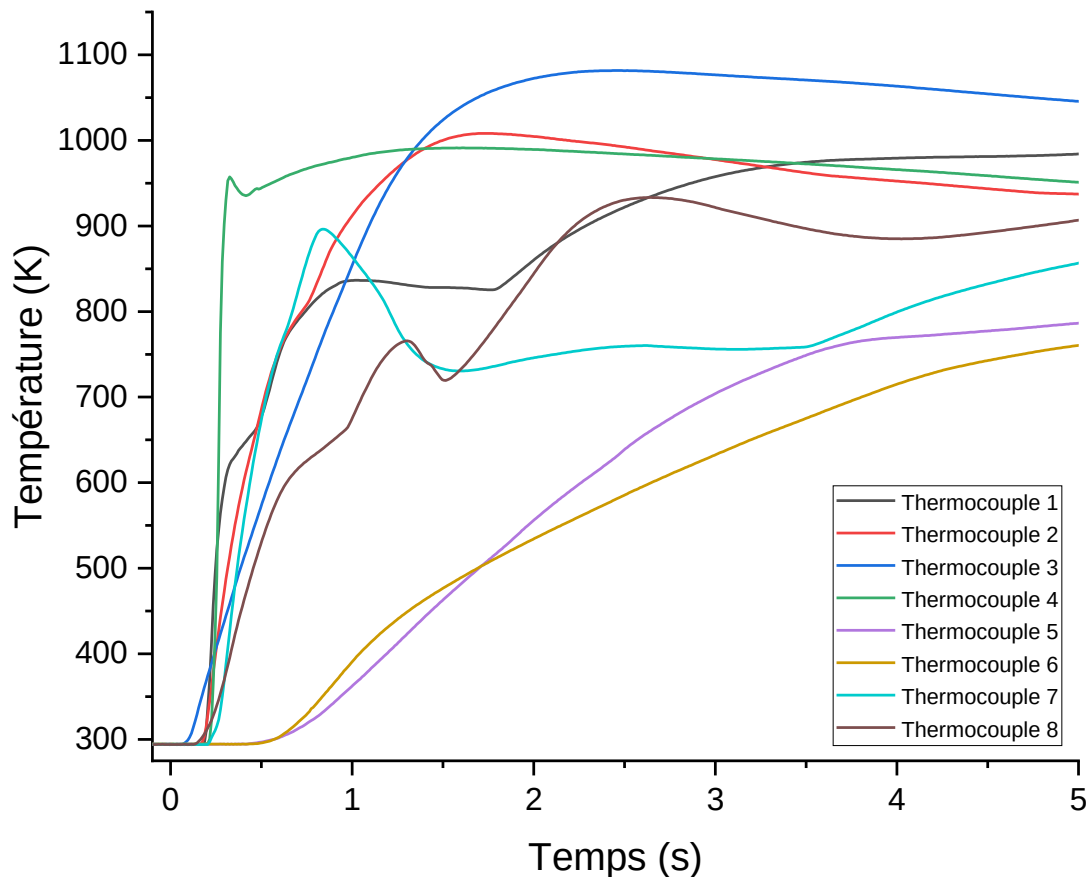


Figure 5.11 : Températures mesurées sur le clampstack dans les 5 premières secondes après l'allumage

5.4.a. Détail des résultats expérimentaux et interprétation des irrégularités

Le cas du thermocouple 4 est particulier : il enregistre une montée en température particulièrement raide, comme on le voit Figure 5.12, puis garde une température globalement stable. Cela vient de sa position unique dans le montage : comme les thermocouples 7 et 8 il n'est séparé de la composition chauffante que par 0,1 mm d'acier, mais son autre face est en contact avec une anode qui est un meilleur isolant thermique que l'acier. La combinaison d'une faible isolation avec la composition chauffante et d'une bonne

isolation du reste des éléments ne produisant pas de chaleur explique la montée en température rapide puis la stabilité.

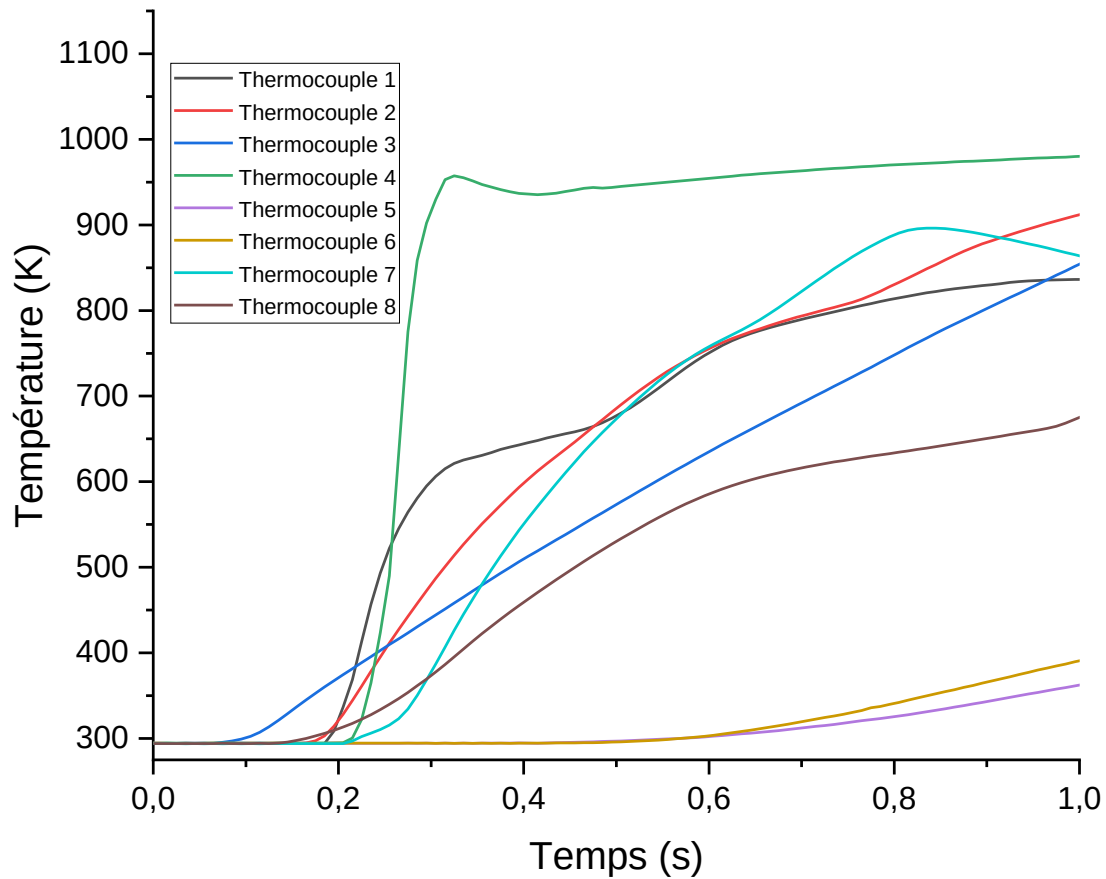


Figure 5.12 : Montée en température à différents endroits de la pile : zoom sur la première seconde

Les mesures des thermocouples 1 et 3 semblent incohérentes avec le reste des mesures : la montée en température est très en avance sur celle des autres thermocouples : on le voit bien sur la Figure 5.13. Cela s'explique par la chaleur dégagée par le papier chauffant qui est transférée rapidement vers ces deux thermocouples par le collecteur en nickel, qui est de loin l'élément le plus conducteur de l'empilement (6 fois plus conducteur que l'acier), ce qui provoque une montée en température prématurée. L'allure irrégulière de la température du thermocouple 1 s'explique de manière similaire à celle du thermocouple 4. La montée initiale est due à l'apport de chaleur du papier chauffant rapidement transmis par le collecteur nickel ; puis l'apport de la composition chauffante est dans un premier temps ralenti par la diffusion thermique vers l'acier du dessous avant d'accélérer quand ce dernier s'approche de l'équilibre thermique avec son environnement.

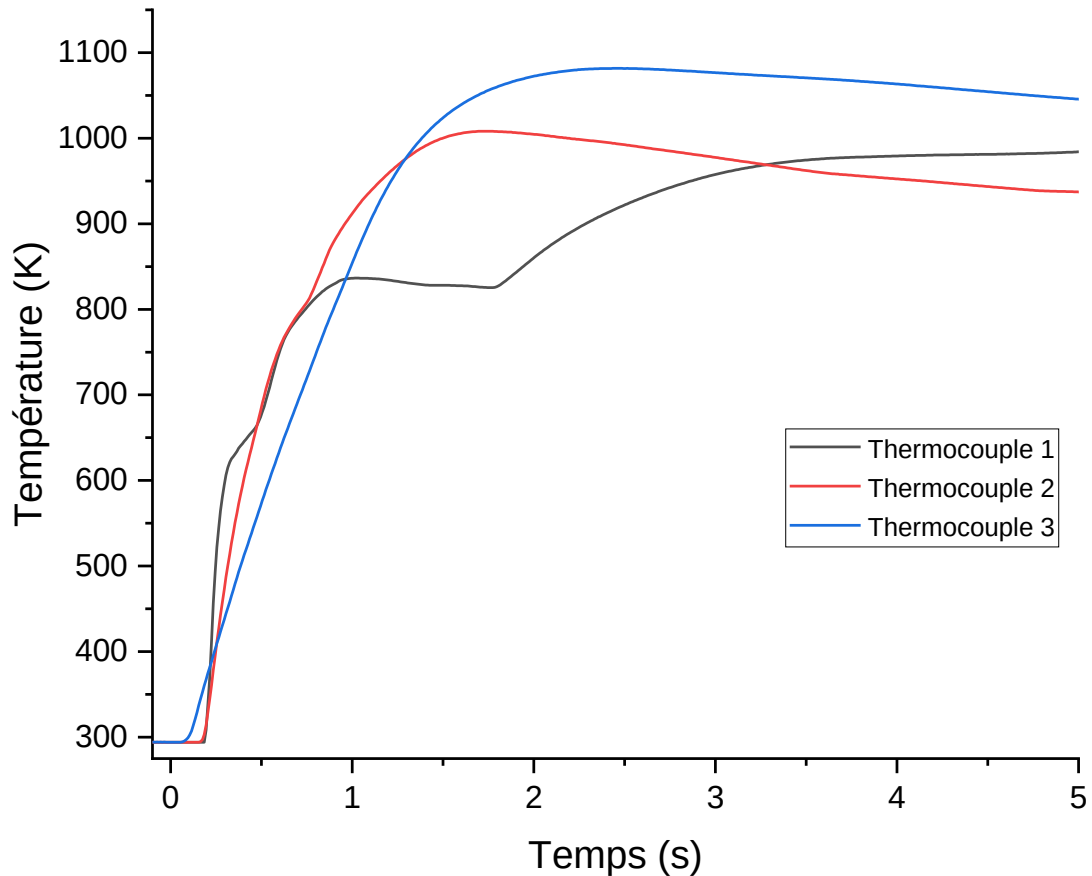


Figure 5.13: Détail des températures mesurées par les thermocouples centraux

La Figure 5.14 se concentre sur la température des thermocouples suivant le front de combustion. On observe des pentes initiales différentes sur les trois mesures : plus le thermocouple monte en température tôt, moins la pente est élevée. Cela est dû à la température du système au moment du démarrage de la chauffe : les thermocouples les plus éloignés captent le passage du front de flamme dans un environnement déjà chauffé par les parties des compositions ayant déjà achevé leur combustion. Les transferts thermiques sont ainsi moindres et la montée en température du thermocouple plus rapide.

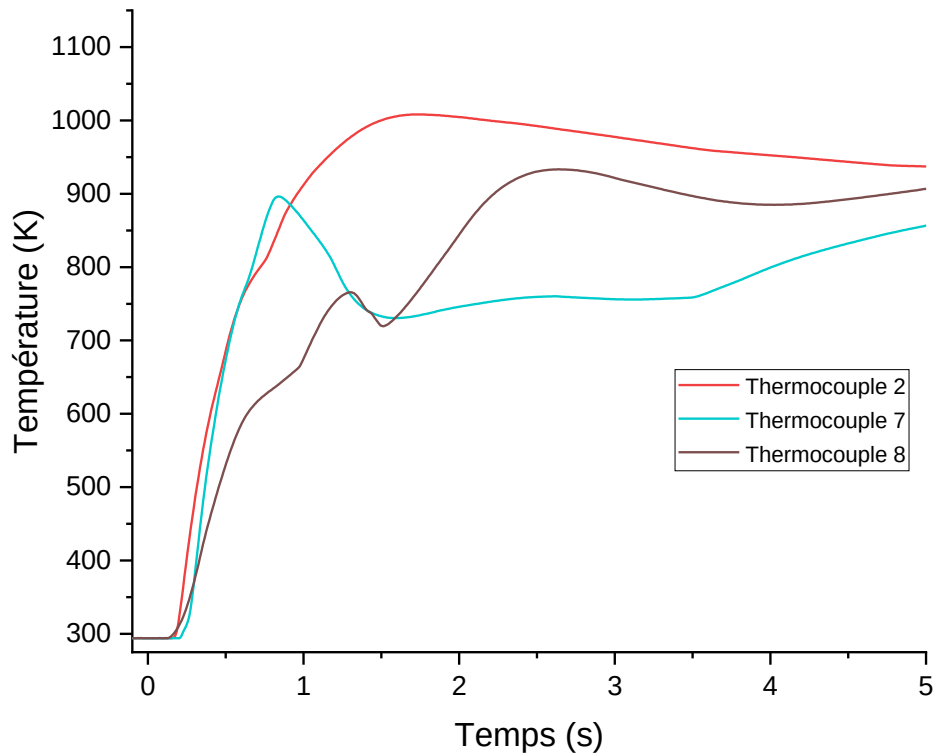


Figure 5.14: Détail des températures mesurées par les thermocouples suivant le front de combustion

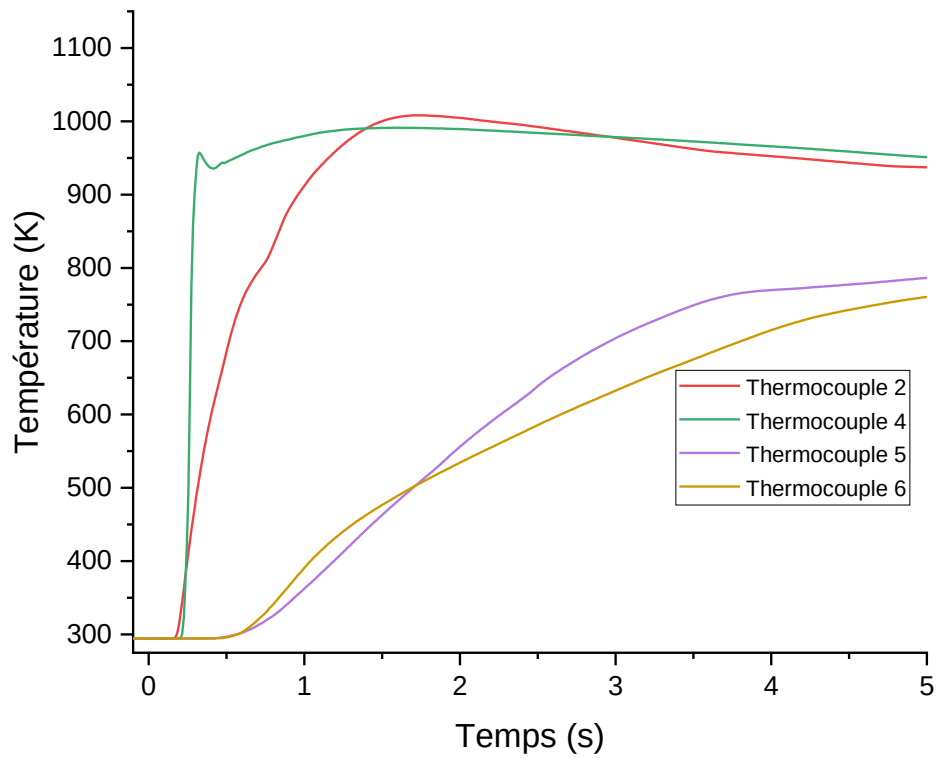


Figure 5.15 : Détail des températures mesurées par les thermocouples placés directement dans les composants électrochimiques

Nous avons déjà détaillé le thermocouple 4 : sa montée est similaire à celle du thermocouple 2 en plus rapide à cause de son environnement immédiat. Les températures mesurées par les thermocouples 5 et 6, visibles Figure 5.15, augmentent beaucoup plus lentement : ils sont tous deux isolés de la composition chauffante la plus proche par 2 mm de matériau électrochimique peu conducteur. De plus, les mesures du Chapitre 2 ont montré une conductivité thermique plus faible pour la cathode que pour l'anode : il est donc logique d'enregistrer des températures plus élevées sur le thermocouple 5 que sur le thermocouple 6.

5.4.b. Comparaison des résultats simulés et expérimentaux : interprétation des températures à l'équilibre

Sur la Figure 5.16, on voit les températures converger vers un équilibre entre 850 K et 900 K. Cette valeur est du même ordre que celle donnée par la simulation Figure 5.2, si on extrapole les courbes des températures simulées après 5 s.

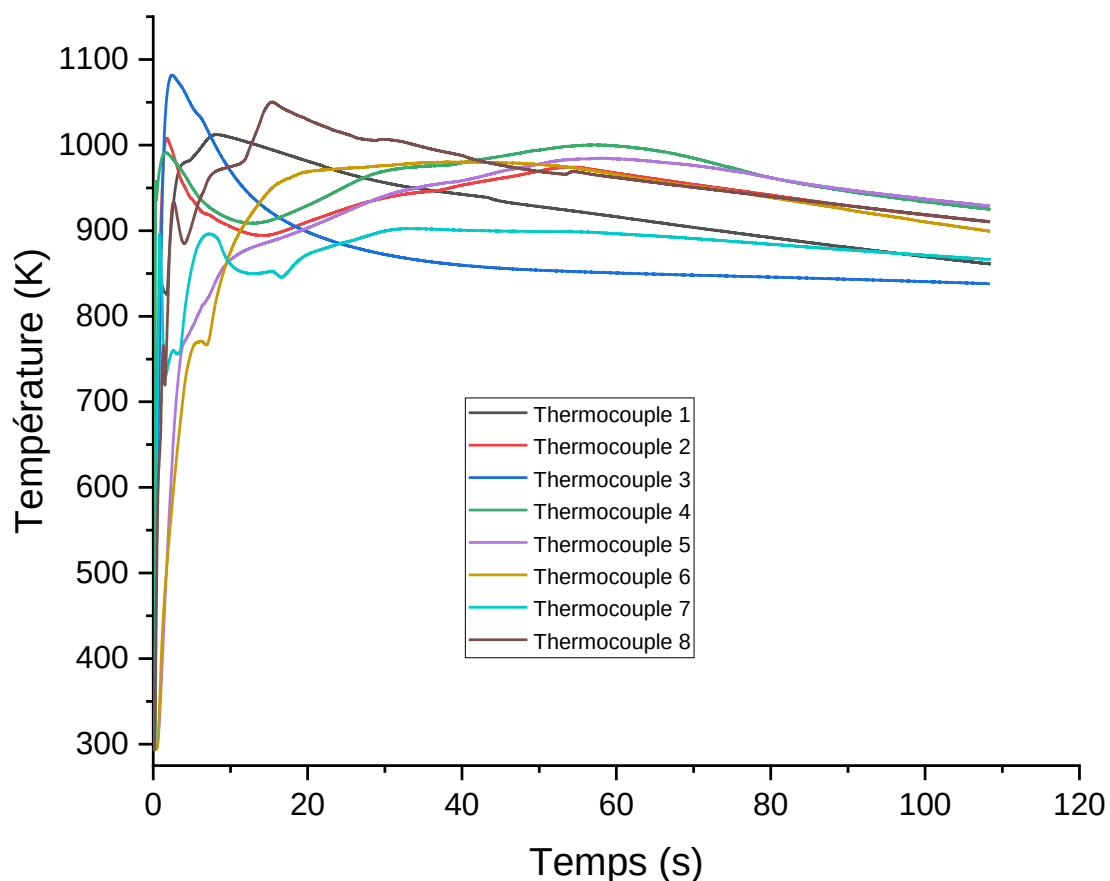


Figure 5.16 : Températures mesurées dans le clampstack jusqu'à 108,4 s après l'allumage

5.4.c. Comparaison des résultats simulés et expérimentaux : interprétation des montées en températures au voisinage de la composition chauffante

Pour les trois thermocouples placés suivant la propagation du front de combustion (2, 7 et 8), nous allons regarder la montée en température par le biais des pentes entre 300 K et le point d'inflexion de la courbe (zéro local de la dérivée seconde). On observe Figure 5.17 des différences significatives entre les montées en température mesurées et simulées. Pour les températures simulées, on observe des pentes de 2518 K/s, 2336 K/s et 1820 K/s pour les thermocouples 2, 7 et 8 respectivement. Si l'on observe une différence faible de 7 % entre les pentes des thermocouple 2 et 7, la différence est plus importante entre les thermocouples 2 et 8 (28 %). Les pentes mesurées sont plus faibles, mais on retrouve les tendances observées en simulation : les pentes sont de 1589 K/s, 1553 K/s et 638 K/s pour les thermocouples 2, 7 et 8 respectivement. Ici aussi on observe une différence faible de 2 % entre les thermocouples 2 et 7 et une différence plus importante de 60 % entre les thermocouples 2 et 8. Etant donné les artefacts numériques que l'on subit, avoir des pentes simulées aussi élevées n'est pas si étonnant : la différence de température initiale étant plus grande, le gradient de température l'est aussi.

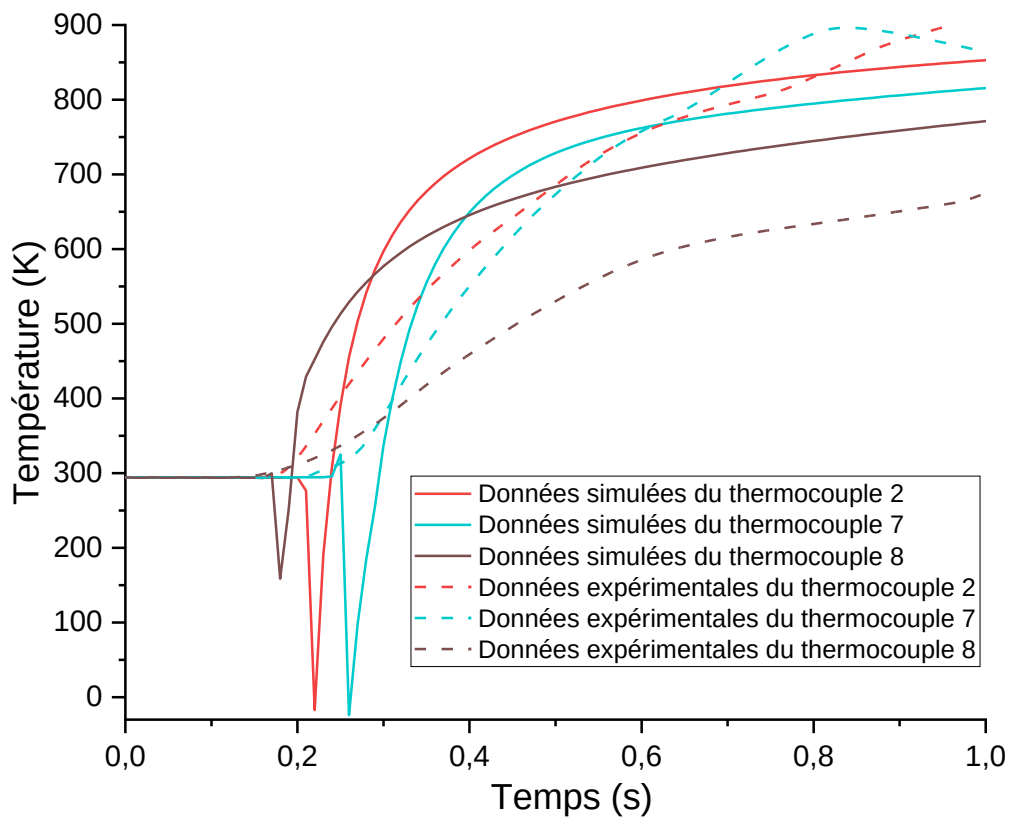


Figure 5.17 : Comparaison des températures expérimentales et simulées pour les thermocouples 2, 7 et 8 pendant la première seconde de l'expérience

Ces pentes expérimentales sont plus dispersées que les pentes observées en simulation (on le voit bien Figure 5.17) et en moyenne plus élevées : cela s'explique par un emballement de la combustion qui se produit sur la partie la plus éloignée du papier chauffant, visible page suivante sur la Figure 5.18, ce qui explique qu'il n'affecte pas le thermocouple 8.



Figure 5.18 : Image caméra à $t=1$ s montrant le comportement virulent de la combustion

5.4.d. Conclusions sur les résultats expérimentaux et leur comparaison avec la simulation

En réalité, des hétérogénéités dans le mélange de la composition chauffante peuvent perturber la combustion. Un excès de perchlorate de potassium KClO_4 rapproche la composition de sa stœchiométrie et accélère la combustion, alors qu'un excès de fer produit l'effet inverse et ralentit la combustion. Il est possible que le premier cas de figure se soit produit aux environs du thermocouple 7 et le second du thermocouple 8, ce qui expliquerait l'importance des écarts de vitesse de montée en température. En plus de cela, on ne peut pas écarter la possibilité que la production d'électricité de la pile produise de la chaleur qui influence l'activation. Cette influence est déjà prise en compte dans les modélisations de la pile thermique sur des échelles de temps plus longs (voir Schoeffert [11, 12] dont on a évoqué le modèle dans le premier chapitre), mais nous ne l'avons pas incorporé à notre étude. Etant donné que l'énergie électrique contenue dans une pile thermique est encore plus importante que l'énergie pyrotechnique, il est possible que l'influence électrique sur l'activation soit significative et il pourrait être intéressant de l'étudier pour compléter le modèle.

De manière générale, cela montre bien les difficultés à obtenir une correspondance entre la simulation et l'expérience : certains phénomènes ne peuvent pas être pris en compte par notre modèle. Ces phénomènes sont amplifiés par le choix de disques plus épais (2 mm et 2,95 mm) que ce qui est d'usage dans les piles thermiques : le but de ce choix était de ralentir les transferts thermiques et mieux distinguer les évolutions de températures. Mais cela entraîne des complications que l'on n'observe pas habituellement en pile thermique. Les piles thermiques sont normalement composées de disque épais de moins de 1 mm, ce qui minimise les emballements ainsi que l'énergie électrique présente dans la pile par rapport à ce qui est observé ici.

L'état d'équilibre semble cohérent entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation. Concernant la montée en température initiale des thermocouples suivants la combustion de la composition chauffante, si l'on n'observe pas de concordance quantitative des pentes, on a en revanche une cohérence qualitative. Pour obtenir des résultats de simulations similaires à ceux mesurés, il est nécessaire de régler les problèmes d'artefacts numériques. Cependant, les phénomènes intermédiaires sont difficiles à prendre en compte du fait des emballements dus aux hétérogénéités de mélange qui peuvent être observés expérimentalement et de l'influence des apports de chaleur d'origine électrique potentiellement significatifs qui n'ont pas été pris en compte. Ces hétérogénéités sont inévitables vu sa fabrication par compression de plusieurs poudres. Pour les prendre en compte, il faudrait complexifier le modèle de combustion en passant à une modélisation hétérogène et poreuse du matériau.

5.5. Conclusion et perspectives sur le modèle global

En utilisant les deux modélisations présentées dans les chapitres 3 et 4, nous avons mis au point un modèle global visant à décrire le comportement thermique d'une pile lors de son activation. Dans ce chapitre, ce modèle a été appliqué à un montage expérimental de type « clampstack ouvert » instrumenté de manière à pouvoir mesurer les variations de température. Ce montage permet de reproduire l'architecture d'une pile de manière simplifiée sans le boîtier métallique et l'isolation latérale, ce qui facilite l'ajout de thermocouples au cœur de la pile.

Le modèle global a été utilisé pour simuler une géométrie tridimensionnelle du montage clampstack. Malgré une simplification de la modélisation rendue nécessaire par le passage en 3D, la taille du système et la discontinuité thermique provoquée par la combustion de la composition chauffante ont nécessité une discrétisation très fine. A cause de cela, on constate des aberrations numériques ponctuelles qui n'ont pas pu être résolues dans les résultats de simulation que nous présentons.

Ces résultats ont été comparés aux résultats expérimentaux : on observe une cohérence qualitative entre les montées en température initiale des thermocouples suivant le front de combustion de la composition chauffante. L'accord entre les températures d'équilibres vers lesquelles convergent les résultats expérimentaux et les résultats simulés est également bon. Cependant, on observe des différences notables dans les temps intermédiaires : des explications à ces écarts ont été proposées.

Pour obtenir un modèle plus proche de la réalité, il est nécessaire d'ajouter des phénomènes qui n'ont pas été pris en compte ici et d'affiner la discrétisation numérique. Par exemple, la modélisation des hétérogénéités du matériau et de ses porosités pourrait améliorer le modèle. Un couplage avec les phénomènes électriques dont nous avons parlé dans la partie précédente permettrait de décrire avec plus de précision le comportement de la phase d'établissement du régime permanent. On pourrait ainsi rendre compte de la complexité de cette phase avec plus de précision.

Une modélisation à une échelle plus modeste permettrait une meilleure discrétisation sans coût de calcul prohibitif comme c'est le cas pour le modèle présenté ici. Modéliser une cellule unique, c'est-à-dire un empilement composé d'une anode, d'une cathode, d'un électrolyte, d'un protecteur métallique et d'une composition chauffante, serait un bon compromis et permettrait de modéliser le comportement d'une pile thermique à plus petite échelle.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse ont pour objectif d'améliorer la compréhension des phénomènes thermiques transitoires qui ont lieu durant l'activation d'une pile thermique et de fournir un modèle permettant de simuler ces phénomènes. Cela a nécessité plusieurs étapes que nous avons passées en revue : pour commencer, une mesure de la conductivité thermique a été faite pour permettre une meilleure modélisation des matériaux étudiés. Deux modèles dédiés respectivement au transfert thermique et à la combustion ont ensuite été mis en place avant de passer à une modélisation globale des phénomènes qui nous intéressent.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les matériaux que nous voulions modéliser. Ces matériaux étant hétérogènes et sensibles aux conditions atmosphériques (gaz et humidité), des conditions particulières sont nécessaires et une méthode dédiée a été mise au point. Nous avons décrit le protocole expérimental et le traitement des résultats à l'aide de simulations par éléments finis qui permettent la mesure de la conductivité thermique. Cette méthode a été validée sur un matériau ayant fait l'objet de nombreuses mesures. Il est considéré comme une référence pour la mesure de la conductivité thermique dans la littérature scientifique, et sa conductivité est de l'ordre de celle attendue pour nos matériaux. Nous avons donc pu utiliser cette méthode pour caractériser les matériaux hétérogènes de pile thermique que nous voulions modéliser. Cette technique a fait ses preuves et pourra être utilisée pour caractériser l'ensemble des matériaux hétérogènes utilisés dans la fabrication de piles thermiques.

En parallèle à ces mesures, nous avons réalisé un modèle de transfert thermique de l'élément pyrotechnique vers les éléments électrochimiques au sein d'une cellule de pile thermique. Ce modèle est simulé en 1D par le logiciel de calcul éléments finis COMSOL. Les différents paramètres de simulation ont été optimisés un par un avant d'aboutir à la modélisation qui a été retenue et est présentée ici. Pour commencer, des données estimées par loi de mélange ont été utilisées pour mettre en place le modèle. Une fois la caractérisation finalisée, nous avons pu nous servir des valeurs mesurées et nous avons validé le modèle expérimentalement avec un dispositif similaire à celui utilisé pour la caractérisation.

Suite à cela, nous avons modélisé la combustion de la composition fer/perchlorate de potassium. C'est le logiciel éléments finis COMSOL qui a été utilisé ici aussi, cette fois pour simuler un modèle 2D couplant le transfert thermique et la chimie de combustion. Nous avons passé en revue différents modèles intermédiaires qui, bien qu'ils n'aient pas donné les résultats attendus, sont dignes d'intérêt et ont permis d'aboutir au modèle final. Après avoir travaillé avec des paramètres cinétiques disponibles dans la littérature pour une composition chauffante de pile thermique similaire à la nôtre, nous avons procédé à une étude paramétrique pour déterminer plus précisément les propriétés de notre matériau. Nous avons ainsi pu obtenir des résultats de simulation en accord avec les résultats expérimentaux

obtenus dans des conditions s'approchant du fonctionnement d'une pile, et reproduire de manière qualitative le phénomène d'extinction de combustion de la composition.

Pour finir, nous avons réalisé un modèle global visant à coupler les modèles réalisés et à les appliquer à un prototype de pile à taille réelle en 3D. Pour arriver à simuler cela, une version simplifiée du modèle de combustion faisant l'impasse sur le couplage thermique/chimie a dû être utilisé. Le prototype instrumenté conçu pour l'occasion nous a permis de vérifier la validité de ce modèle global simplifié. La comparaison des résultats simulés et expérimentaux permet de conclure plusieurs choses. La simulation d'un modèle de cette ampleur nécessite une puissance de calcul plus importante pour donner des résultats ayant la précision requise, à moins qu'un processus d'optimisation conséquent soit effectué. De plus, l'interprétation des résultats expérimentaux d'un prototype aussi complexe est difficile : la combustion de la composition étudiée se produit souvent de manière plus désordonnée en conditions réelles que quand elle brûle seule, et des phénomènes supplémentaires telles que l'emballement thermique, l'influence thermique des réactions électrochimique et de la production d'énergie électrique doivent être pris en compte.

Globalement, l'objectif était de modéliser les comportements thermiques transitoires ayant lieu lors de l'activation d'une pile thermique de manière à mieux comprendre son déroulement. Les modélisations présentées dans les chapitres 3 et 4 permettent de le faire, grâce à la caractérisation de la conductivité thermique exposée dans le chapitre 2. Celle-ci sera aussi utile pour modéliser les autres étapes du fonctionnement de la pile activée. Quant au chapitre 5, il propose une modélisation plus globale qui couple tout ce qui a été fait dans cette thèse : nous avons vu ses limites et proposé des pistes d'amélioration. Il permet néanmoins de montrer des phénomènes que nous n'avions pas pris en compte et qui ont une importance significative dans la thermique de l'activation. Cela sera utile pour la mise en place d'un modèle plus complet.

Les travaux que nous avons présentés ont permis d'améliorer la compréhension de l'activation d'une pile thermique et posent les bases d'une modélisation complète de cette étape cruciale de son fonctionnement. La caractérisation de la conductivité thermique nous a permis de caractériser différents types de matériaux hétérogènes sensibles, et permettra de caractériser l'ensemble des matériaux de ce type utilisés en pile thermique. D'autres matériaux pourraient être caractérisés si besoin. La modélisation du transfert thermique au sein d'une cellule électrochimique simulée par un logiciel éléments finis commercial a été validée et fourni des résultats satisfaisants. Il serait néanmoins intéressant de disposer d'un code de calcul programmé spécifiquement pour le cas qui nous intéresse. Cela permettrait d'être maître du code utilisé et de pouvoir l'améliorer selon notre besoin. Cela faciliterait aussi la création d'un outil à destination de l'équipe développement. Pour la combustion, nous avons obtenu un modèle décrivant correctement le comportement de notre composition qui permet d'observer des phénomènes particuliers comme l'extinction de combustion. Un modèle plus complet dans sa description de la chimie pourrait être envisagé pour modéliser plus finement la cinétique de réaction et les potentielles hétérogénéités de mélange. Une prise en compte des porosités permettrait aussi d'affiner le modèle.

Enfin, le modèle global pourrait être amélioré. Les problèmes numériques que nous avons rencontrés pourraient être résolues grâce à un passage en 2D ou à une réduction de l'échelle du modèle. Une modélisation semi-empirique, utilisant des résultats connus sans les recalculer à chaque simulation, pourrait aussi permettre d'obtenir un modèle moins coûteux en puissance de calcul.

Finalement, cette thèse a posé les bases d'une modélisation de l'activation d'une pile thermique qui pourra être approfondie pour permettre une meilleure compréhension des premiers instants de la vie de la pile.

Publications scientifiques liées à la thèse

Conférence scientifique à rayonnement international

- T. Ledevin, M. William-Louis, L. Courty, D. Fabre et L. Faget, A new method for thermal conductivity measurement: application to complex heterogeneous materials used in thermal batteries, Journal of Physics: Conference Series (2116) 8th European Thermal Sciences Conference (EUROTHERM 2021), 20-22 September 2021, VIRTUAL

Conférence scientifique à rayonnement national

- T. Ledevin, L. Courty, M. William-Louis, D. Fabre et L. Faget, Une nouvelle méthode de mesure de la conductivité thermique : application aux matériaux hétérogènes utilisés dans les piles thermiques, CNRIUT 2022, 9-10 Juin 2022, Roanne, France

Articles scientifiques

- J. Alloul, M. William-Louis, L. Courty, T. Ledevin et D. Fabre, Numerical simulation of transient heat conduction in a multilayer material by the conservation, elements/solution elements (CE/SE) method, International Journal of Computer Mathematics (9), 1792-1806, 2021
- T. Ledevin, L. Courty, M. William-Louis, D. Fabre et L. Faget, A new method for thermal conductivity measurement: application to complex heterogeneous materials used in thermal batteries, Heat Mass Transfer, in press, 2022

Bibliographie

- [1] C. M. Lamb, *Handbook of batteries*, 4e edition ed. D. Linden, T. B. Reddy, McGraw-Hill Handbooks, London, chapter 36, 36.1-36.20, 2002
- [2] P. Masset, Piles thermiquement activées lithium/disulfure de fer, *Techniques de l'ingénieur*, 2008
- [3] P. Masset, *Electrolytes "sels fondus" pour les générateurs dits "thermiques" : problématique et voies d'optimisation*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002
- [4] S. Schoeffert, La génération d'électricité : les piles thermiques, Actes des cinquièmes journées scientifiques Paul Vieille, Paris, 209-221, 2006
- [5] T. Koyuncu, A. Alkan, K. Sevim, Y. Yeşilirmak, E. Ünsal et A. Göcmez, Modeling of pyrotechnic combustion behavior and temperature distribution for the ignition phase of thermal batteries Proc. of the 48th Power Sources Conf (Denver, CO, USA), 428-431, 2018
- [6] B. Kang, Y. Zhang, H. Lin, Y. Xing, J. Zhao et Y. Wang, Thermal transfer during the activation process in LiSi/FeS₂ thermal batteries, Chem. Res. Chin. Univ., 32(4), 665—668, 2006
- [7] R. A. Guidotti, J. Odinek et F. W. Reinhardt, Characterization of Fe/KClO₄ Heat Powders and Pellets, Journal of Energetic Materials, 24 (4), 271-305, 2006
- [8] J. Reed et R. Walters, Iron /Potassium perchlorate pellet burn rate measurements, EG&G Mound Applied Technologies, Miamisburg, USA, Jan.1995
- [9] V. N. Sheptunov, Heat generating compositions for thermal batteries, Elektrotekh Prom St Khim Fiz Istochniki Toka 5, 16-19, 1983
- [10] A. G. Ritchie, D. P. Scattergood., I. McKirdy et J. Sweeney, Novel Methods for Faster Activation of Thermal Batteries, Proc. of the 40th Power Sources Conf (Springfield, VA, USA) 295-298, 2002
- [11] S. Schoeffert, Thermal batteries modeling, self-discharge and self-heating, Journal of Power Sources 142, 361-369, 2005
- [12] S. Schoeffert, "Ether": A Semi Lumped-Parameter Model for Thermal Batteries Electro-Thermal Modeling, 40th International Power Sources Symposium, Cherry Hill, NJ, USA, 2002
- [13] B. L. Trembacki, S.R. Harris, E.S. Piekos et S.A. Roberts, Uncertainty Quantification, Verification, and Validation of a Thermal Simulation Tool for Molten Salt Batteries, rapport SAND2016-3531C
- [14] E. S. Piekos, A. M. Grillet, D. Ingersoll, N. D. Streeter et D. R. Noble, Modelling of thermal battery ignition using level sets, rapport SAND2012-2725C

- [15] J. Knight, I. McKirdy, The validation of a thermal battery model using electrically-inert and active batteries, 34th International Power Sources Symposium (1990), Cherry Hill, NJ, USA
- [16] G. C. C. Freitas, F. C. Pexeto, A et S. Vianna Jr, Simulation of a thermal battery using Phoenix[®], Journal of Power Sources 179 (2008), 424-429
- [17] M. G. Jeong et J Cho, B. J Lee, Heat transfer analysis of a high-power and large-capacity thermal battery and investigation of effective thermal model, Journal of Power Sources 424 (2019), 35-41
- [18] H.S. Carslaw et J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., Oxford, University Press, London, 1959
- [19] C.J. Dias, A method of recursive images to solve transient heat diffusion in multilayer materials, International Journal of Heat and Mass Transfer 85, 1075-1083, 2015
- [20] C.J. Dias, Transient heat diffusion in multilayered materials with thermal contact resistance, International Journal of Heat and Mass Transfer 97, 1001-1009, 2016
- [21] N. E. Sheils, Multilayer diffusion in a composite medium with imperfect contact, Applied Mathematical Modelling 46, 450-564, 2017
- [22] N. E. Sheils et B. Deconinck, Heat conduction on the ring: Interface problems with periodic boundary conditions, Applied Mathematics Letters 37, 107-111, 2014
- [23] N. G. March et E. J. Carr, Finite volume schemes for multilayer diffusion, Journal of Computational and Applied Mathematics 345, 210-220, 2019
- [24] R.I. Hickson, S.I. Barry et G.N. Mercer, Critical times in multilayer diffusion. Part 1: Exact solutions, International Journal of Heat and Mass Transfer 52, 5776-5783, 2009
- [25] R.I. Hickson, S.I. Barry et G.N. Mercer, Critical times in multilayer diffusion. Part 2: Approximate solutions, International Journal of Heat and Mass Transfer 52, 5784-5791, 2009
- [26] N. Streeter, D. Ingersoll, D. Dobranich et E. Listerud, A thermal model for thermal batteries, SAND2008-2736C
- [27] N. Haimovich, D. R. Dekel, et S. Brandon, A Simulator for System-Level Analysis of Heat Transfer and Phase Change in Thermal Batteries, Journal of the Electrochemical Society 156 (6), A442-A453, 2009
- [28] R. I. Hickson, S. I. Barry, G. N. Mercer et H. S. Sidhu, Finite difference schemes for multilayer diffusion, Mathematical and Computer Modelling 54, 210-220, 2011
- [29] H. Haddad, W. Leclerc, G. Alhajj Hassan, A. Ammar, C. Pélegris, M. Guessasma et E. Bellenger, Numerical investigation of heat conduction in heterogeneous media with a discrete element method approach, International Journal of Thermal Sciences 164, 1-12, 2021

- [30] J. Alloul, M. William-Louis, L. Courty, T. Ledevin et D. Fabre, Numerical simulation of transient heat conduction in a multilayer material by the conservation, elements/solution elements (CE/SE) method, *International Journal of Computer Mathematics* 9, 1792-1806, 2021
- [31] Y. Dutil, D. R. Rousse, N. Ben Salah, S. Lassue et L. Zalewski, A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 112-130, 2011
- [32] A. A. Samarskii, P. N. Vabishchevich, O. P. Iliev et A. G. Churbanov, Numerical simulation of convection/diffusion phase change problems—a review, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 36(17), 4095-4106, 1993
- [33] A. A. Samarskii et B. D. Moiscenko, An efficient fixed grid scheme for the solution of the multidimensional Stefan problem, *Zhurnal Vychislitel'noi Matematiki i Matematicheskoi Fiziki* 5 (5), 816-827, 1965 (traduction en anglais de H. F. Cleaves)
- [34] Y. Cao et A. Faghri, A numerical analysis of phase change-change problems including natural convection, *Journal of heat transfer* 112, 812-816, 1990
- [35] COMSOL Multiphysics 5.5 Heat Transfer Module User Guide, 177-180, 2019
- [36] Z. Hashin et S. Shtrikman, Conductivity of polycrystals, *Physical Review*, 130 (1), 1963
- [37] B. Longuet, *Étude expérimentale et numérique du comportement d'un propergol composite soumis à un échauffement lent*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2008
- [38] A. Eucken, Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände, *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, 11 1, 6-20, 1940
- [39] F. L. Levy, A modified Maxwell-Eucken for calculating the thermal conductivity of two-component solution or mixtures, *International Journal of Refrigeration*, 4, 4, 1981
- [40] R. Landauer, The electrical resistance of binary metallic mixtures, *Journal of Applied Physics*, 33, 779, 1952
- [41] Q. Zhao, S. Liu, H. Guo et X. Chen, A theoretical model for predicting the thermal conductivity of binary molten salts, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 92, 639-642, 2016
- [42] R. Baillet, H. Sailee et P. Labeau, Thermal properties evaluation with a transient method in powder melts and model describing different physico-chemical phenomena comparison, *Advanced Computational Methods in Heat Transfer VI*, 2000
- [43] V. A. Gruzdev et Y. A. Kovalenko, Thermal conductivity of pressed metal powder materials, *Experimental Heat Transfer* 3, 149-158, 1990
- [44] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler et G. L. Abbot, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *Journal of Applied Physics* 32, 1679, 1961

- [45] S. E. Gustafsson, Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials, *Review of Scientific Instruments* 62(3), 797-804, 1991
- [46] Y. He, Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part 1. Theoretical considerations, *Thermochimica Acta* 436, 122–129, 2005
- [47] W.W. Erikson, M.A. Cooper, M.L. Hobbs, M.J. Kaneshige, M.S. Oliver et S. Snedigar, Determination of thermal diffusivity, conductivity, and energy release from the internal temperature profiles of energetic materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 79, 676-688, 2014
- [48] V. Khokhlov, I. Korzun, V. Dokutovich et E. Filatov, Heat capacity and thermal conductivity of molten ternary lithium, sodium, potassium, and zirconium fluorides mixtures, *Journal of Nuclear Materials* 410, 32-38, 2011
- [49] M. Monde, M. Kosaka et Y. Mitsutake, Simple measurement of thermal diffusivity and thermal conductivity using inverse solution for one-dimensional heat conduction, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 53, 5343-5349, 2010
- [50] A. Palacios, L. Cong, M. E. Navarro, Y. Ding et C. Barreneche, Thermal conductivity measurement techniques for characterizing thermal energy storage materials A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 108, 32-52, 2019
- [51] M. Roux, F. Marlin, c. Brassy et P. Gillard, Numerical Determination of the Thermal Diffusivity and Kinetic Parameters of Solid Explosives, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 18, 188-194, 1993
- [52] L. Kubičár, V. Boháč, V. Vretenár, Š. Barta, G. Neuer et R. Brandt, Thermophysical properties of heterogeneous structures measured by pulse transient methods, *International Journal of Thermophysics*, 26(6) 1949-1962, 2005
- [53] L. Kubičár et V. Boháč, Intercomparison measurements by pulse transient and stepwise transient methods on Perspex and stainless steel A310, *High Temperatures-High Pressures* 34(2),135-146, 2002
- [54] A. Zerroug, K. Zehar et L. Refoufi, Thermal conductivity models of porous materials, *Journal of engineering and applied science*, 2(4), 722-727, 2007
- [55] K. D. Antoniadis, A. Tyrou, M. J. Assael, X. Li, J. Wu et Hans-Peter Ebert, Reference Correlations for the Thermal Conductivity of Solid BK7, PMMA, Pyrex 7740, Pyrocera 9606 and SS304, *International Journal of Thermophysics*, 41-98, 2020
- [56] M. Rides, J. Morikawa, L. Haldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson et C. Allen, Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics, *Polymer Testing* 28, 480-489, 2009
- [57] A. G. Merzhanov, Solid flames: discoveries, concepts and horizons of cognition, *Combustion Science and Technology* 98, 307-336, 1994

- [58] A. P. Hardt et P. V. Phunc, Propagation of gasless reactions in solids-I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates, *Combustion and Flame* 21 (V-89), 77-89, 1973
- [59] R. Armstrong, Models for gasless combustion in layered materials and random media, *Combustion Science and Technology* 71, 155-174, 1990
- [60] C. E. Shuck, K. V. Manukyan, S. Rouvimov, A. S. Rogachev et A. S. Mukasyan, Solid-flame: experimental validation, *Combustion and Flame* 163, 487–493, 2016
- [61] A. G. Merzhanov, The theory of stable homogeneous combustion of condensed substances, *Combustion and Flame* 13-2, 143-156, 1969
- [62] A.G. Merzhanov, Problems of combustion in chemical technology and in metallurgy, *Russian Chemical Review*, 45-5, 409-420, 1976
- [63] T. P. Ivleva et A. G. Merzhanov, Three-dimensional unsteady solid flame combustion under nonadiabatic conditions, *Combustion, Explosion and Shock Waves* 39-3, 300-308, 2003
- [64] A. G. Merzhanov et A. E. Averson, The present state of the thermal ignition theory: an invited review, *Combustion and Flame* 16, 89-124, 1971
- [65] J. Šesták et G. Berggren, Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures, *Thermochemica Acta* 3, 1-12, 1971
- [66] A. K. Burnham, Use and misuse of logistic equations for modeling chemical kinetics, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127, 1107-1116, 2017
- [67] J. Šesták, Šesták –Berggren equation: now questioned but formerly celebrated—what is right, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 127, 1117-1123, 2017
- [68] A. Alkan, T. Koyuncu, M. Can, T. Tekşen, Y. Yeşilırmak, E. Ünsal et A. Göçmez, Determination of Kinetic Parameters for Fe/KClO₄ Pellets Used in Thermal Batteries, *Proceedings of the 48th Power Sources Conference*, Denver CO, USA, 2018
- [69] J. Malek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochimica Acta* 200, 257-269, 1992
- [70] M. K. Moallemi, H. Zhang et S. Kumar, Numerical modeling of two-dimensional smoldering processes, *Combustion and Flame* 95, 170-182, 1993
- [71] T. Boddington, A. Cottrell et P. G. Laye, A numerical model of combustion in gasless pyrotechnic systems, *Combustion and Flame* 76, 63-69, 1989
- [72] T. Boddington, A. Cottrell et P. G. Laye, Combustion transfer in gasless pyrotechnics, *Combustion and Flame* 79, 234-241, 1990
- [73] D. Lyod, G. Andersson and et M. Karlsson, Modelling and computation of slow-burning pyrotechnical compositions using a fixed mesh finite element formulation, *International Journal for numerical methods in engineering* 35, 871-881, 1992

- [74] Y. C. Montgomery, W. W. Focke et C. Kelly, Measurement and modelling of pyrotechnic time delay burning rates: method and model development, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 42, 1161-1167, 2017
- [75] S. Brotman, M. D. Rouhani, S. Charlot, A. Estève et C. Rossi, A benchmark study of burning rate of selected thermites through an original gasless theoretical model, *Applied Science* 11, 6553, 2021
- [76] G. Lahiner, A. Nicollet, J. Zapata, L. Marín, N. Richard, M. D. Rouhani, C. Rossi et A. Estève, A diffusion–reaction scheme for modeling ignition and self-propagating reactions in Al/CuO multilayered thin films, *Journal of Applied Physics* 122, 155105, 2017
- [77] J. Degreve, P. Dimitriou, J. Puszynski, V. Hlavacek, S. Valone et R. Behrens, Use of 2-D-adaptative mesh in simulation of combustion front phenomena, *Computers & Chemical engineering* 11(6), 749-755, 1987
- [78] E-C. Koch, Special materials in pyrotechnics VII: Pyrotechnics used in thermal batteries, *Defence Technology* 15(3), 254-263, 2019
- [79] E. Radenac, *Étude expérimentale et numérique de l'allumage de compositions pyrotechniques par une diode laser*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1998
- [80] F. Opdebeck, *Étude numérique et expérimentale du transfert d'énergie laser à l'interface d'un système d'allumage et d'une composition pyrotechnique*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2002
- [81] M. J. Assael, S. Botsios, K. Gialou et I. N. Metaxa, New measurements of the thermal conductivity of PMMA, BK7 and Pyrex 7740 up to 450 K, *Int. J. Thermophys.* 29, 1257-1266, 2008
- [82] M. J. Assael, S. Botsios, K. Gialou et I. N. Metaxa, Thermal conductivity of polymethyl methacrylate (PMMA) and borosilicate crown glass BK7, *Int. J. Thermophys.* 26, 1295-1305, 2005
- [83] M. J. Assael, K. D. Antoniadis, I. N. Metaxa, S. K. Mylona, J.-A. M. Assael, J. Wu et M. Hu, A novel portable absolute transient hot-wire instrument for the measurement of the thermal conductivity of solids, *Int. J. Thermophys.* 36, 3083-3105, 2015
- [84] A. Göbel, F. Hemberger, S. Vidi, H-P. Ebert, A new method for the determination of the specific heat capacity using laser-flash calorimetry down to 77 K, *Int. J. Thermophys.* 34, 883-893, 2013
- [85] F. Hemberger, A. Göbel et H.-P. Ebert, Determination of the thermal diffusivity of electrically non-conductive solids in the temperature range from 80 K to 300 K by laser-flash measurement, *Int. J. Thermophys.* 31, 2187-2200, 2010
- [86] U. Hammerschmidt et V. Meier, New transient hot-bridge sensor to measure thermal conductivity, thermal diffusivity, and volumetric specific heat, *Int. J. Thermophys.* 27, 840-865, 2006

- [87] V. Kubicar, V. Vretenar et U. Hammerschmidt, Thermophysical parameters of optical glass BK7 measured by the pulse transient method, *Int. J. Thermophys.* 26, 507-518, 2005
- [88] Y.-T. Cao, L. Qiu, X.-H. Zheng, D.-W. Tang, Q.-Z. Zhu et Z.-H. Pei, A micro sensor on 3 ω method for the thermal conductivity measurement of solids, *J. Eng. Thermophys.* 37(4), 803-806, 2016
- [89] H-P. Ebert, in Annual report (ZAE Bayern-Bavarian Center for Applied Energy Research, Würzburg, 2002), p. 31
- [90] W. H. Diment et H. R. Pratt, Thermal conductivity of some rock-forming minerals: a Tabulation, U.S.G.S Open file report 88-690, 15 pp. U.S. Geological Survey, Denver CO, 1988
- [91] K. Horat, Thermal conductivity of rock-forming minerals, *Journal of Geophys. Res.* 76(5), 1278-1308, 1971
- [92] A. G. Turnbull, The thermal conductivity of molten salts. A transient measurement method, *Aust. J. Appl. Sci.* 12, 30-41, 1960
- [93] G. A. Swift, Thermophysical properties of lithium alloys for thermal batteries, *Int. J. of Thermophys.* 32, 2102-2111, 2011
- [94] H. Xu, X. Guo, L. A. Seaman, A. J. Harrison, S. J. Obrey et K. Page, Thermal desulfurization of pyrite: an In situ high-T neutron Diffraction and DTA-TGA study, *Journal of Mat. Res.* 34(19), 3243-3253, 2019
- [95] COMSOL Multiphysics 5.5 Heat Transfer Module User Guide, 163 et 177-180, 2019
- [96] J. Michalski et E. Guitierrez-Miravete, An analysis of heat conduction with phase change during solidification of copper”, *Proceedings of COMSOL conference*, Boston, 2009
- [97] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu et N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520, 1–19, 2011
- [98] M. J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta* 404, 163–176, 2003

Thomas LEDEVIN

Modélisation expérimentale et numérique de l'activation d'une pile thermique

Résumé :

La pile thermique est une source d'énergie électrique activable par combustion de compositions pyrotechniques. Elle est utilisée pour alimenter les systèmes spatiaux et d'armement depuis la Seconde Guerre mondiale. L'activation d'une pile thermique est un phénomène rapide, d'une durée pouvant être inférieure à 100 ms. Il est nécessaire de connaître ce temps avec précision pour intégrer la pile aux systèmes qu'elle alimente. L'étude de la phase d'activation est donc cruciale pour faciliter le développement de nouvelles piles thermiques. La compréhension de l'activation passe par la modélisation des phénomènes qui s'y produisent : la combustion d'une composition pyrotechnique chauffante et le transfert de la chaleur ainsi produite vers le reste de la pile. Dans cette optique, un modèle a été réalisé pour chacune de ces deux étapes avec le logiciel de simulation éléments finis COMSOL Multiphysics®.

Ces modèles nécessitent la caractérisation de la conductivité thermique des matériaux hétérogènes composant la pile thermique. Une nouvelle méthode permettant cette mesure sous atmosphère contrôlée a été mise au point à cet effet. Elle a permis de caractériser les matériaux utilisés dans les modèles développés.

Le modèle de transfert thermique au sein de la pile décrit l'établissement du régime thermique permanent et les changements de phases qui ont lieu. Il a été validé dans un cas théorique pour tester sa robustesse puis avec les propriétés que nous avons mesurées. Le modèle de combustion décrit la combustion de la composition constituée de fer (Fe) et de perchlorate de potassium (KClO₄). En couplant la réaction chimique entre ces deux réactifs et le transfert thermique au sein de la composition, nous obtenons un modèle permettant de reproduire l'auto-propagation de la combustion et de retrouver la vitesse de combustion observée en condition de fonctionnement. Un modèle éléments finis global couplant ces deux approches a été mis en place pour décrire l'activation d'une pile. Des mesures ont été effectuées sur un prototype de pile pour vérifier la précision de ce modèle.

Mots clés : Simulation numérique, Combustion, Pile thermique, Transfert thermique, Eléments finis, Conductivité thermique

Experimental and numerical modelling thermal battery activation

Summary:

Thermal batteries are electric power sources activated by the combustion of pyrotechnic compositions. They are used to supply electricity to space and weapon systems since the Second World War. Thermal battery activation is a quick phenomenon that may last less than 100 ms. This time must be known precisely for the integration of the battery in the systems it supplies. The study of the activation phase is crucial to facilitate the development of new thermal batteries. The understanding of the activation requires to model the phenomena taking place during that phase: the combustion of heating pyrotechnic composition and the heat transfer towards the rest of the battery. A model was made for each of these steps with the finite elements software COMSOL Multiphysics®.

Thermal conductivity of the heterogeneous materials forming the thermal batteries are necessary to run these models. Therefore, a new method was proposed to characterize thermal conductivity of such materials as a function of temperature and under controlled atmosphere. The heat transfer model describes the setting of the thermal equilibrium and the phase changes. It was validated first with a theoretical case to test its robustness and then with the properties we measured. The combustion model describes the combustion of the composition made of iron (Fe) and potassium perchlorate (KClO₄). We made a model capable of reproducing the self-sustained propagation of the combustion and to obtain the combustion speed observed in operating conditions by coupling heat transfer and the chemical reaction between the two reactants. A global finite elements model coupling these two approaches was made to describe the activation of a thermal battery. Measurements were performed on a thermal battery prototype to verify the accuracy of this model.

Keywords: Numerical simulation, Combustion, Thermal battery, Heat transfer, Finite elements, Thermal conductivity



Laboratoire PRISME - IUT de Bourges
63 Avenue de Lattre de Tassigny
18020 Bourges

