

**IRSN**

INSTITUT  
DE RADIOPROTECTION  
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

*Faire avancer la sûreté nucléaire*

# Modélisation évolutive de la conductivité effective de mélange EVA-ATH

Caractérisation et modélisation de la morphologie et de la conductivité thermique selon l'état de dégradation pour la simulation de la pyrolyse

**J. Shi<sup>1,2</sup>, G. Boyer<sup>1</sup>, J-F. Thovert<sup>2</sup>, V. Mourzenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

<sup>2</sup> Institut Pprime

MEMBRE DE

**ETSON**

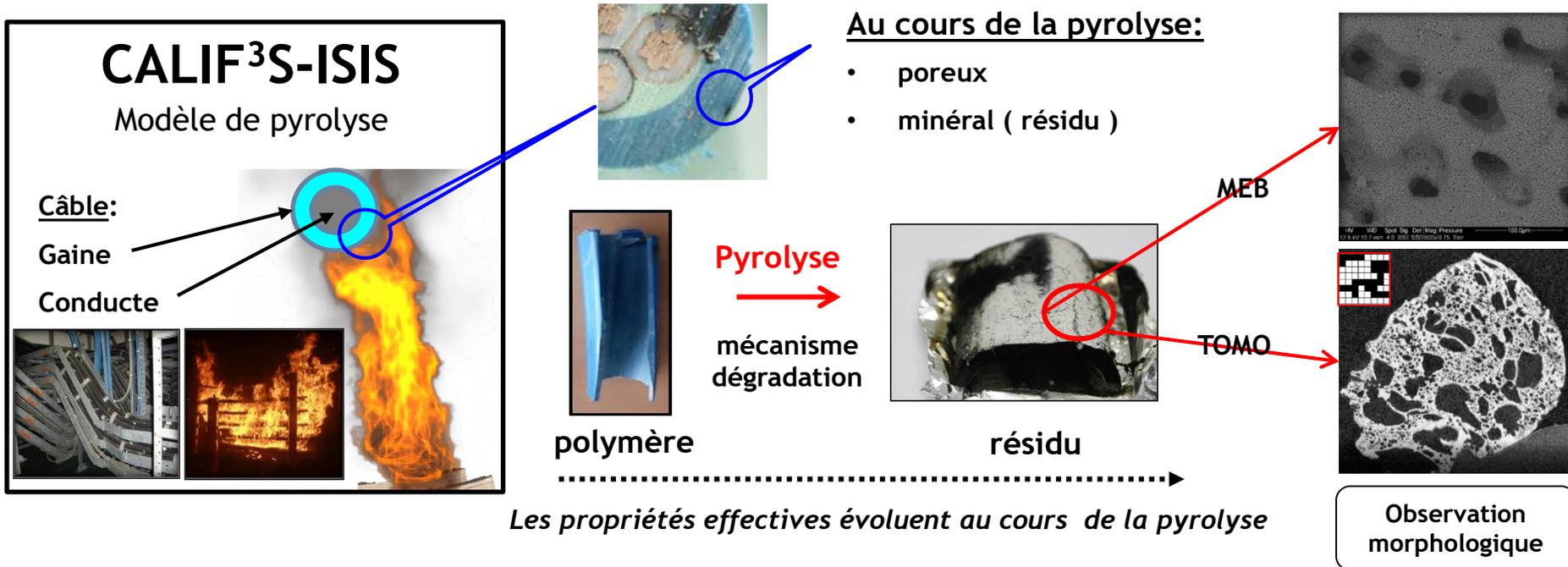
EUROPEAN  
TECHNICAL SAFETY  
ORGANISATIONS  
NETWORK



# Introduction



## Objectifs: Améliorer la prédiction de la pyrolyse des matériaux à résidu poreux



## Matériau d'intérêt

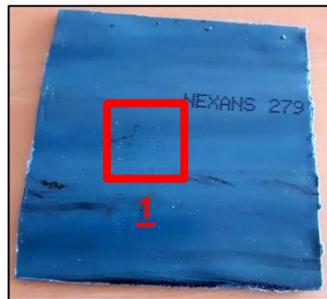
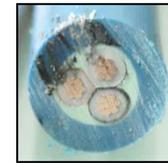
- Gaine commerciale à base de polyéthylène et d'acétate de vinyle (EVA) contenant une charge minérale trihydroxyde d'aluminium (ATH,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ )
- Epaisseur 3 mm, 60% en masse d'ATH
- Dégradation thermique en deux étapes:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Matériau initial} \rightarrow \text{Intermédiaire} + \text{Vapeur d'eau} \\ \text{Intermédiaire} \rightarrow \text{Résidu final} + \text{gaz co combustible} \end{array} \right.$



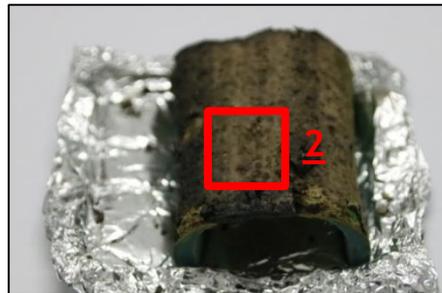
- I. **Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et imagerie tomographique à rayon X (TOMO)**
  - Caractère morphologique: volume, porosité, anisotropie, granulométrie, ...
- II. **Modèle conceptuel géométrique : modèle d'inclusion multi-échelle**
- III. **Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH**
  - Conductivité du solide apparent
  - Conductivité effective du matériau : couplée avec le modèle géométrique
- IV. **Validation de la modélisation**

# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

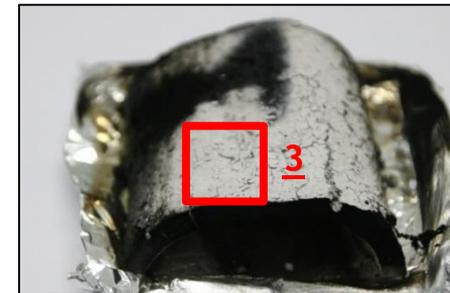
## Observation sous microscopie électronique à balayage (MEB)



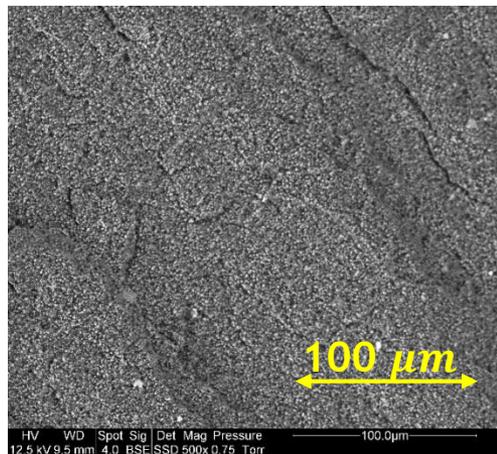
Etat initial  
EVA + ATH



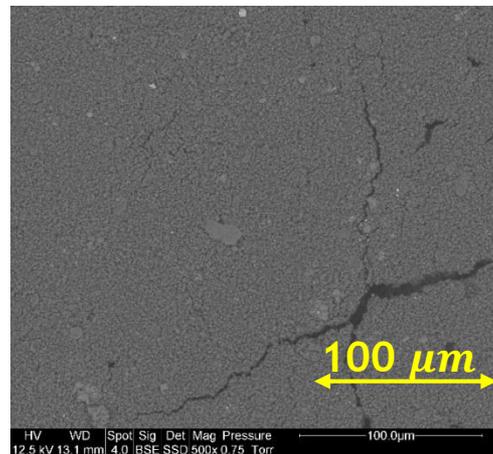
Etat intermédiaire  
après déshydratation de l'ATH



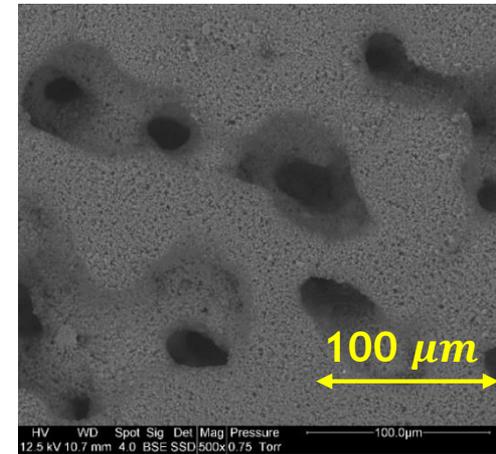
Résidu final  
principalement alumine



Etat initial - MEB 100μm



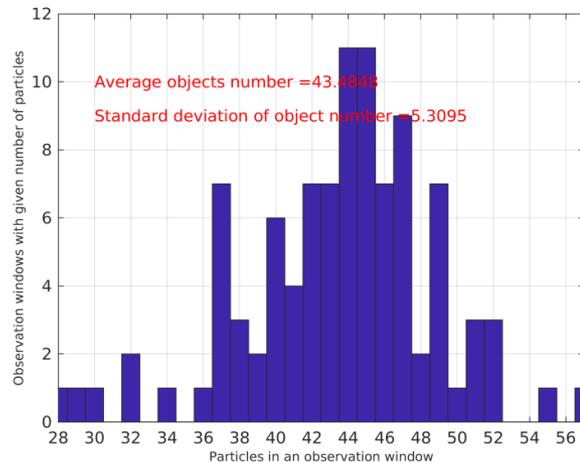
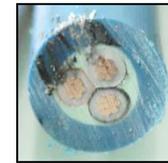
Etat intermédiaire - MEB 100μm



Résidu final - MEB 100μm

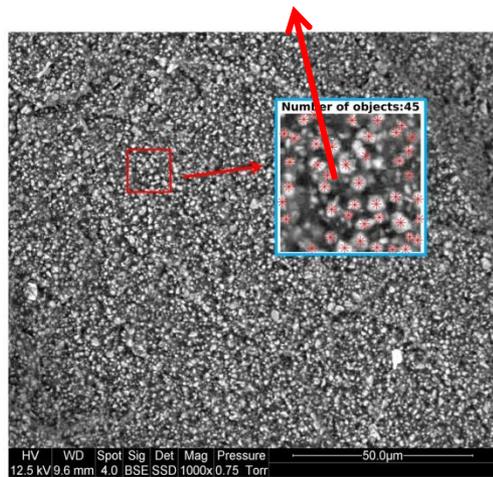
# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

## Observation sous microscopie électronique à balayage (MEB)

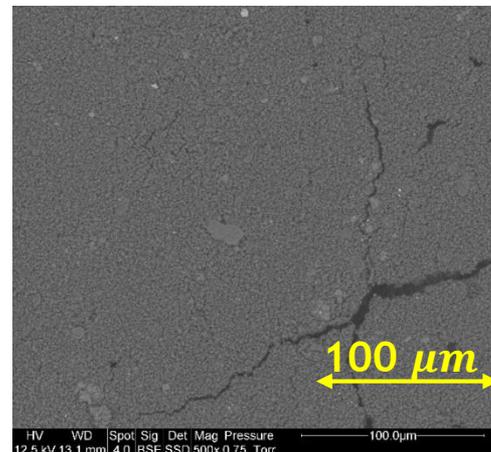


### Conclusion sur la caractérisation sous MEB

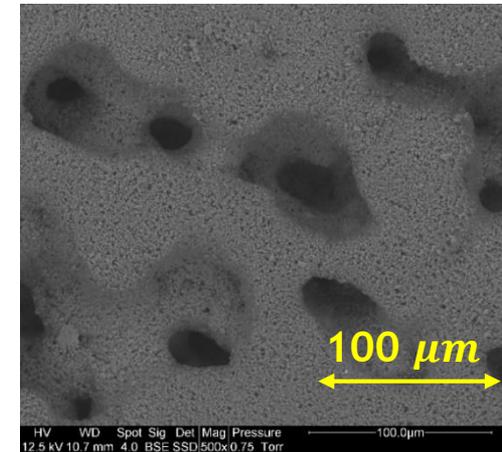
- Présence de la charge minérale d'Aluminium Tri-Hydraté (ATH)
- Distribution uniforme des grains (faible dispersion -> 12%)
- Pores multi-échelle
- La déshydratation de l'ATH et décomposition du polymère EVA n'affectent pas la morphologie des grains (forme, taille, distribution, ...)



Etat initial - MEB 100µm



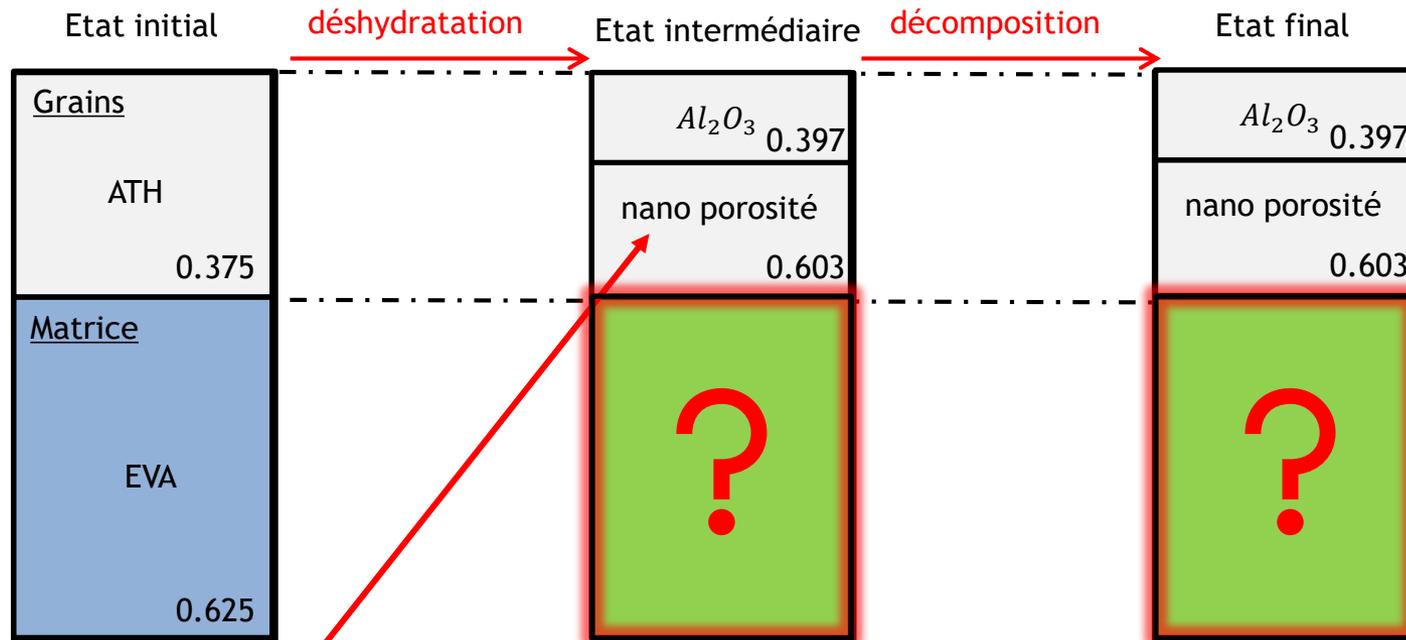
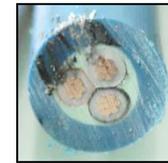
Etat intermédiaire - MEB 100µm



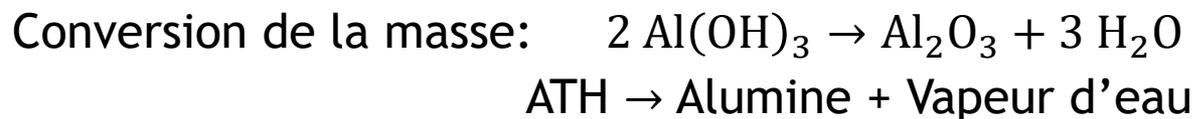
Résidu final - MEB 100µm

# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

## Observation sous microscopie électronique à balayage (MEB)



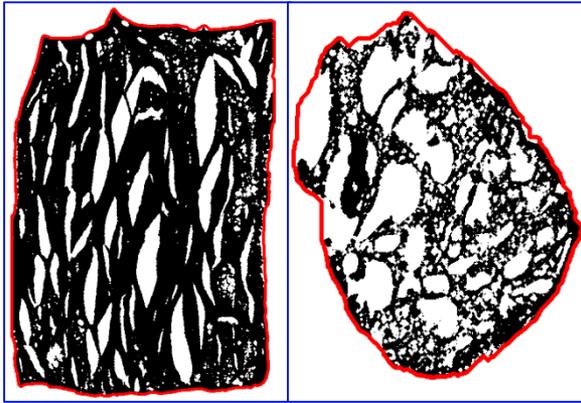
Déterminée  
par le bilan  
de masse



# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

## ■ Mesure globale - porosité et fonction de corrélation

### ➤ Identification du contour et détermination de la porosité visible



Tomographie pour l'EVA-ATH à l'état intermédiaire(droite) et final(gauche)

Echantillon	Initial	Intermédiaire	Final
porosité visible $\phi_{visible}$	0	0.2570	0.5190
Volume $V$	\	$1.2 \cdot 10^8$ voxel ( $\approx 115\text{mm}^3$ )	$6 \cdot 10^6$ voxel ( $\approx 7\text{mm}^3$ )
Hauteur $H$	3 mm	4.2 mm	4.2 mm
Microporosité $\phi_{\mu}$	0	0.029	0.213

### ➤ Identification de l'intumescence

- ❖ Facteur d'intumescence retrouvé par le changement de la hauteur:

$$\beta = \frac{V_{inter}}{V_{ini}} = \frac{H_{inter}}{H_{ini}} = 1.4 \text{ (forme cylindrique, intumescence axiale)}$$

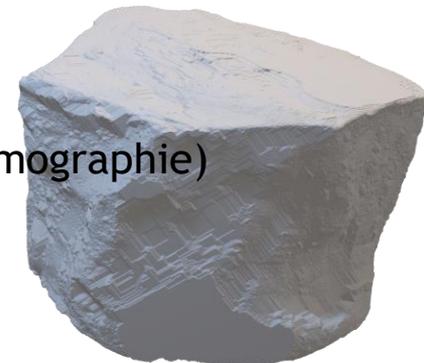
- ❖ Hypothèse:

$$V_{EVA}^{ini} = V_{EVA}^{inter} \text{ et } V_{inter} = V_{final}$$

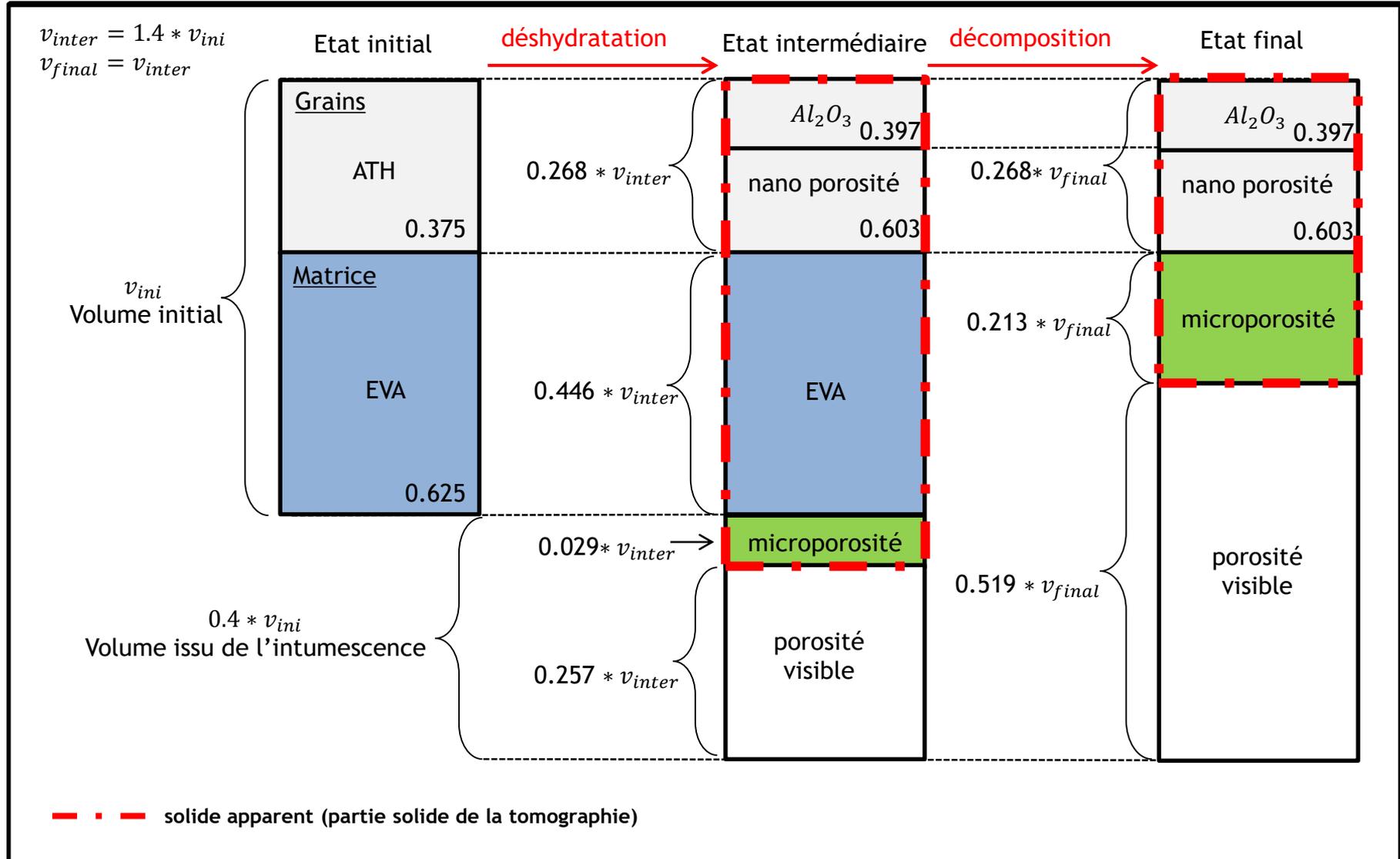
- ❖ Détermination de la microporosité  $\phi_{\mu}$  (porosité non-visible à la tomographie)

$$\phi_{\mu}^{inter} = 0.029$$

$$\phi_{\mu}^{final} = 0.213$$



# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

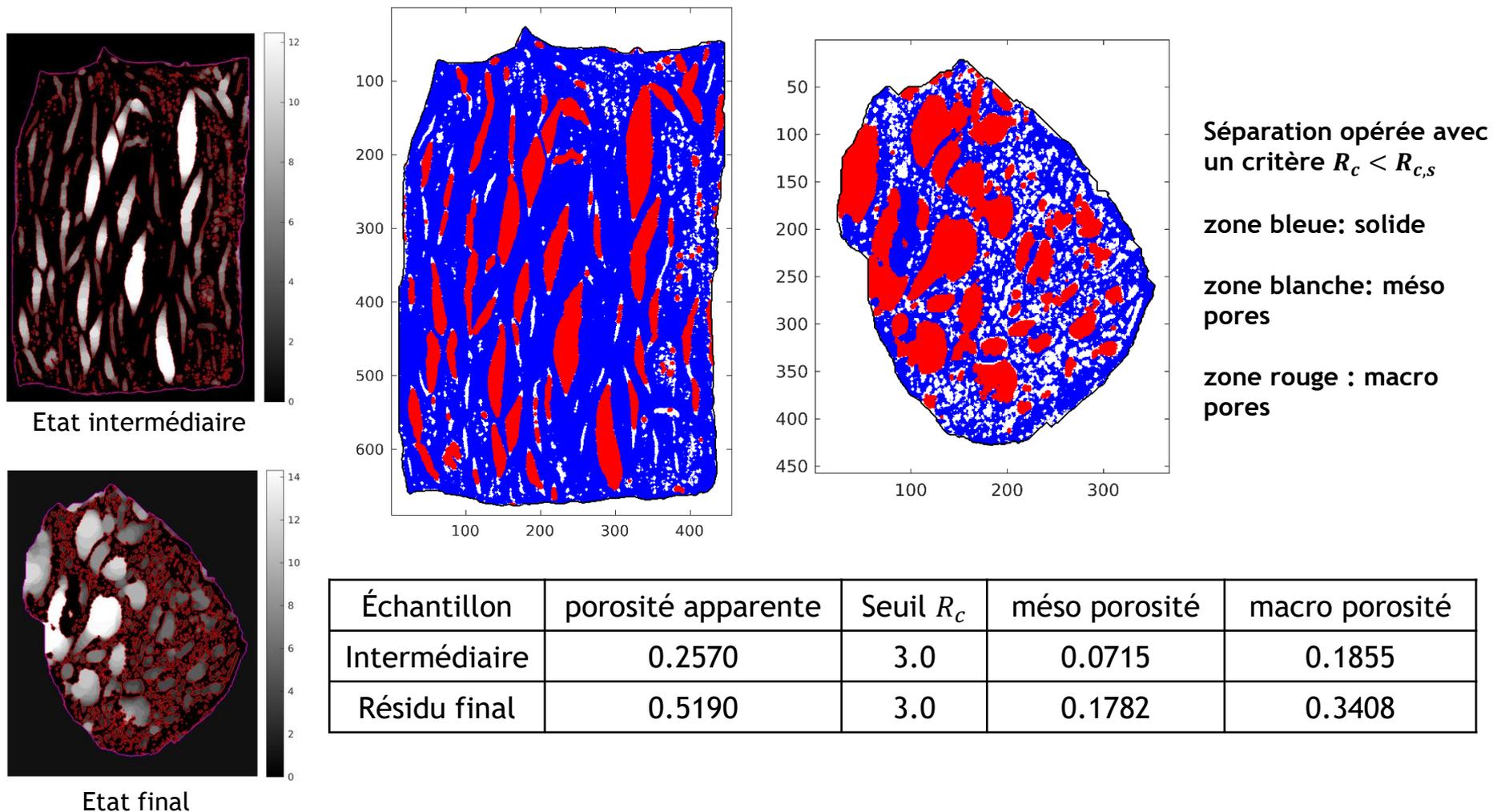


# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

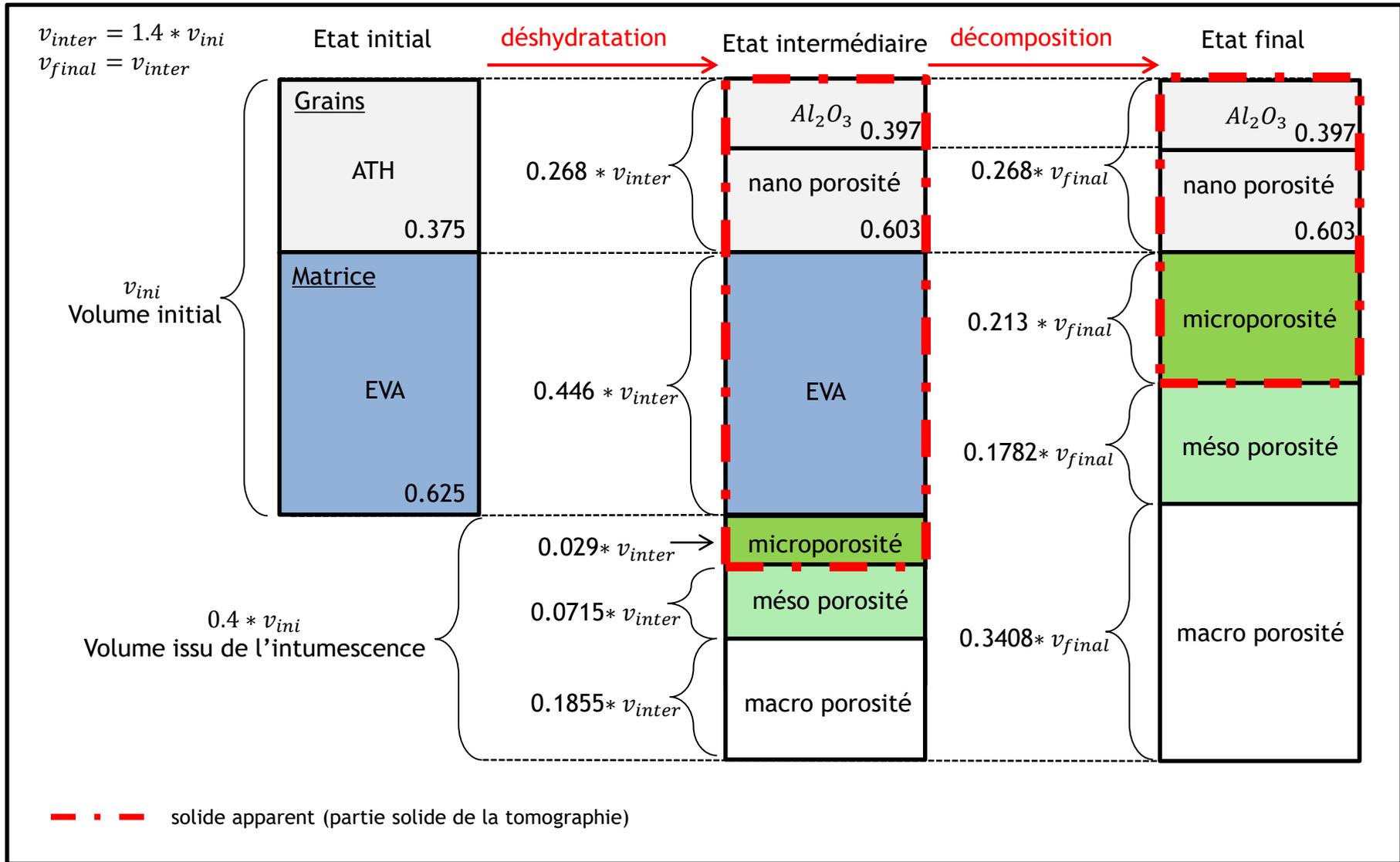
## ■ Spectre granulométrique 3D

➤ Mesure de la granulométrie par le rayon de couverture  $R_c$

$R_c$ : rayon de la plus grande sphère contenue dans l'espace des pores qui peut recouvrir un point



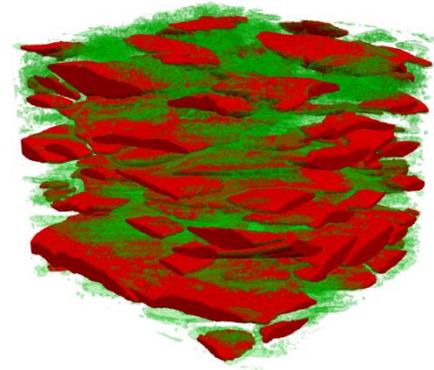
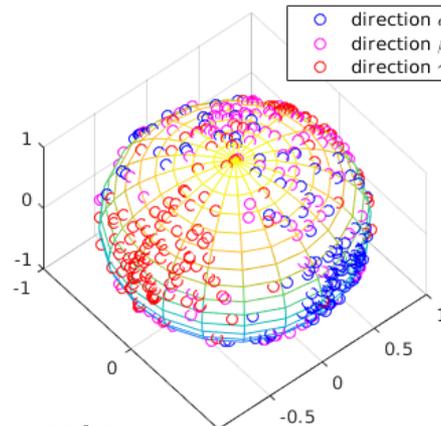
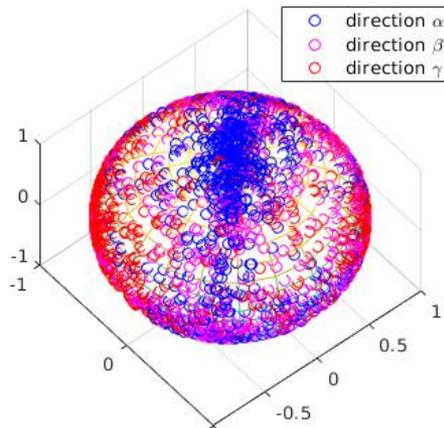
# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH



# I. Caractérisation géométrique du mélange EVA-ATH

## Tailles et formes des pores individuels

- Anisotropie des pores: caractérisée par la fonction de corrélation
- Mésopores isotropes --> seront modélisés par des sphères
- Macropores anisotropes --> seront modélisés par des ellipsoïdes
  - ❖ Macropores caractérisés par leurs moments d'inertie : **parallèles, biaxiaux oblates**



Direction des moments d'inertie

## ➤ Représentation moyenne:

- ❖ Mésopores sphériques: rayon  $R = 30\mu m$

- ❖ Macro pores :

- rapport d'aspect moyen  $\eta = \frac{\sum_{i=1}^N V_i \frac{B_i + C_i}{2A_i}}{\sum_{i=1}^N V_i}$

- demi-axe représentatif  $A = \sqrt[3]{\frac{3\bar{V}}{4\pi\eta^2}}$ ,  $B = C = \eta A$ , avec  $\bar{V}$  le volume moyen des pores

- I. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et imagerie tomographique à rayon X (TOMO)
  - Caractère morphologique: volume, porosité, anisotropie, granulométrie, ...
- II. Modèle conceptuel géométrique : modèle d'inclusion multi-échelle**
- III. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH
  - Conductivité du solide apparent
  - Conductivité effective du matériau : couplée avec le modèle géométrique
- IV. Validation de la modélisation

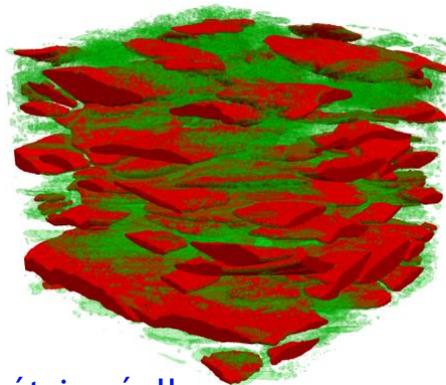
## II. Modèle géométrique conceptuel : PEM/PSM

- Modèle Booléen: positionnement aléatoire d'objets
- Recouvrement autorisé
- Méso pores sphériques (PSM, Penetrable Sphere Model)
  - ❖ mono-disperses
- Macro pores ellipsoïdaux (PEM, Penetrable Ellipsoid Model)
  - ❖ biaxiaux oblats ( $\eta A = B = C$ ), parallèles entre eux
- Paramètres d'entrée :

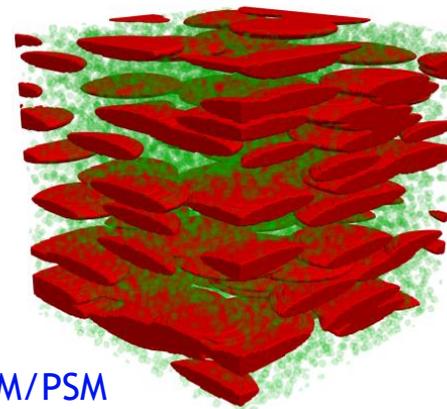
Echantillon	$\phi_m$	Méso pore rayon $R$	$\phi_M$	Macro pore demi-axe $A$	Macro pore $\eta$
Intermédiaire	0.0715	30 voxel	0.1855	70 voxel	5.5
Final	0.1782	30 voxel	0.3408	47 voxel	2.9

- Illustration 3D :

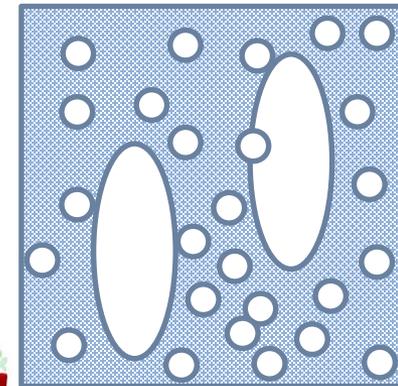
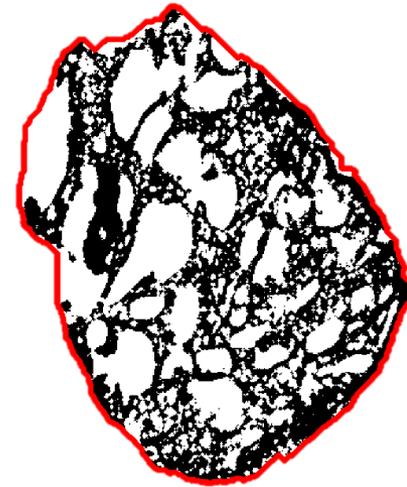
Rouge: macro pore  
Vert: meso pore  
Vide: solide



Géométrie réelle



PEM/PSM



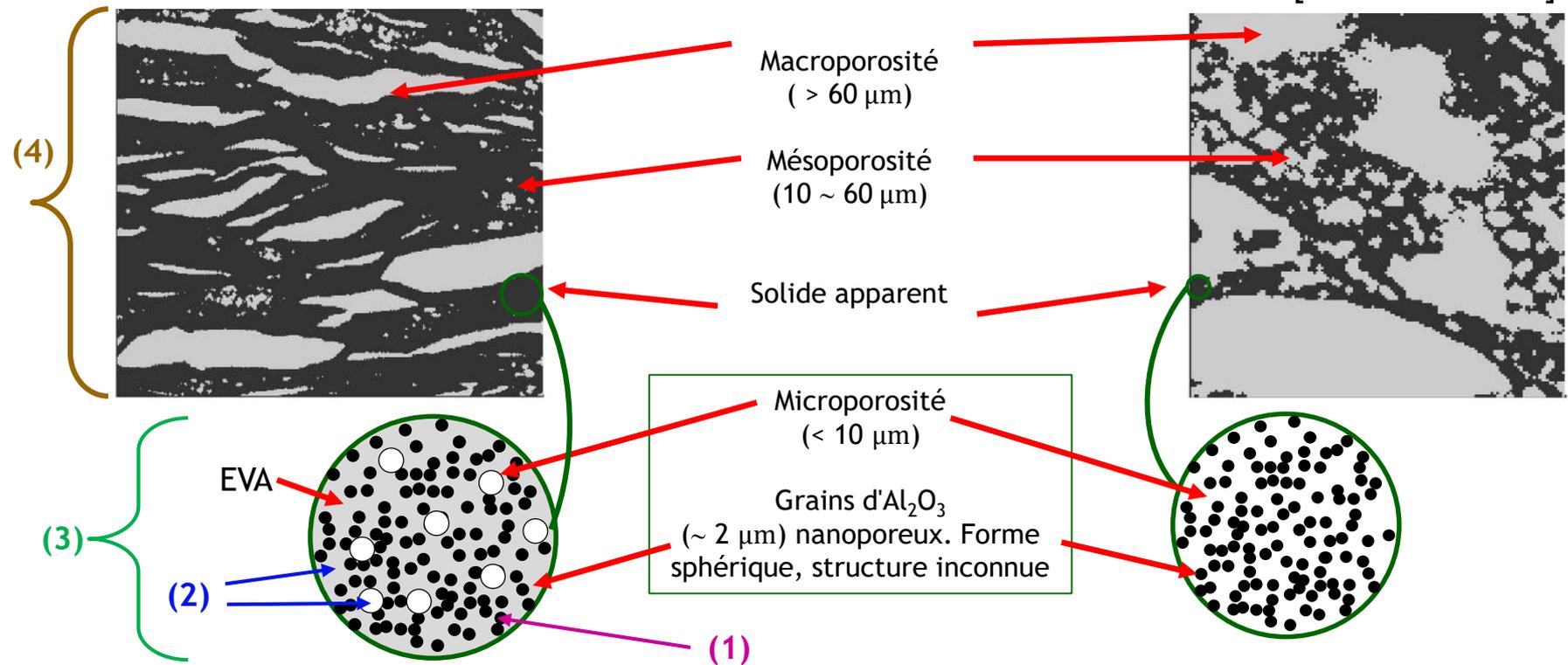
- I. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et imagerie tomographique à rayon X (TOMO)
  - Caractère morphologique: volume, porosité, anisotropie, granulométrie, ...
- II. Modèle conceptuel géométrique : modèle d'inclusion multi-échelle
- III. **Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH**
  - Conductivité du solide apparent
  - Conductivité effective du matériau : couplée avec le modèle géométrique
- IV. Validation de la modélisation

# IV. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH

## Evaluation de la conductivité par homogénéisation successifs

Intermédiaire [3.81 x 3.36 mm<sup>2</sup>]

Final [1.41 x 1.48 mm<sup>2</sup>]

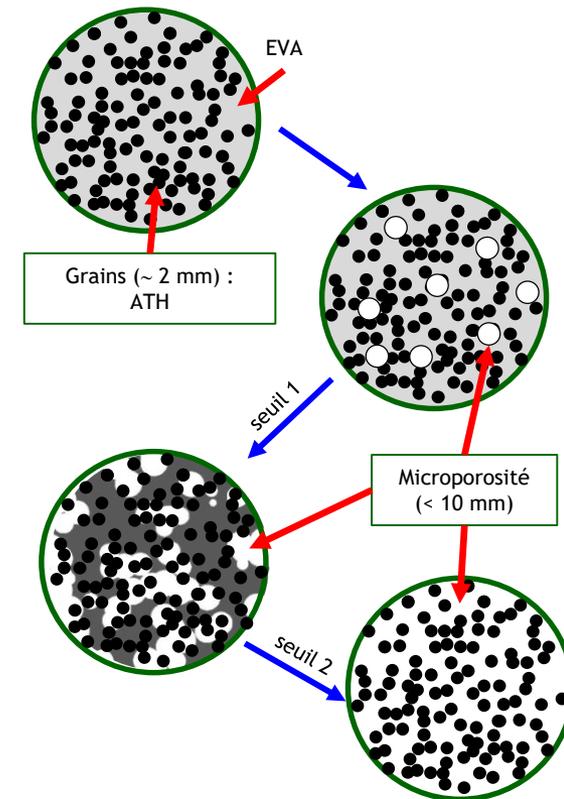
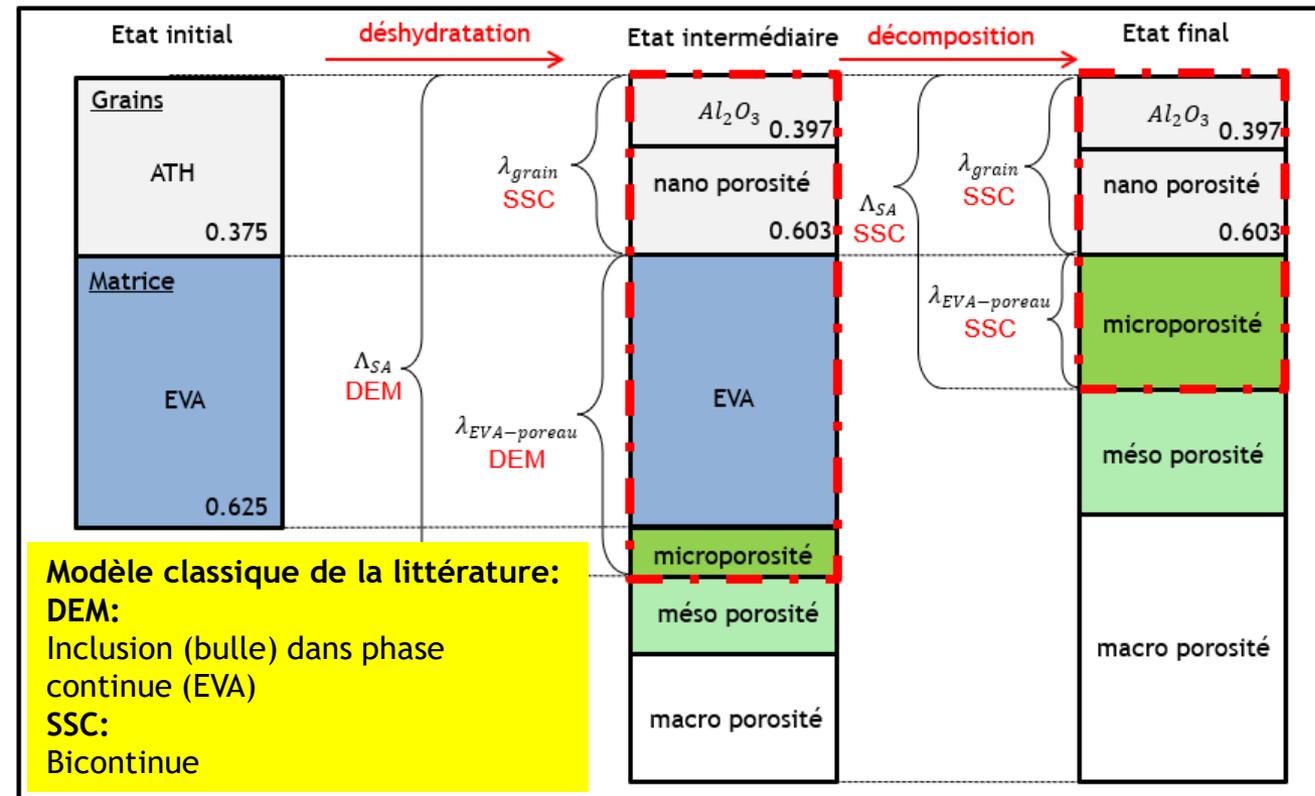


- 1) Evaluer la conductivité des grains (grains d'alumine nano poreuse, taille de l'ordre de 2 μm)
- 2) Evaluer la conductivité du polymère EVA poreux (à cause de la décomposition du polymère, la fraction volumique d'EVA tend vers zéro à la fin de la pyrolyse)
- 3) Evaluer la conductivité du solide apparent (mélange du polymère EVA poreux et des grains)
- 4) Evaluer la conductivité effective du matériau EVA-ATH (à partir de la morphologie observée sur les tomographies)

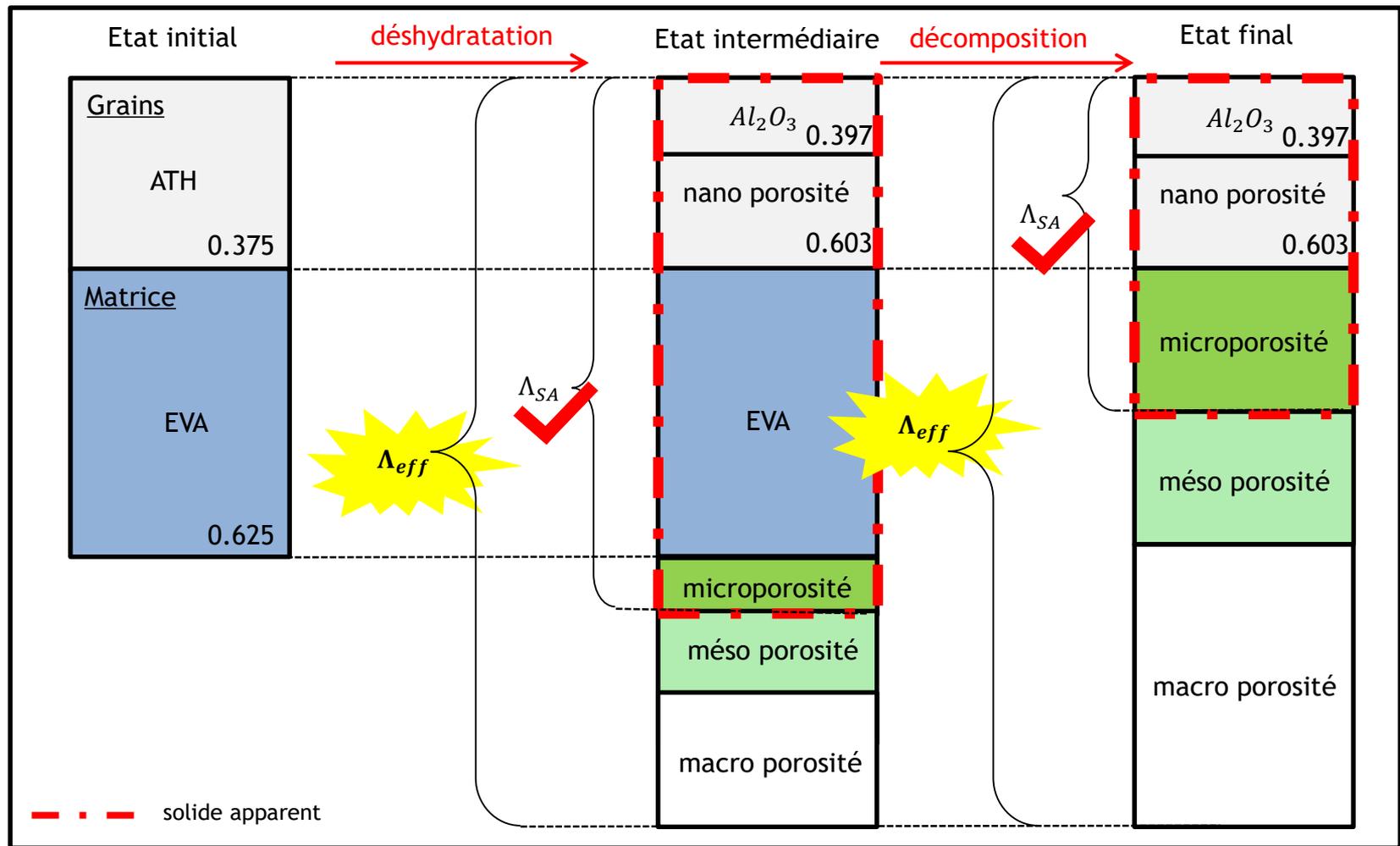
# IV. Modélisation de la conductivité effective du solide apparent

## Modélisation de $\Lambda_{SA}$ en fonction des paramètres d'avancement de la pyrolyse

- **Premier upscaling** - calcul de la conductivité d'un grain minéral : modèle SSC
- **Deuxième upscaling** - calcul de la conductivité du polymère poreux :  
phase de déshydratation : modèle DEM  
phase de décomposition : modèle DEM ou modèle SSC, selon l'état de percolation
- **Troisième upscaling** - calcul de la conductivité effective du solide apparent :  
phase de déshydratation : modèle DEM  
phase de décomposition : modèle DEM ou modèle SSC, selon l'état de percolation



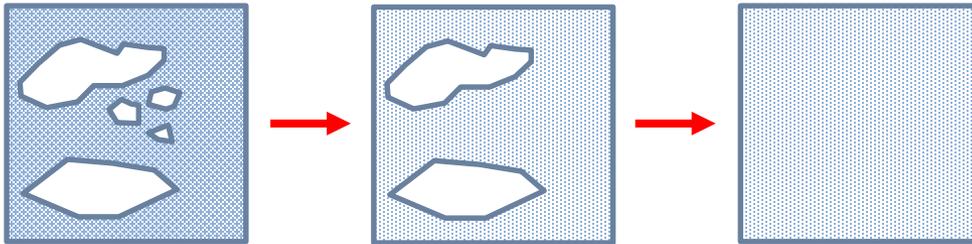
# IV. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH



# IV. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH

## Modélisation de la conductivité à partir du modèle géométrique PEM/PSM

- Le solide mésoporeux se comporte comme un matériau homogène isotrope
- Conductivité effective anisotrope, directions principales déterminées par les macropores ellipsoïdaux



$$\begin{cases} \Lambda_{iso} = \Lambda_{SA} \Psi_{DEM} \left( \frac{\lambda_{gaz}}{\Lambda_{SA}}, \frac{\phi_m}{1 - \phi_M}, \eta = 1 \right) \\ \overline{\overline{\Lambda}}_{eff} = \Lambda_{iso} \Psi_{DEM} \left( \frac{\lambda_{gaz}}{\Lambda_{iso}}, \phi_M, \eta(\phi_M) \right) \end{cases}$$

Nano porosité à l'intérieur des grains:

$$\phi_n = f_n(\alpha_1, \alpha_2)$$

Micro pores non visible à la tomographie:

$$\phi_\mu = f_\mu(\alpha_1, \alpha_2)$$

Conductivité du solide apparent:

$$\lambda_{SA} = f_{SA}(\phi_n, \phi_\mu, \lambda_s, \lambda_g, \eta = 1)$$

Méso pores sphériques

$$\phi_m = f_m(\alpha_1, \alpha_2)$$

Macro pores ellipsoïdaux

$$\phi_M = f_M(\alpha_1, \alpha_2)$$

Macro pores rapport d'aspect

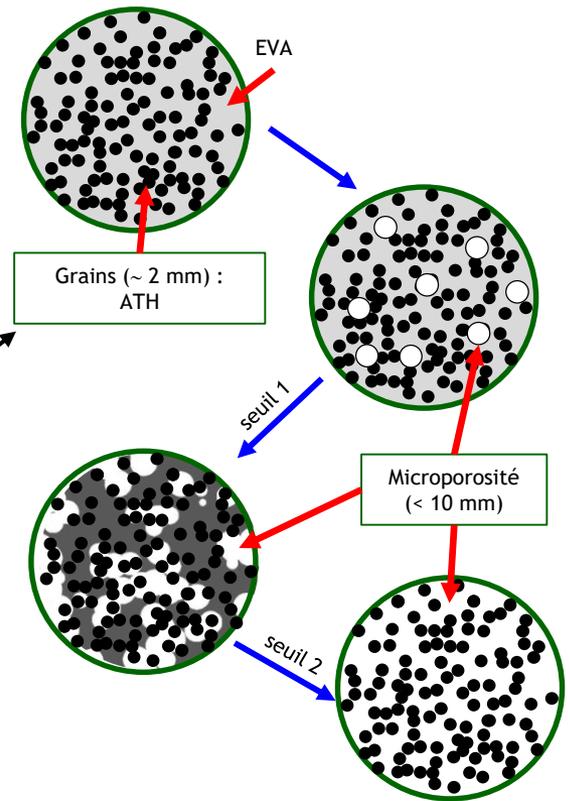
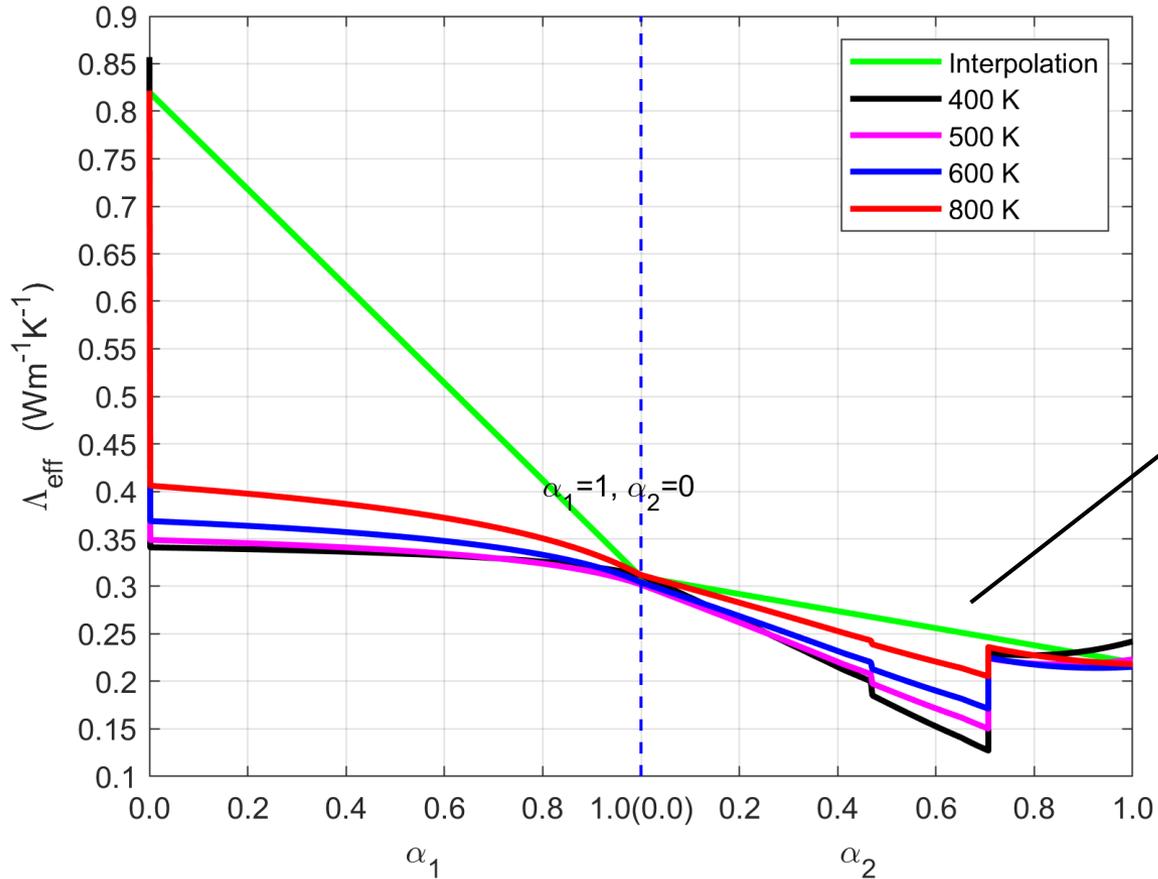
$$\eta = f_\eta(\phi_M)$$

$$\overline{\overline{\Lambda}}_{eff} = \Lambda_{SA} \Psi_{DEM} \left( \frac{\lambda_{gaz}}{\Lambda_{SA}}, \frac{\phi_m}{1 - \phi_M}, \eta = 1 \right) \Psi_{DEM} \left( \frac{\lambda_{gaz}}{\Lambda_{SA} \Psi_{DEM} \left( \frac{\lambda_{gaz}}{\Lambda_{SA}}, \frac{\phi_m}{1 - \phi_M}, \eta = 1 \right)}, \phi_M, \eta(\phi_M) \right)$$

# IV. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH

## Modélisation de $\Delta_{eff}$ évolutive

➤ Description en continue l'évolution de la conductivité effective



Transition de la percolation et de la connectivité

- I. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et imagerie tomographique à rayon X (TOMO)
  - Caractère morphologique: volume, porosité, anisotropie, granulométrie, ...
- II. Modèle conceptuel géométrique : modèle d'inclusion multi-échelle
- III. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH
  - Conductivité du solide apparent
  - Conductivité effective du matériau : couplée avec le modèle géométrique
- IV. **Validation de la modélisation**  
Présentation de Germain Boyer:  
*'Simulation de la pyrolyse de mélange EVA-ATH et étude de sensibilité aux incertitudes de modélisation'*

## Conclusions

- Caractérisation morphologique de deux états du matériau au cours de sa dégradation à l'aide d'imagerie MEB et de tomographies
- Développement d'un modèle conceptuel géométrique anisotrope multi-échelles permettant de représenter l'évolution de la structure du matériau au cours de sa dégradation
- Développement d'un modèle évolutif de la conductivité effective du matériau EVA-ATH valable tout au long de sa dégradation

## Perspectives

- Amélioration de l'acquisition des tomographies (meilleure résolution et 3D -> 4D)
- Amélioration de la description multi-échelle
- Vérification/amélioration du scénario d'évolution

# Merci !

( [mailto: jianwei.shi@outlook.com](mailto:jianwei.shi@outlook.com) )

### III. Modélisation de l'évolution de la porosité du mélange EVA-ATH

#### Modèle évolutif de la porosité et du rapport d'aspect moyen



- Pendant la déshydratation de l'ATH:
  - Le volume des grains ne change pas → nanoporosité apparaît à l'intérieur des grains
  - Vapeur d'eau pénètre l'EVA (liquide à cette température), sous forme de petites bulles
  - Petites bulles coalescent et en forment de plus grosses
  - **Scenario: développement successif de micro, méso puis macroporosité jusqu'à un chemin vers l'extérieur est formé**
- Pendant la dégradation du polymère EVA:
  - Pores créés par la dégradation de l'EVA (volume de l'EVA remplacé par les pores)
- Evolution des porosités à multi-échelle:
  - Evolution successive des porosités en fonction des paramètres d'avancement  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ :
$$\alpha_1 = \frac{m_{ini}}{m_{ini}^0}, \quad \alpha_2 = \frac{m_{inter}}{m_{inter}^0}$$
- Evolution du rapport d'aspect  $\eta$  des macropores:
  - Evolution linéaire en fonction de la macro porosité

# IV. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH

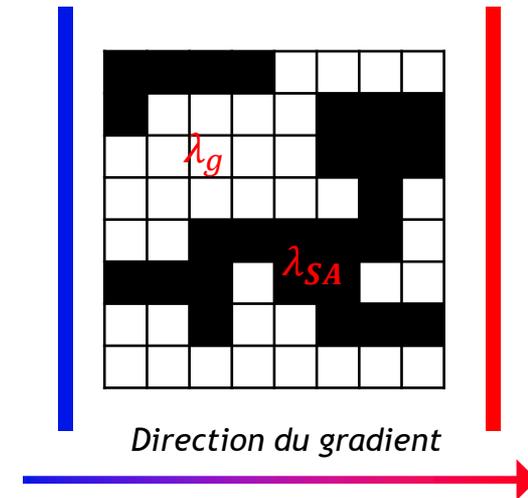
## ■ Résolution numérique directe (DNS) à partir des images tomographiques

- Principe: résolution de

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0$$

sur la géométrie 3D issue des tomographies ou modèle conceptuel

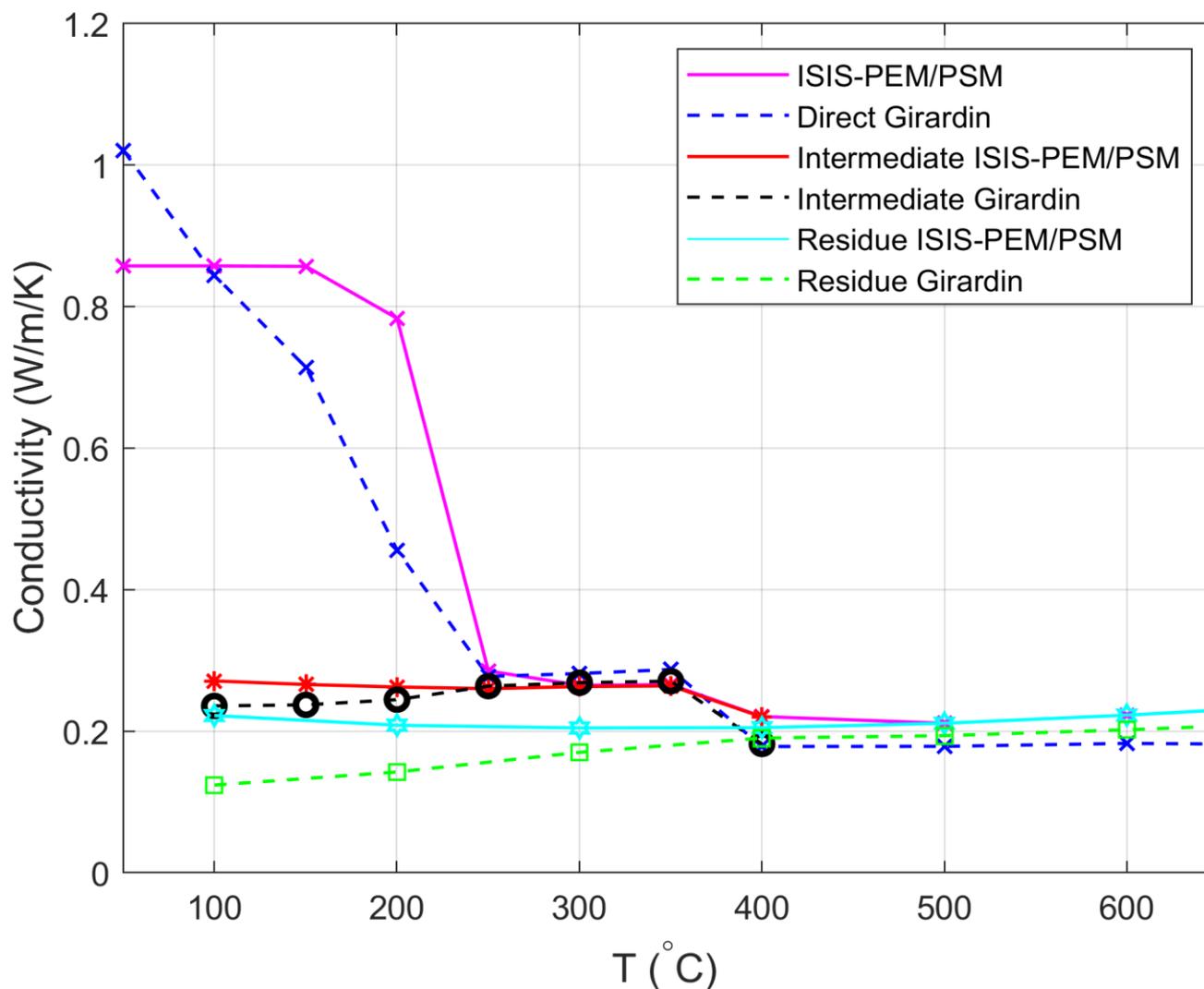
- Gradient de  $T$  imposé successivement selon les directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$  pour déduire le tenseur de conductivité complet.
- Ampleur des calculs:
  - 2 sous-domaines parallélépipédique fournie par la tomographie
  - 6\*2 domaines de la combinaison de morphologie réelle et conceptuelle
  - Différentes conditions aux limites imposées et testées
    - ❖ conditions périodique, conditions de Dirichlet, condition au milieu effectif
  - Différents ratios  $\Lambda_{SA} / \lambda_g$  pour pouvoir faire face à toutes les situations
    - ❖ ratio  $\frac{\Lambda_{SA}}{\lambda_g}$  inférieur à 20 pour le mélange EVA-ATH, élargi jusqu'à 1000 pour quantifier la réponse du modèle



Dans le plage pratique d'application ( $\lambda_s \setminus \lambda_g < 20$ ), la différence entre  $\Lambda_{\min}$  de DNS et de la modélisation est **0.4%** pour l'état **intermédiaire** et **0.3%** pour l'état **final**

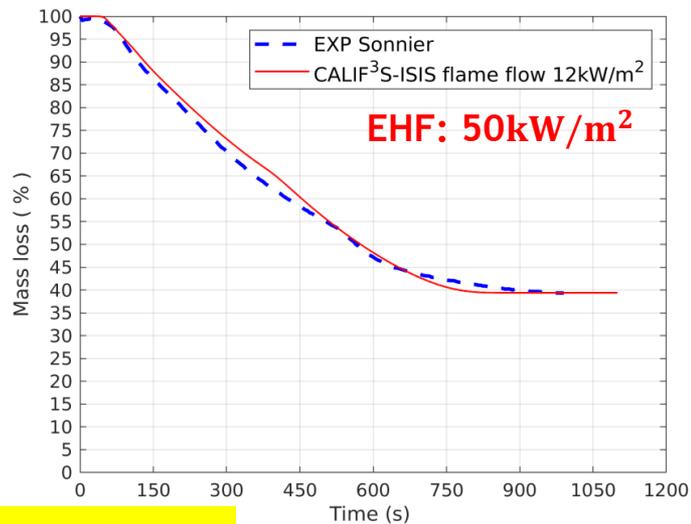
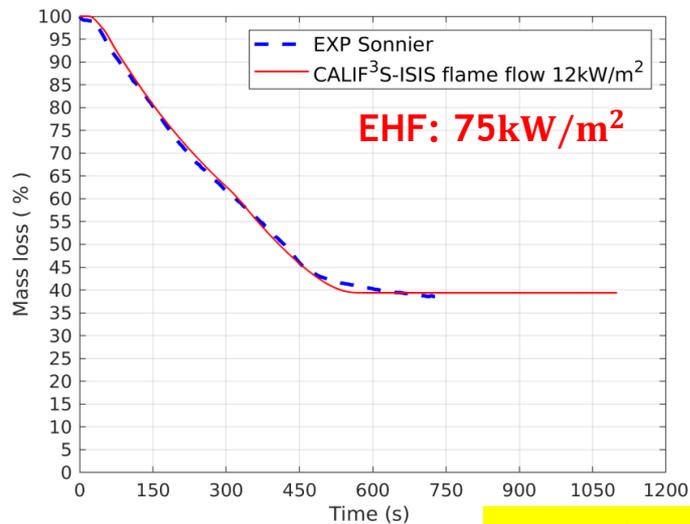
# V. Validation de la modélisation

Simulation pseudo disque chaud de la mesure de conductivité réalisée par Girardin et al.

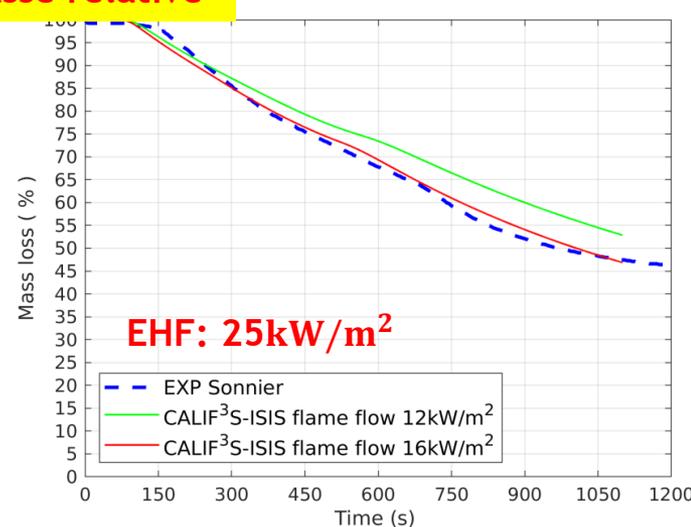
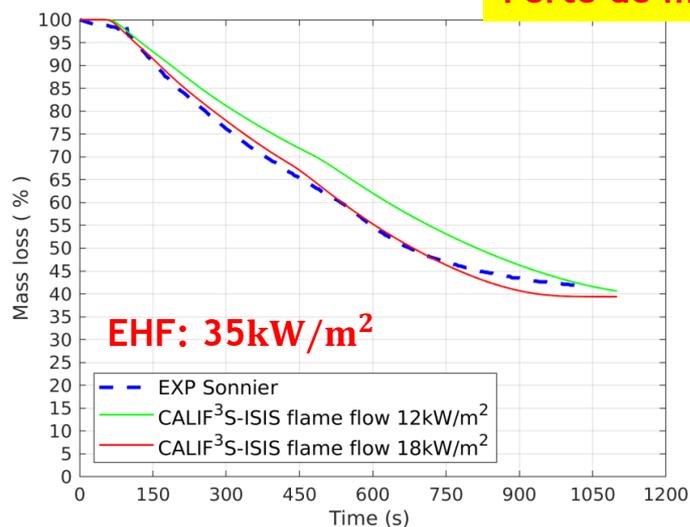


# V. Validation de la modélisation

## Simulation des essais sous cône du mélange EVA-ATH testé par Sonnier et al.



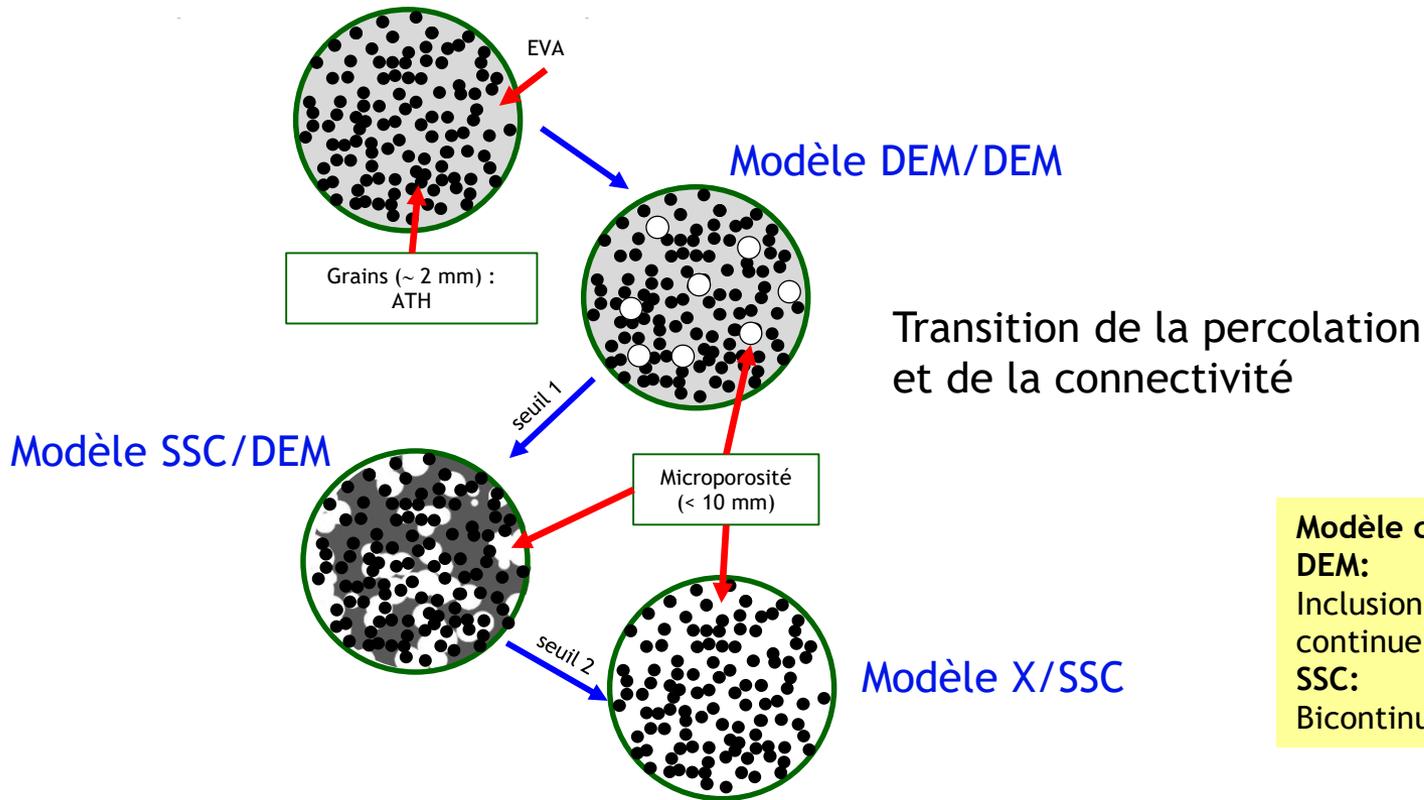
Perte de masse relative



Plus d'information dans la présentation de G. Boyer

# IV. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH

## Evaluation de la conductivité par homogénéisation successifs



Modèle classique de la littérature:  
DEM:  
Inclusion (bulle) dans phase continue (EVA)  
SSC:  
Bicontinue

- 1) Evaluer la conductivité des grains (grains d'alumine nano poreuse, taille de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ )
- 2) Evaluer la conductivité du polymère EVA poreux (à cause de la décomposition du polymère, la fraction volumique d'EVA tend vers zéro à la fin de la pyrolyse)
- 3) Evaluer la conductivité du solide apparent (mélange du polymère EVA poreux et des grains)
- 4) Evaluer la conductivité effective du matériau EVA-ATH (à partir de la morphologie observée sur les tomographies)

# V. Modélisation de la conductivité effective du mélange EVA-ATH

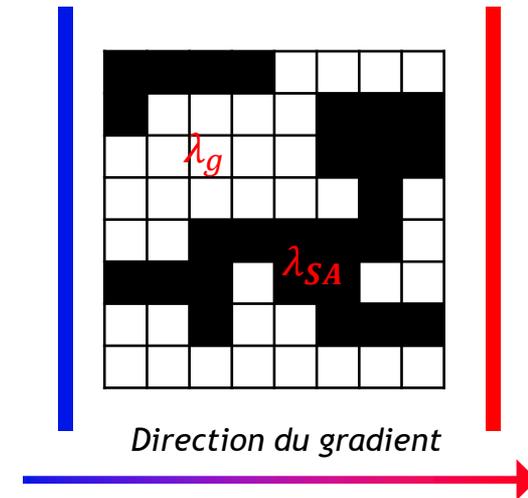
## ■ Résolution numérique directe (DNS) à partir des images tomographiques

- Principe: résolution de

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0$$

sur la géométrie 3D issue des tomographies ou modèle conceptuel

- Gradient de  $T$  imposé successivement selon les directions  $x$ ,  $y$ ,  $z$  pour déduire le tenseur de conductivité complet.
- Ampleur des calculs:
  - 2 sous-domaines parallélépipédique fournie par la tomographie
  - 6\*2 domaines de la combinaison de morphologie réelle et conceptuelle
  - Différentes conditions aux limites imposées et testées
    - ❖ conditions périodique, conditions de Dirichlet, condition au milieu effectif
  - Différents ratios  $\Lambda_{SA} / \lambda_g$  pour pouvoir faire face à toutes les situations
    - ❖ ratio  $\frac{\Lambda_{SA}}{\lambda_g}$  inférieur à 20 pour le mélange EVA-ATH, élargi jusqu'à 1000 pour quantifier la réponse du modèle



**3\*2\*12\*8\*3=1728**  
**calculs par DNS**