

N° ORDRE : 2533

THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Nicolas REUGE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**MODELISATION GLOBALE
DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD)
ET
ETUDE DE LA CHIMIE DU DEPOT DE PYROCARBONE EN CVD/CVI**

Soutenue le 8 juillet 2002

Après avis de : MM. F. TEYSSANDIER
L. VANDENBULCKE

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM. C. BERNARD

F. CHRISTIN

R. NASLAIN

J. SCHWARTZENTRUBER

F. TEYSSANDIER

L. VANDENBULCKE

G. VIGNOLES

Directeur de recherche

Ingénieur Docteur

Professeur

Professeur

Directeur de recherche

Directeur de recherche

Maître de Conférence

Président

Rapporteur

Examineurs

Je tiens à remercier très chaleureusement M. Roger Naslain pour m'avoir accueilli au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), et pour avoir partagé avec Gérard Vignoles la direction de ma thèse.

Je remercie très sincèrement M. Claude Bernard (LTPCM – Grenoble) pour avoir présidé le jury de cette thèse. Que Francis Teyssandier (IMP – Perpignan) et Lionel Vandembulcke (LCSR – Orléans) reçoivent mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce mémoire. Je tiens à leur exprimer à tous ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mes travaux.

François Christin (Snecma – Bordeaux) a bien voulu participer au jury de thèse. Je lui en suis profondément reconnaissant, et je le remercie vivement pour l'attention qu'il y a porté.

Jacques Schwartzenruber (ENSTIMAC – Albi) a aimablement accepté de participer au jury de thèse. Je tiens à le remercier non seulement pour l'intérêt qu'il a accordé à la lecture de ce mémoire, mais également pour avoir su attiser en moi le goût de la recherche, lors de ses cours passionnants dispensés à l'école des Mines d'Albi-Carmaux. Je remercie également Christophe Levailant (ENSTIMAC – Albi) pour m'avoir encouragé à faire une thèse et pour m'avoir mis en contact avec le LCTS.

Gérard Vignoles m'a suivi tout au long de ces quatre années de thèse. Nos échanges se sont révélés fructueux, et je lui en suis profondément reconnaissant. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il m'a accordé.

Je remercie également Cédric Descamps, Franck Lamouroux, Philippe Le Helley et Christian Robin-Brosse, ingénieurs à Snecma, pour m'avoir suivi dans mes travaux et pour leurs précieux conseils.

Hélène Le Poche et Francis Langlais, chargés de la compréhension des mécanismes de dépôt du pyrocarbone sous l'angle expérimental, ont fortement interagi avec moi. Ce travail de thèse n'aurait pu aboutir sans cette collaboration infiniment précieuse. Je les en remercie vivement, et je dois dire que j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux.

Les travaux d'Olivier Féron, de Jérôme Lavenac et de Cédric Descamps, tous trois anciens doctorants du LCTS, m'ont été d'une grande utilité. Qu'ils en soit vivement remerciés.

Je tiens à remercier Ludovic Trognon pour m'avoir aidé de manière conséquente lors du stage qu'il a effectué au LCTS. Il a fait preuve de beaucoup de patience, de soin et de volonté pour sa précieuse contribution à l'élaboration, la densification et la caractérisation des milieux

poreux modèles. Je suis très reconnaissant envers Muriel Alrivie pour son dévouement et son aide quant aux analyses en microscopie électronique à balayage et à la préparation des échantillons, envers Olivia Coindreau pour avoir participé à la détermination des paramètres structuraux des milieux poreux modèles et envers Michel Saux pour son soutien informatique.

Je remercie Luc Ferreiro pour ses commentaires très utiles sur mes travaux et sur mon mémoire, pour l'abondante documentation qu'il m'a fournie, et pour ses nombreux encouragements.

De nombreuses autres personnes, permanents au LCTS ou seulement de passage, ont participé ponctuellement à ce travail d'un point de vue scientifique, et je les en remercie sincèrement.

Je souhaite remercier chaleureusement Marie-Anne Dourges pour ses précieux conseils et pour son soutien, Olivia Coindreau pour sa gentillesse et pour son soutien, Jean-Marie Toussaint pour sa bonne humeur constante et pour son infaillible complicité, Hélène Le Poche pour avoir partagé les périodes de doute comme les périodes d'euphorie. A eux quatre je dédie ce mémoire.

Enfin, je remercie mes parents, mon frère, Dominique et Oxana, pour m'avoir encouragé et pour avoir été présents dans les moments difficiles.

Et merci à tous les autres compagnons de route !

"L'imagination est plus importante que le savoir."

Albert Einstein - Physicien américain (Nobel de physique 1921) - Extrait de "Sur la science"

"Rien ne vaut la recherche lorsqu'on veut trouver quelque chose."

J.R.R. Tolkien - Ecrivain et professeur de philologie anglais (Auteur de "Le seigneur des anneaux") - Extrait de "Bilbot le Hobbit"

SOMMAIRE

GLOSSAIRE	i-iv
INTRODUCTION GENERALE	1
I LE PROCEDE DE CVI POUR L'ELABORATION DES CMC	5
I.1 Introduction aux matériaux composites	5
I.2 Les composites à matrice céramique	7
I.2.1 Généralités	7
I.2.2 Elaboration des composites à matrice céramique	9
I.2.2.a) Elaboration du renfort fibreux	9
I.2.2.b) Elaboration de la matrice	9
I.3 Les procédés de CVD/CVI	11
I.3.1 Le procédé de CVD	11
I.3.2 Les procédés de CVI	13
I.3.2.a) La CVI isotherme isobare (I-CVI)	14
I.3.2.b) La CVI isobare à gradient de température (TG-CVI)	15
I.3.2.c) La CVI forcée (F-CVI)	15
I.3.2.d) Autres procédés de CVI	15
I.4 Description des phénomènes physico-chimiques intervenant en CVI	16
I.4.1 Les phénomènes de transport	16
I.4.2 Les réactions chimiques	18
I.4.3 L'évolution structurale de la préforme	18
I.5 Conclusion	19
BIBLIOGRAPHIE I	21
II MODELISATION DE LA CVI	25
II.1 Introduction à la modélisation de la CVI	25
II.2 Etude bibliographique	26
II.2.1 Modélisations de la densification de pores modèles	26
II.2.2 Modélisations de la densification d'une préforme	31
II.2.2.a) Lois d'évolution des paramètres structuraux	31
II.2.2.b) Modélisation de la CVI isobare	32
II.2.2.c) Modélisation des autres procédés de CVI	33
II.3 Description mathématique	35
II.3.1 Variables caractéristiques d'un mélange gazeux	35
II.3.2 Le transport réactif en milieu libre	36

II.3.2.a)	La conservation de la masse	36
II.3.2.b)	La conservation de la quantité de mouvement	36
II.3.2.c)	La conservation des espèces gazeuses	37
II.3.2.d)	La conservation de l'énergie	39
II.3.3	Traitement de la diffusion multicomposant en milieu libre	40
II.3.3.a)	La résolution exacte	40
II.3.3.b)	Cas d'un mélange gazeux dilué	41
II.3.3.c)	La méthode de bifurcation	42
II.3.4	Le transport réactif en milieu poreux	43
II.3.4.a)	La diffusion de Knudsen	43
II.3.4.b)	L'écoulement visqueux	43
II.3.4.c)	La diffusion multicomposant	44
II.3.5	Traitement du transport des gaz en milieu poreux	45
II.3.5.a)	Le "Dusty-Gas-Model"	45
II.3.5.b)	Le "Binary Friction Model"	46
II.3.5.c)	Méthode de bifurcation appliquée au "Dusty-Gas Model"	46
II.3.6	Relations d'interface entre milieux libre et poreux	48
II.3.7	Evolution structurale du milieu poreux	50
II.4	Approche 2D-axisymétrique pour la modélisation globale de la CVI	51
II.4.1	Stratégie générale de résolution	51
II.4.2	Modélisation du transport réactif	52
II.4.2.a)	Principe de résolution	52
II.4.2.b)	Implémentation numérique	55
II.4.2.c)	Interfaçage de Fluent et de Flux-Expert	56
II.4.2.d)	Sous-relaxation	57
II.4.2.e)	Traitement de la diffusion multicomposant	59
II.4.3	Intégration temporelle sur la porosité	59
II.4.3.a)	Variation linéaire des pressions partielles en fonction du temps	59
II.4.3.b)	Algorithme d'optimisation du pas de temps	61
II.4.4	Validation	61
II.5	Conclusion	61
BIBLIOGRAPHIE II		63
III EFFET DE LA VARIATION DE PARAMETRES OPERATOIRES SUR		
UNE DENSIFICATION – APPLICATION A L'I-CVI DU SiC		71
III.1	Etude adimensionnelle de la densification d'une préforme	71
III.1.1	Expression du flux diffusif interfacial pour une géométrie catésienne	71
III.1.2	Expression du flux diffusif interfacial pour une géométrie cylindrique	72
III.1.3	Traitement du milieu libre	74

III.1.4	Concentration du réactif en fonction des nombres adimensionnels P_1 et P_2	77
III.2	Etude type d'I-CVI du SiC avec variation de paramètres opératoires	80
III.2.1	Définition du problème	80
III.2.2	Aspects numériques	84
III.2.3	Résultats et discussion	86
III.2.3.a)	Champs initiaux	86
III.2.3.b)	Effet du débit	89
III.2.3.c)	Effet du diamètre de réacteur	95
III.2.3.d)	Effets des paramètres structuraux de la préforme	96
III.3	Conclusion	100
BIBLIOGRAPHIE III		101
IV	DETERMINATION D'UN MODELE CHIMIQUE SIMPLIFIE POUR LE DEPOT CVD DE PYROCARBONE	103
IV.1	Généralités sur le pyrocarbone	103
IV.1.1	Rappels sur les carbones	103
IV.1.1.a)	Les formes ordonnées du carbone	103
IV.1.1.b)	Les pyrocarbones	104
IV.1.1.c)	Les noirs de carbone	106
IV.1.2	Microstructures des pyrocarbones et graphitisation	106
IV.2	Etude bibliographique sur la formation des pyrocarbones	110
IV.2.1	Les premiers résultats fondamentaux	110
IV.2.2	Modèles basés sur la chimisorption d'espèces aliphatiques	116
IV.2.3	Modèles basés sur le dépôt à partir du benzène et/ou d'espèces polyaromatiques	117
IV.2.4	Modèles mixtes	119
IV.2.4.a)	Les travaux de Hüttinger et al.	119
IV.2.4.b)	Les travaux effectués au LCTS	120
IV.2.5	Conclusion	126
IV.3	Etude thermique préliminaire du réacteur utilisé au LCTS	127
IV.3.1	Le réacteur de CVD/CVI	127
IV.3.2	Profils de température expérimentaux	129
IV.3.3	Modélisation de la thermique du réacteur	130
IV.3.3.a)	Propriétés et conditions aux limites	130
IV.3.3.b)	Couplage rayonnement / convection / conduction	132
IV.3.4	Conclusion	135

IV.4 Détermination d'un modèle chimique simplifié pour le dépôt CVD de pyrocarbone	136
IV.4.1 Stratégie pour la détermination du modèle chimique	136
IV.4.2 Description qualitative des mécanismes de dépôt du pyrocarbone	136
IV.4.3 Détermination des espèces moyennes et des réactions globales	138
IV.4.3.a) Introduction d'une pression seuil pour le dépôt des HAP	138
IV.4.3.b) Choix des espèces représentatives et des réactions globales	140
IV.4.3.c) Cinétiques et microtextures associées	142
IV.4.3.d) Paramètres cinétiques	143
IV.4.4 Données cinétiques issues des travaux effectués au LCTS et de la littérature	144
IV.4.4.a) Processus de maturation de la phase gazeuse	144
IV.4.4.b) Processus hétérogènes de dépôt	145
IV.4.5 Ajustement du modèle chimique sur les cinétiques de dépôt CVD	147
IV.4.5.a) Définition du problème	147
IV.4.5.b) Résultats des calculs	148
IV.4.6 Résultats complémentaires	152
IV.5 Conclusion	153
BIBLIOGRAPHIE IV	155
V DENSIFICATION DE MILIEUX POREUX MODELES PAR DU PYROCARBONE ET AMELIORATION DU MODELE CHIMIQUE	161
V.1 Elaboration des milieux poreux modèles	161
V.2 Paramètres structuraux des milieux poreux modèles	165
V.2.1 Porosité et surface volumique d'un pore modèle	165
V.2.2 Les tortuosités dans un pore modèle	168
V.3 Conditions de densification des milieux poreux modèles	169
V.4 Caractérisation des dépôts	171
V.4.1 Méthodes de caractérisation	171
V.4.2 Epaisseurs et angles d'extinction	173
V.4.3 Description des milieux poreux modèles densifiés à faibles temps de séjour (MP1 et MP4)	174
V.4.4 Description des milieux poreux modèles densifiés aux temps de séjour moyens (MP2 et MP5)	175
V.4.5 Milieu poreux modèle densifié à temps de séjour élevé (MP3)	178
V.5 Interprétations qualitatives des résultats	179
V.5.1 Absence de palier pour le dépôt du PyC LL	179
V.5.2 Présence des ruptures de pente	179

V.6 Modélisation de la densification des milieux poreux modèles et amélioration du modèle chimique	182
V.6.1 Stratégie de modélisation et approche numérique	182
V.6.2 Modélisation de la densification de MP1 et MP4	183
V.6.3 Modélisation de la densification de MP2, MP3 et MP5	188
V.7 Interprétation des résultats et discussion	190
V.7.1 Actualisation du modèle chimique	190
V.7.2 Densifications de MP1 et MP4	190
V.7.3 Densifications de MP2, MP3 et MP5	192
V.7.4 Evolution des pressions partielles des espèces réactives	194
V.7.5 Couplage milieu libre / milieu poreux et discussions complémentaires ...	195
V.7.6 Corrélation entre les cinétiques de dépôt et la nature du PyC déposé	197
V.8 Mise en évidence d'un nouveau mode de dépôt de pyrocarbone	198
V.8.1 Analyse du pyrocarbone déposé dans les préformes Snecma	198
V.8.2 Actualisation du modèle chimique qualitatif	201
V.9 Conclusion	202
BIBLIOGRAPHIE V	203
CONCLUSION GENERALE	205
ANNEXES	209
ANNEXE A	210
ANNEXE B	215
ANNEXE C	216
ANNEXE D	219

GLOSSAIRE

Latin

A_e	Angle d'extinction ($^\circ$)
A^{heti}	Facteur préexponentiel de la réaction hétérogène (<i>heti</i>) (m.s^{-1})
A^{hom}	Facteur préexponentiel de la réaction homogène (<i>hom</i>) (s^{-1})
B	Permeabilité (m^2)
C	Concentration moyenne dans un mélange gazeux (mol.m^{-3})
c_i, C_i	Concentration de l'espèce i (mol.m^{-3})
C_p	Capacité calorifique à pression constante ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
c_0	Concentration du gaz réactif à l'entrée du réacteur (mol.m^{-3})
c_s	Concentration du gaz réactif à la surface du milieu poreux (mol.m^{-3})
d_f	Diamètre de fibre (m)
d_p	Diamètre moyen de pore (m)
D	Coefficient de diffusion d'un gaz ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ij}	Coefficient de diffusion binaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ij}^*	Coefficient de diffusion multicomposant en milieu libre ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ij}^{p*}	Coefficient de diffusion effectifs généralisés en milieu poreux ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_i^{eff}	Coefficient de diffusion effective d'une espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ref}	Coefficient de diffusion de référence pour le modèle de bifurcation ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_i^K	Coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_i^T	Coefficient de thermodiffusion de l'espèce i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
E_a^i	Energie d'activation de la réaction i (J.mol^{-1})
F_i	Facteur de diffusion de l'espèce i (-)
f_{im}	Coefficient de friction binaire ($\text{m}^{-2}.\text{s}$)
F_K	Facteur de diffusion de Knudsen (-)
g	Gravité (m.s^{-2})
H_i	Enthalpie de formation de l'espèce i (J.mol^{-1})
H_p	Hauteur du milieu poreux (m)
I	Tenseur identité (-)
\mathbf{J}_i	Flux molaire diffusif total de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{j}_i	Flux massique diffusif total de l'espèce i ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

\mathbf{J}_i^D	Flux molaire diffusif ordinaire de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{j}_i^D	Flux massique diffusif ordinaire de l'espèce i ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{J}_i^V	Flux molaire convectif de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{J}_i^T	Flux molaire thermodiffusif de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
k^{heti}	Constante cinétique de la réaction hétérogène (<i>heti</i>) (m.s^{-1})
k^{hom}	Constante cinétique de la réaction homogène (<i>hom</i>) (s^{-1})
k_k	Constante cinétique de la réaction k (s^{-1})
K_n	Nombre de Knudsen (-)
\bar{l}	Libre parcours moyen (m)
L	Longueur d'un pore (m)
L_l, l, L_p	Dimensions du réacteur et du milieu poreux (m)
\bar{M}	Masse molaire moyenne (kg.m^{-3})
M_i	Masse molaire de l'espèce i (kg.m^{-3})
\mathbf{n}	Vecteur normal au bord du domaine de calcul
N_{dep}	Nombre de réactions hétérogènes de dépôt (-)
P, P_{tot}	Pression totale (Pa)
P_C^s	Pression seuil de l'espèce C (Pa)
P_i	Pression partielle de l'espèce i (Pa)
P_1	Nombre de Péclet (-)
P_2	Inverse d'un nombre de Damköhler (-)
Q	Débit volumique du gaz réactif ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)
Q_i	Débit volumique standard d'une espèce i (sccm)
\mathbf{q}^{th}	Flux thermique ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{q}^{cond}	Flux thermique conductif ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{q}^{dif}	Flux thermique de diffusion ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{q}^{duf}	Flux thermique par effet Dufour ($\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits (SI)
R_i	Flux réactif total interfacial de l'espèce i ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
R_l, R_p	Rayons d'un réacteur et d'un milieu poreux cylindriques (m)
S	Surface accessible au flux gazeux dans la zone réactionnelle (m^2)
S_i	Terme source de production et de consommation homogènes molaire de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

S_{int}	Surface interfaciale (m^2)
S^{th}	Terme source thermique (SI)
S_v	Surface volumique (m^{-1})
T	Température (K)
T_c	Température critique ou température de consigne (K)
t_s	Temps de séjour ou de résidence en zone chaude (s)
\mathbf{v}	Vecteur vitesse ($m.s^{-1}$)
v	Vitesse moyenne axiale ($m.s^{-1}$)
V	Volume de la zone réactionnelle (m^3)
\mathbf{v}_{dar}	Vecteur de Darcy ($m.s^{-1}$)
\mathbf{v}_i	Vitesse de diffusion de l'espèce i ($m.s^{-1}$)
V_c	Volume critique ($cm^3.mol^{-1}$)
V_d	Vitesse de dépôt totale ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
V_{d_i}	Vitesse de dépôt issue de l'espèce i ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
V_l	Volume du milieu libre (m^3)
V_{mi}	Volume molaire d'un dépôt solide ($m^3.mol^{-1}$)
x_i	Fraction molaire de l'espèce i (-)

Grec

α	Coefficient de sous-relaxation (-)
ε	Porosité (-)
ε_p	Porosité de percolation (-)
ϕ	Module de Thiele (-)
ϕ_{axi}	Module de Thiele transformé (-)
η_b	Tortuosité pour la diffusion ordinaire (-)
η_K	Tortuosité pour la diffusion de Knudsen
η_K	Tortuosité pour l'écoulement visqueux
λ	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
μ_i	Viscosité dynamique de l'espèce i (Pa.s)
ν_i	Coefficient stoechiométrique associé à l'espèce i (-)
ρ	Masse volumique moyenne d'un mélange gazeux ($kg.m^{-3}$)

ρ_i	Masse volumique partielle de l'espèce i (kg.m^{-3})
σ_v	Surface volumique (m^{-1})
$\underline{\underline{\tau}}$	Tenseur des contraintes visqueuses (Pa)
ν_i	Ordre réactionnel par rapport à l'espèce i (-)
ω_i	Fraction massique de l'espèce i (-)
Ω	Domaine de calcul

INTRODUCTION GENERALE

Les associations fibres / matrice les plus couramment rencontrées pour les applications thermostructurales sont les C/C (carbone - carbone), les C/SiC (carbone – carbure de silicium) et les SiC/SiC. Ces matériaux composites à matrice céramique conservent des propriétés mécaniques élevées à des températures supérieures à 1000 °C. Ils ont été développés principalement pour les industries aéronautique et spatiale. La plupart sont élaborés par le procédé de CVI (Chemical Vapor Infiltration) qui consiste à densifier des préformes, constituées de fibres, par "craquage" d'un gaz porté à haute température. Autrement dit, un gaz est injecté dans une enceinte, et pénètre par diffusion, ou par convection, dans le réseau poreux jusqu'au cœur de la préforme, et vient y déposer par réaction chimique un dépôt solide. La matrice ainsi formée doit être pourvue d'un certain nombre de qualités. Généralement, on souhaite qu'elle soit aussi dense que possible, et que sa composition et sa microstructure confèrent au matériau les meilleures caractéristiques thermo-mécaniques possibles.

Le procédé de CVI met en jeu un grand nombre de phénomènes physico-chimiques interdépendants et ceci rend son contrôle et son optimisation particulièrement difficiles. A cette fin, la modélisation est d'un intérêt évident. De nombreux travaux y ont été consacrés, sous des angles divers, certains privilégiant l'étude du procédé dans son ensemble et d'autres l'aspect purement chimique. Cependant, il reste encore à mettre au point un outil de modélisation de la CVI rigoureux et exhaustif. Ceci constituera le premier objectif de ce mémoire.

Dans le cas des composites C/C, le dépôt de carbone formé à partir de la décomposition pyrolytique d'hydrocarbures est appelé pyrocarbone. Il s'agit d'une forme de carbone semi-ordonnée (proche du graphite) qui présente différentes variétés en fonction des conditions d'élaboration. On cherche à déposer dans les préformes un type de microtexture bien particulier, généralement le pyrocarbone laminaire rugueux qui a la propriété d'être graphitisable.

La chimie du dépôt de pyrocarbone est d'une grande complexité et est loin d'être parfaitement connue et maîtrisée. Le deuxième objectif de ce mémoire consiste à déterminer un modèle chimique apte à décrire de manière relativement fine le dépôt du pyrocarbone à partir du précurseur propane, et en même temps suffisamment simple pour pouvoir être implémenté dans une approche globale de modélisation de la CVI.

Le premier chapitre de ce mémoire est destiné à présenter les différentes variantes du procédé de CVI pour l'élaboration des matériaux composites à matrice céramique. Après une rapide

introduction sur ce type de matériau, nous aborderont les aspects techniques et physico-chimiques de ces variantes.

Une bibliographie sur la modélisation du procédé de CVI introduit le deuxième chapitre. Nous verrons ainsi que la plupart des travaux de modélisation de la CVI se sont focalisés sur le milieu poreux seul, en ignorant l'influence des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'extérieur, dans le milieu libre. Pourtant, les paramètres de contrôle du procédé sont pour la plupart appliqués à l'entrée, à la sortie, et sur les parois du four, et non au voisinage de la préforme. On conçoit donc l'intérêt de prendre en compte le réacteur entier dans la modélisation de la CVI.

Après une mise en équation la plus rigoureuse et complète possible des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le procédé d'I-CVI (CVI isobare), nous développerons une approche 2D-axisymétrique apte à modéliser dans sa globalité ce procédé et répondant au premier objectif du mémoire.

Le troisième chapitre propose une application de cette approche numérique. Il s'agit d'une part de démontrer les capacités du code à modéliser le procédé d'I-CVI dans sa globalité, du début à la fin (jusqu'à la percolation du milieu poreux), dans différentes conditions plus ou moins contraignantes ; et d'autre part, d'analyser l'influence de paramètres liés au milieu libre sur l'infiltration en milieu poreux et sur son évolution temporelle.

Dans une partie préliminaire, nous effectuons une étude adimensionnelle à l'aide de calculs 1D, particulièrement intéressante pour mettre en lumière des effets de variation de paramètres qui seront développés ensuite.

Le cas d'étude consiste à densifier par du *SiC* une préforme cylindrique placée dans la zone chaude isotherme d'un réacteur tubulaire, à partir du précurseur méthyltrichlorosilane (*MTS*). La densification est effectuée dans différentes conditions de débit et de diamètre de réacteur, paramètres dont l'influence a été très peu étudiée dans la littérature –et à plus forte raison à un niveau quantitatif– faute de modélisation globale rigoureuse. En particulier nous étudierons l'effet de la variation de ces paramètres sur la durée et la qualité de la densification.

La suite du mémoire est consacrée à la modélisation de la chimie du dépôt de pyrocarbone. De nombreux auteurs se sont consacrés à la compréhension de cette chimie, mais elle reste encore relativement mal connue. Nous le verrons à travers une étude bibliographique aussi exhaustive que possible au début du quatrième chapitre.

Nous partirons sur la base d'un modèle développé au LCTS qui explique le type de pyrocarbone déposé (laminaire lisse ou laminaire rugueux) en fonction de l'état de maturation de la phase gazeuse. Mais ce modèle reste essentiellement qualitatif. Le but est d'obtenir un modèle quantitatif qui permette de prévoir les vitesses de dépôt et le type de pyrocarbone obtenu en fonction des conditions d'élaboration.

Nous déterminerons des espèces moyennes représentatives et des cinétiques homogènes et hétérogènes globales. Dans un premier temps, nous tenterons de déterminer les paramètres cinétiques associés à l'aide de calcul 1D, par identification à des résultats expérimentaux de CVD. Mais nous aurons besoin de résultats expérimentaux supplémentaires pour lever toutes les indéterminations.

Ainsi, dans un cinquième et dernier chapitre, nous réalisons des densifications de milieux poreux modèles constitués d'empilements compacts de monofilaments.

Les interprétations qualitatives et quantitatives de ces résultats permettront d'améliorer la connaissance de la chimie du pyrocarbone et de lever les indéterminations sur les paramètres cinétiques associés à notre modèle chimique simplifié.

Enfin, l'exploitation qualitative de résultats obtenus au LCTS, sur des préformes fibreuses densifiées toujours à partir du précurseur propane, permettra de confirmer, d'une part la validité de notre modèle, et d'autre part l'existence d'un nouveau mode de dépôt dans les conditions de très faibles temps de séjour.

I LE PROCÉDE DE CVI POUR L'ELABORATION DES CMC

I.1 Introduction aux matériaux composites

Le développement des matériaux composites a répondu à un besoin des industriels en quête de matériaux toujours plus légers et résistants. La principale caractéristique de ces matériaux est d'associer des composants hétérogènes de telle manière que les propriétés résultantes soient supérieures à celles des composants pris isolément [1]. L'association la plus courante est celle d'une matrice et d'un renfort fibreux. Par sa structure orientée, la fibre confère au matériau la résistance en traction. Quant à la matrice, elle assure la liaison entre les éléments discrets du renfort et répartit les contraintes mécaniques.

Le concept de matériau composite est présent dans la nature. Par exemple, la partie corticale de l'os humain est un composite constitué de fibres cylindriques creuses, les ostéons, réparties dans une matrice [2]. Chaque ostéon est formé de lamelles concentriques, elles-mêmes constituées d'un mélange de fibres collagène dans une matrice à base de cristaux d'hydroxyapatite (sels de calcium). Cette structure multi-échelle et évolutive (les cellules de l'os permettent un remodelage continu de celui-ci en créant des ostéons dans de nouvelles directions), permet d'obtenir des propriétés parfaitement adaptées aux différentes fonctions mécaniques de ces tissus.

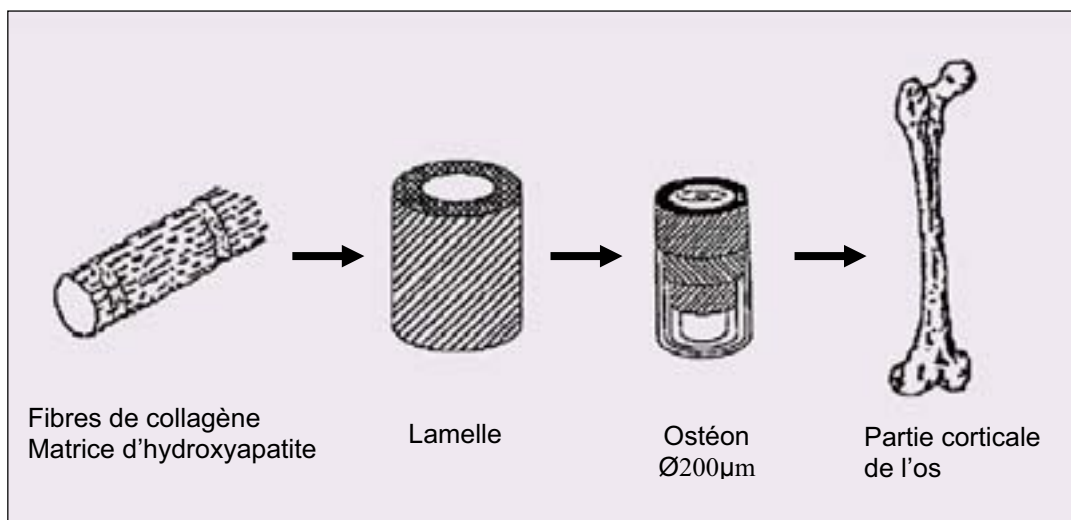


Figure 1 : Architecture de l'os cortical [2]

Au niveau industriel, les premiers matériaux identifiés comme composites au sens moderne, c'est-à-dire constitués d'une matrice et d'un renfort fibreux, apparaissent à la fin des années 1930 [1]. En 1939, un fabricant français, la Manufacture d'isolants et d'objets moulés,

allie une résine phénolique à la fibre de verre pour fabriquer des pales d'hélices d'avion et des cannes à pêche. Ce fut la première application commerciale [3]. Le "celoron", matériau à base de résine phénolique avec un renfort de tissu de coton, a été utilisé pour les engrenages de distribution dans les automobiles. Mais malgré leurs propriétés intéressantes, les premières résines renforcées restent des exploits isolés en raison des difficultés techniques d'élaboration. Ce n'est qu'au début des années 1950, – ces difficultés techniques enfin surmontées par tâtonnements, essais et erreurs [4] – que commence réellement "l'âge du composite".

Cette classe de composites précurseurs a engendré la famille des composites à matrice organique (polyester, résine époxyde, résine phénolique), qui aujourd'hui est de loin la plus répandue. Ils sont renforcés par des fibres minérales (verre, carbone) ou organiques (polyamide aromatique). Leurs propriétés mécaniques peuvent atteindre celles des aciers à haute résistance pour des masses volumiques quatre fois plus faibles. Toutefois, la nature de leur matrice limite l'utilisation de ces composites à des températures inférieures à 300 °C.

Les composites à matrice métallique (magnésium, aluminium, titane) en sont encore au stade préindustriel. Leur tenue à des températures plus élevées (jusqu'à 800°C) en font des matériaux d'avenir, mais ils posent actuellement divers problèmes fondamentaux et technologiques, notamment pour leur mise en forme.

Enfin, pour les applications thermosturales rencontrées en particulier dans les industries aéronautique et spatiale, où les matériaux doivent pouvoir conserver des propriétés mécaniques élevées à des températures supérieures à 1000 °C (figure 2), des composites à matrice céramique [5] ont été mis au point. Adaptés à ces conditions d'utilisation extrêmes, les composites constitués d'une matrice de carbone associée à des fibres de carbone sont les plus anciens et les plus utilisés [6]. Le premier composite carbone-carbone aurait été découvert en 1958 dans un laboratoire américain lors de la pyrolyse accidentelle d'un composite fibreux à matrice organique [7]. Mais c'est dans les années 1960-1970 que l'intérêt se porte vraiment sur les composites C/C avec la mise au point en parallèle par les américains et les russes d'une technologie d'élaboration : l'infiltration chimique en phase vapeur ou CVI (pour "chemical vapor infiltration").

I.2 Les composites à matrice céramique

I.2.1 Généralités

Les céramiques sont des matériaux réfractaires possédant des duretés et des rigidités élevées, ainsi que des masses volumiques relativement faibles. Mais leur grande fragilité les empêche d'être utilisés tels quels pour la fabrication de pièces structurales. Elles ont donc été associées à des renforts fibreux pour augmenter leur ténacité et leur résistance aux chocs mécaniques et thermiques. Selon la nature de leurs constituants, ces composites, dits thermosturcturaux, sont adaptés à des températures d'utilisation comprises entre 400 °C et 3000 °C (figure 2).

Les matrices céramiques peuvent être des carbures (SiC, TiC, B₄C), des nitrures (Si₃N₄, BN), des oxydes (ZrO₂, Al₂O₃), ou du carbone. Elles sont associées à différents types de fibres (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, carbone) et de nombreuses combinaisons sont possibles. Un troisième constituant est généralement utilisé en tant qu'interphase entre la fibre et la matrice. Son rôle est primordial : il s'agit de favoriser la déviation des fissures initiées dans la matrice le long des fibres. Cette fonction est réalisée par des matériaux fortement anisotropes (faibles caractéristiques mécaniques dans le sens des fibres) tels que le carbone graphitique ou le nitrure de bore.

Ce sont les composites C/C dont les caractéristiques sont les plus impressionnantes (figure 2). Ils allient une faible masse volumique ($\approx 2 \text{ g.cm}^{-3}$) à une grande résistance mécanique augmentant jusqu'à 2000°C, et à une tenue au choc thermique excellente. Le principal inconvénient des composites C/C est leur oxydabilité dès 500°C. Ils sont utilisés en particulier pour la réalisation de tuyères de propulseurs, dont les températures de fonctionnement atteignent jusqu'à 3000°C, de boucliers thermiques pour les corps de rentrée atmosphérique, de disques de freins dans l'aviation civile et militaire et dans la compétition automobile (figure 3) [8]. Enfin, le caractère biocompatible des composites C/C [9] et leurs caractéristiques mécaniques proches de celles des os ont été mis à profit pour la réalisation de prothèses osseuses, en particulier des prothèses de hanche.

Quant aux composites à matrice carbure de silicium (C/SiC ou SiC/SiC), ils ont l'avantage par rapport aux composites C/C de nettement mieux résister à l'oxydation (en particulier les SiC/SiC) et à l'usure. Par contre, leurs températures maximales d'utilisation sont inférieures à celles des C/C : 1650°C pour les C/SiC et 1200°C pour les SiC/SiC en raison de la dégradation des fibres SiC. Ces matériaux sont principalement utilisés dans les industries aéronautique et spatiale pour la fabrication de pièces de moteurs tels que volets et turbines, mais leur volume de production reste mineur par rapport à celui des C/C. Ils représentent probablement une solution intéressante pour la fabrication d'engins spatiaux réutilisables (leur utilisation était envisagée pour le projet de navette européenne Hermès).

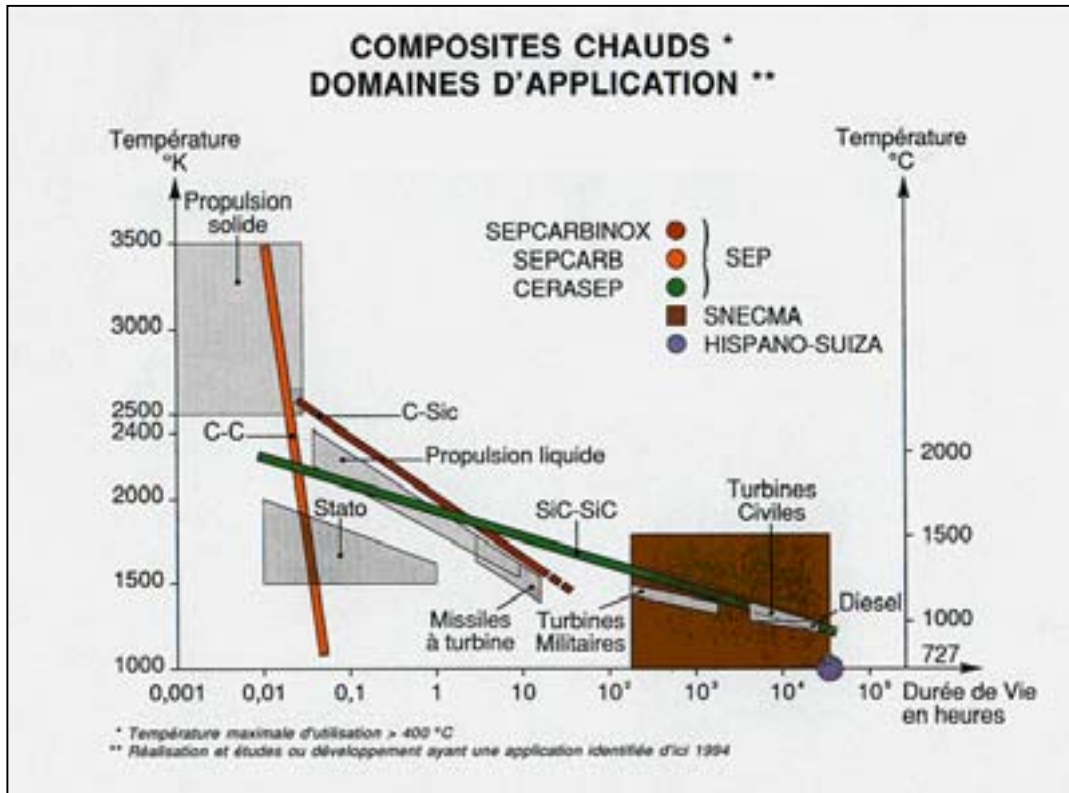


Figure 2 : Domaines d'application des composites thermostructuraux [10]

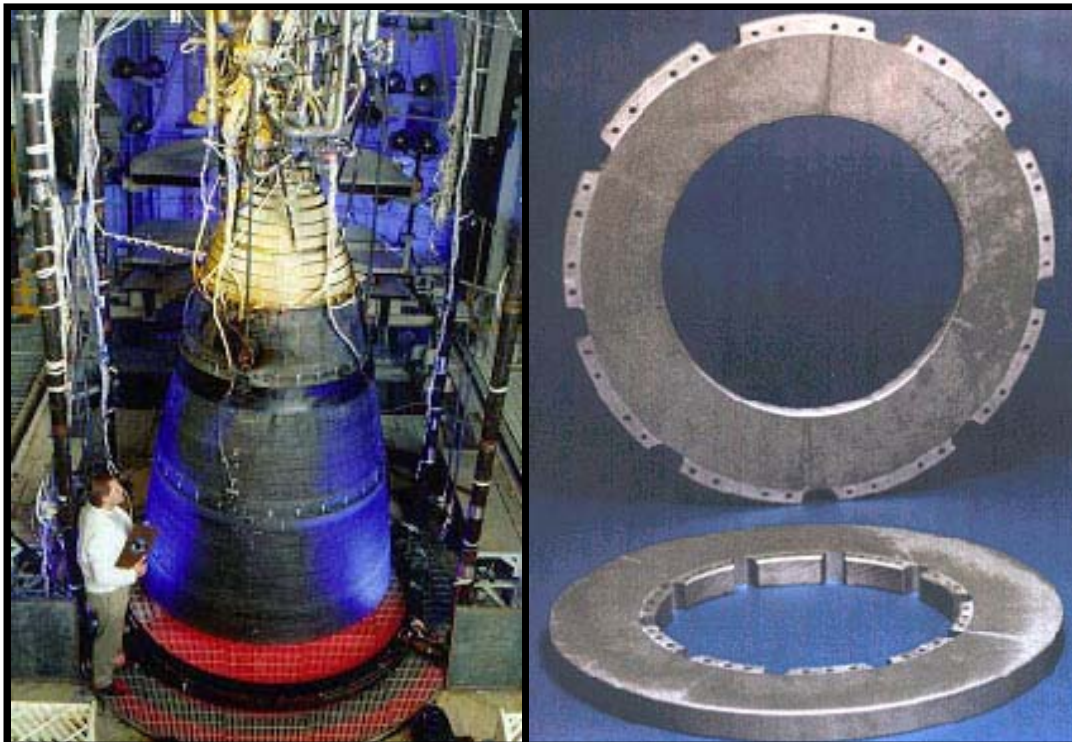


Figure 3 : Tuyère de propulseur et disques de freins en composite C/C [10]

I.2.2 Elaboration des composites à matrice céramique

I.2.2.a) Elaboration du renfort fibreux

Les méthodes d'élaboration des fibres céramiques mettent souvent en œuvre des technologies relativement délicates. Les fibres de carbone, par exemple, sont le plus souvent synthétisées à partir du précurseur polyacrylonitrile (PAN) en de nombreuses étapes (filage, oxydation, carbonisation, graphitisation) et selon des conditions de température et d'atmosphère bien déterminées. Ces fibres sont généralement regroupées en mèches à partir desquelles est réalisée la majorité des renforts fibreux. Dans le cas des composites C/C, il en existe une grande variété : des fibres courtes assemblées en feutres ou mats, des fibres longues unidirectionnelles, des textures fibreuses multidirectionnelles (2D à 6D) tissées, tressées ou aiguilletées. Ces renforts fibreux, conçus de manière à prendre une forme proche de la pièce à réaliser, sont appelés préformes (figure 4). A ce stade, les préformes sont souvent pré-imprégnées par une résine pour les rendre manipulables.

I.2.2.b) Elaboration de la matrice

Les préformes fibreuses sont des milieux dont la porosité est importante : typiquement entre 60% et 80% de leur volume est vide. L'apport de la matière solide constitutive de la matrice à l'intérieur de cette porosité est réalisé par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs précurseurs fluides (liquides ou gazeux). Selon la nature du ou des précurseurs utilisés, la mise en œuvre de la densification est qualifiée de : voie liquide, voie gazeuse, ou voie mixte (qui combine successivement la voie liquide et la voie gazeuse). La voie de densification retenue dépend de nombreux critères : les fonctions thermiques et mécaniques de la pièce à réaliser, la structure de la porosité de la préforme, etc ...

Les céramiques ont des points de fusion trop élevés pour être directement introduites dans les préforme à l'état liquide, à l'exemple des métaux pour l'élaboration des CMC. La densification par voie liquide est réalisée à partir de précurseurs organiques (résines phénoliques ou furaniques) pour l'élaboration de matrices carbone, organométalliques (polycarbosilane pour le dépôt de SiC), ou d'hydrosols (procédé sol-gel). La préforme est d'abord imprégnée par le précurseur liquide, lequel est ensuite converti en céramique par pyrolyse. Plusieurs cycles imprégnation-pyrolyse sont nécessaires pour combler la porosité. Cette technique d'élaboration a l'avantage de conduire à une densification uniforme.

Dans le cas des C/C, une dernière étape de graphitisation à haute température (environ 3000°C) est souvent réalisée pour améliorer les caractéristiques mécaniques de la matrice. Toutefois, les composites obtenus par la voie liquide présentent des propriétés thermo-mécaniques notablement inférieures à ceux issus de la voie gazeuse.

Le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur ou CVI (pour "chemical vapor infiltration") dérivé du procédé CVD (chemical vapor deposition) permet l'obtention d'un dépôt solide grâce aux réactions chimiques d'un gaz porté à haute température à l'intérieur de la préforme. Des hydrocarbures (méthane ou propane) sont utilisés pour conduire au dépôt de carbone, le méthyltrichlorosilane pour le dépôt de SiC, le triisopropoxide d'aluminium pour le dépôt d' Al_2O_3 , etc ...

La CVI est un procédé coûteux car la durée totale de densification est longue : elle peut être de plusieurs semaines. Ce procédé d'élaboration, qui comporte diverses variantes, met en jeu des phénomènes physico-chimiques relativement complexes.

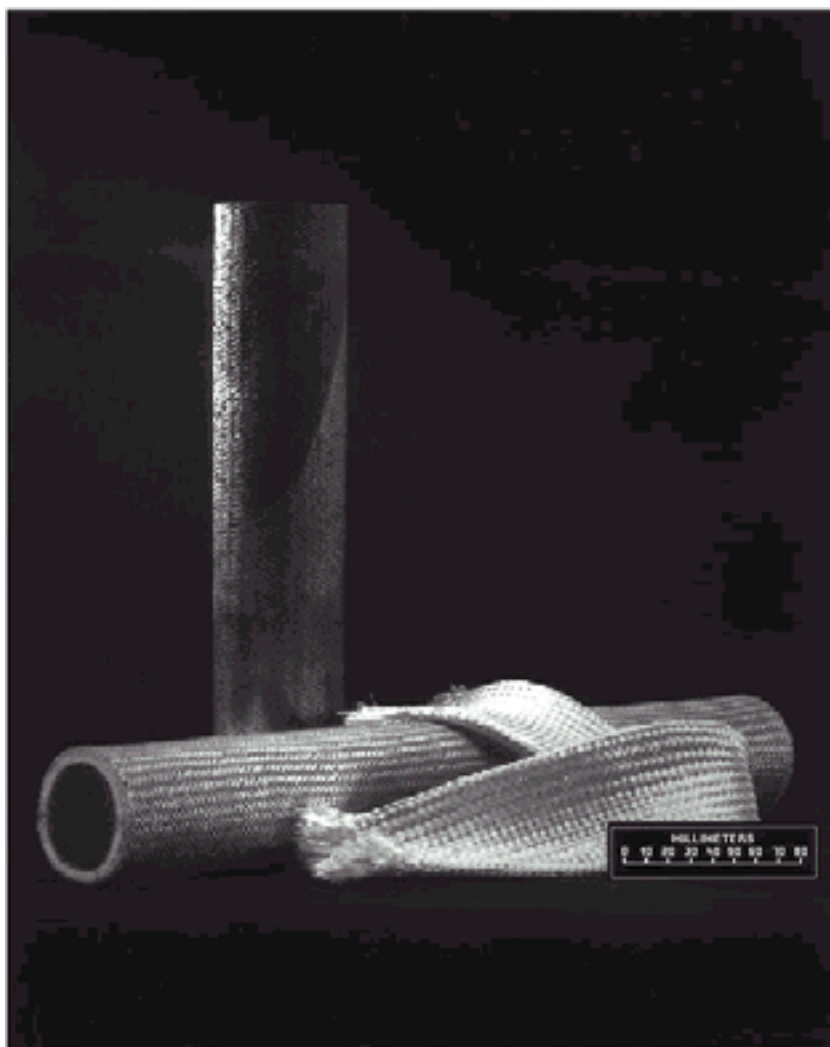


Figure 4 : Tissu Nextel™ 312, préforme pré-imprégnée, et tube densifié [11]

I.3 Les procédés de CVD/CVI

Un gaz ou un mélange gazeux porté à haute température peut conduire par réaction chimique à un dépôt solide. Ce phénomène est observé par exemple lors du craquage d'hydrocarbures où un dépôt carboné se forme sur les parois du four. Dans ce cas précis, le dépôt n'est pas souhaité, mais dans d'autres cas, un élément appelé substrat est volontairement exposé au flux gazeux de manière à recueillir le dépôt sur sa surface externe (CVD), ou interne s'il est poreux (CVI).

I.3.1 Le procédé de CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (pour "chemical vapor deposition"), est utilisé essentiellement dans l'industrie microélectronique pour l'élaboration de couches minces isolantes (SiO_2 , Al_2O_3), semi-conductrices (Si, GaAs), ou conductrice (W , WSi_2) pour les circuits intégrés. Il est également utilisé pour la réalisation de couches protectrices sur les outils de coupe (TiC, diamant) [12,13].

Les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent le procédé de CVD sont principalement le transport de masse et de chaleur et les réactions chimiques (figure 5). Le transport du ou des précurseurs gazeux vers la zone réactionnelle se fait par convection et par diffusion. Les gaz précurseurs, portés à haute température, peuvent alors subir des réactions chimiques homogènes (en phase gazeuse). Le transport des espèces intermédiaires jusqu'au substrat se fait par diffusion à travers la couche limite environnante, et par convection. Au contact du substrat, les réactions hétérogènes mènent à la formation du dépôt. Enfin, les espèces gazeuses produites et les espèces n'ayant pas réagi sont transportées par diffusion et par convection vers la sortie du réacteur.

Ces phénomènes étant tous interdépendants, il est particulièrement délicat d'appréhender le procédé dans son ensemble. Toutefois, il peut s'avérer que l'un d'eux soit limitant, et, dans ce cas, il détermine le processus de dépôt indépendamment des autres. Deux situations se rencontrent fréquemment :

- 1 – Le régime de contrôle chimique où la cinétique chimique menant au dépôt est lente par rapport aux phénomènes de transport gazeux,
- 2 – Le régime de transfert de masse où les phénomènes de transport gazeux (convection et diffusion) sont lents par rapports à la cinétique chimique.

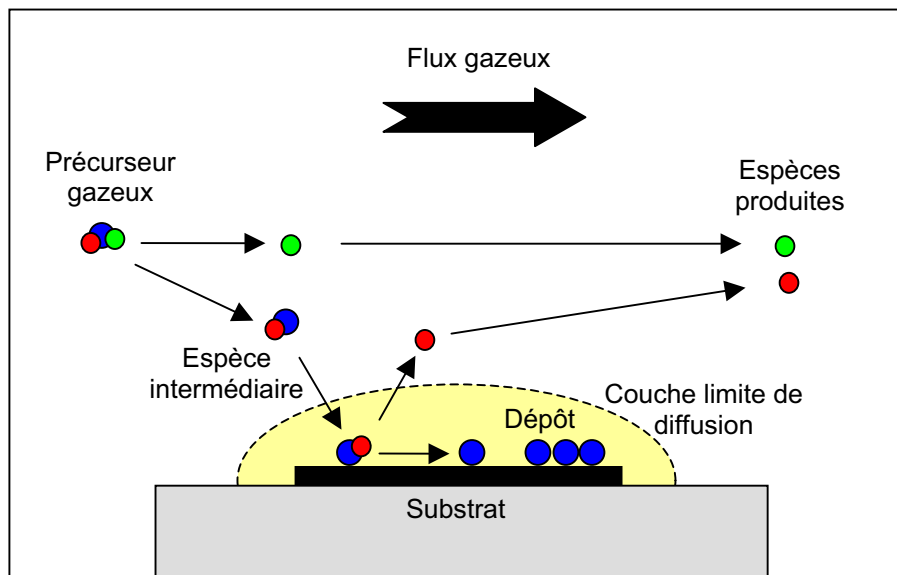


Figure 5 : Principaux phénomènes physico-chimiques en CVD

Il faut noter que le régime de contrôle chimique est le plus propice à l'obtention de dépôts uniformes (cette remarque vaut également pour l'infiltration chimique en phase vapeur). Les principaux paramètres sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont les suivants :

- la géométrie du four,
- le type de précurseur gazeux,
- le débit des gaz ,
- la dilution des gaz réactifs,
- la pression,
- la température des parois du four et du substrat.

Le régime de contrôle chimique est généralement atteint dans des conditions de pression et de température peu élevées, et des débits importants.

Deux types de réacteurs sont utilisés en CVD [14] : les réacteurs à parois froides et les réacteurs à parois chaudes. Dans un réacteur à parois froides, il n'y a pas de dépôt parasite sur les parois mais de forts gradients thermiques règnent dans la phase gazeuse, ce qui rend difficile le contrôle de sa composition. Dans un réacteur à parois chaudes, l'existence d'une zone chaude isotherme conduit à une phase gazeuse mieux définie, mais un dépôt parasite est formé sur sa paroi interne.

Le procédé de CVD se rapproche sensiblement de la CVI lorsqu'un dépôt doit être réalisé à l'intérieur de microcavités (*cf.* fig. 6). La difficulté consiste alors à obtenir une bonne uniformité du dépôt sur toute la surface interne ces dernières (la figure 6 présente un cas flagrant, de bien meilleures uniformités peuvent être obtenues).



Figure 6 : Photo MEB d'un film de tungstène déposé à partir du précurseur WF_6 [15]. Notez la différence sensible d'épaisseur de dépôt entre le bord et le fond de la microtranchée.

I.3.2 Les procédés de CVI

Le transport réactif des gaz à l'intérieur d'un four de CVI relève des mêmes processus physico-chimiques que ceux intervenant en CVD. Mais lorsque le mélange gazeux arrive au voisinage du substrat poreux, il se produit un phénomène supplémentaire : le processus d'infiltration. Le gaz pénètre par diffusion ou par convection dans les pores jusqu'au cœur de la préforme, et vient y déposer par réaction chimique un dépôt solide. Progressivement, la porosité est remplacée par la matrice.

Dans le cas des composites C/C, le dépôt de carbone formé à partir de la décomposition pyrolytique d'hydrocarbures est appelé pyrocarbone. Il s'agit d'une forme de carbone semi-ordonnée (proche du graphite) qui présente différentes variétés en fonction des conditions d'élaboration. Ce point sera plus amplement détaillé au chapitre IV.

Les principaux paramètres sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont les mêmes que pour la CVD. Toutefois, il existe plusieurs variantes du procédé de CVI [16] (figure 7). Au niveau industriel, la CVI isobare isotherme (I-CVI) est encore, et de loin, la technique la plus utilisée. Cela dit, d'autres techniques, en particulier la CVI isobare à gradient de température (TG-CVI) et la CVI à gradient de pression (ou F-CVI pour CVI forcée), qui sont l'objet d'efforts importants de recherche, commencent à être transposées à l'échelle industrielle.

I.3.2.a) La CVI isotherme isobare (I-CVI)

C'est le procédé le plus courant en raison de sa simplicité et de sa flexibilité [17,18]. La densification se déroule dans un réacteur à parois chaudes dont le volume peut atteindre plusieurs mètres cubes. Un même réacteur peut donc servir à densifier de nombreuses pièces, sans contrainte particulière quant à leur forme. Le chauffage est souvent réalisé à l'aide d'un suscepteur en graphite, lui-même chauffé par induction grâce à une bobine alimentée en courant haute fréquence.

En I-CVI, le transport de matière dans le réseau poreux se fait essentiellement par diffusion et ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse au cœur de la préforme. Il s'ensuit un appauvrissement en espèces gazeuses réactives et un enrichissement en sous-produits de réaction, d'autant plus marqués que l'on s'approche du cœur de la préforme. Ceci entraîne généralement une baisse de la vitesse de dépôt en fonction de la profondeur d'infiltration, et donc une diminution de l'épaisseur de solide déposé de la surface vers le cœur de la préforme (similairement au cas du dépôt CVD dans une microtranchée – fig. 6). Ce phénomène est minimisé en diminuant la cinétique hétérogène (par exemple en baissant la pression ou la température), mais par là même on augmente le temps total de densification. Le problème essentiel est donc de trouver un compromis acceptable. D'autre part, des écroutages intermédiaires (usinage destiné à éliminer le dépôt formé à la surface de la préforme) sont souvent réalisés de manière à faciliter la diffusion de la phase gazeuse lors du cycle d'infiltration suivant.

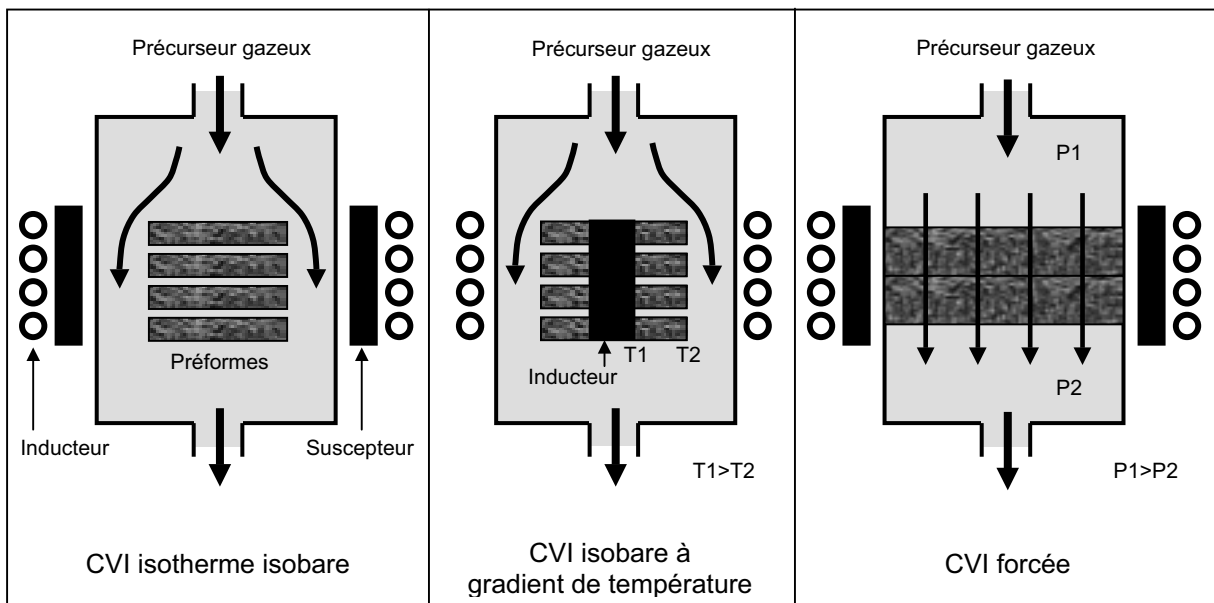


Figure 7 : Variantes du procédé de CVI

I.3.2.b) La CVI isobare à gradient de température (TG-CVI)

Pour éviter les effets d'appauvrissement des gaz qui viennent d'être décrits dans le cas de l'I-CVI, il faut favoriser les réactions de dépôt au cœur de la préforme plutôt qu'en surface. Ceci peut être réalisé en appliquant un gradient thermique dans la préforme, de manière à ce que la température soit plus élevée à cœur que sur ses bords. Cet effet est le plus souvent obtenu en plaçant un suscepteur à l'intérieur de la préforme (fig. 4) : celle-ci est alors chauffée par conduction, mais ses bords sont refroidis par le rayonnement et par le flux de gaz frais. Si son matériau est conducteur (c'est le cas des fibres de carbone), la préforme elle-même peut être utilisée comme suscepteur, ou bien chauffée par effet résistif [19]. Au fur et à mesure de la densification, la conductivité thermique du substrat augmente, de même que son inductibilité, ce qui tend à réduire le gradient de température et à permettre le dépôt plus en périphérie. Ce procédé permet une densification plus homogène et plus rapide que l'I-CVI [20,21]. Néanmoins, toutes les géométries de préforme ne se prêtent pas aisément à cette technique, qui nécessite de surcroît un outillage spécifique.

I.3.2.c) La CVI forcée (F-CVI)

Cette technique consiste à établir un gradient de pression important entre deux faces opposées de la préforme [22]. De cette manière, le passage des gaz au sein du réseau poreux se fait essentiellement par convection forcée, et non par diffusion comme dans le cas de la CVI isobare. Ainsi, la phase gazeuse y est plus abondamment renouvelée, ce qui favorise l'homogénéité du dépôt, même si les gradients ne sont pas complètement supprimés. L'effet du flux forcé peut être combiné à celui du gradient thermique pour augmenter encore davantage l'efficacité de ce procédé [23].

Cependant, la F-CVI est limitée à la densification de préformes de géométries simples (disques de freins par exemple) pour lesquelles on puisse définir une face amont et un face aval. De plus, elle n'autorise facilement pas la densification simultanée d'un grand nombre de pièces.

I.3.2.d) Autres procédés de CVI

Nombre de nouvelles techniques d'infiltration sont en cours d'expérimentation dans les centres de recherche, ou en sont au stade préindustriel. Parmi les plus prometteuses, on peut citer :

- La CVI pulsée : cette technique consiste à introduire les gaz de manière discontinue à l'intérieure du four, avec une phase d'admission, un palier en pression pendant lequel se déroulent les processus d'infiltration et de dépôt, et une phase d'évacuation du mélange

gazeux [24,25]. Cette série de pulses permet donc un renouvellement périodique des précurseurs au sein de la préforme et une évacuation des sous-produits de réaction. L'homogénéité du dépôt s'en trouve améliorée. On peut également appliquer des pulses de température (TP-CVI). L'application de cette technique à des fours de dimensions industrielles constitue un défi technologique.

- La caléfaction (ou Kalamazoo) [26,27] : ce procédé est développé pour l'élaboration des matrices carbone. Le principe consiste à réaliser la densification à partir d'un précurseur hydrocarbure liquide (toluène ou cyclohexane). La préforme est chauffée par une source de chaleur disposée en son centre (comme dans le cas de la TG-CVI). Le précurseur liquide pénètre dans la préforme, et lorsqu'il atteint une température suffisamment élevée au cœur de celle-ci, il se vaporise et conduit au dépôt comme dans le cas de la CVI classique. Entre le cœur de la préforme déjà densifiée et sa périphérie encore poreuse, il existe un gradient de température très important. C'est dans cette zone étroite qu'a lieu le processus de dépôt. Ce front de densification se déplace progressivement du centre de la préforme vers sa périphérie. La caléfaction permet des temps de densification très courts (quelques heures), et un dépôt homogène. Cependant, sa mise au point reste particulièrement délicate. En outre, la géométrie des préformes doit être compatible avec la présence de l'élément chauffant.

Les techniques alternatives à l'I-CVI ne manquent pas, mais elles sont encore peu utilisées industriellement pour des raisons essentiellement technologiques. Potentiellement, elles permettent des densifications homogènes dans des temps beaucoup plus courts que l'I-CVI. Il ne fait donc guère de doute que certaines d'entre elles finiront par s'imposer. Mais d'ici là, l'I-CVI a sans doute encore un bel avenir !

I.4 Description des phénomènes physico-chimiques intervenant en CVI

Avant d'aborder les différents travaux de modélisation de la CVI que l'on peut trouver dans la littérature scientifique (*cf.* II.1), une première approche, descriptive, des phénomènes physico-chimiques concernés est utile. Cette approche s'articule autour de trois types de phénomènes : les phénomènes de transport (de masse et de chaleur), les réactions chimiques, et l'évolution structurale de la préforme.

I.4.1 Les phénomènes de transport

Le Transport de masse

Attachons-nous tout d'abord au transport du mélange gazeux à l'intérieur du four et hors de la préforme, c'est-à-dire dans le milieu libre. Les gaz sont transportés par convection

et par diffusion [28]. Le mode de transport dominant est généralement la convection, dont le moteur est le gradient de pression totale (pour les écoulements à faibles nombre de Mach, comme c'est le cas en I-CVI, la baisse de pression est très faible par rapport à la pression totale). La convection ne fait pas de différence entre les espèces gazeuses : localement, elles sont toutes transportées à la même vitesse. Les conditions sont telles qu'en général le flux est laminaire, mais ce n'est pas toujours le cas, notamment en configuration "parois froides" où la convection naturelle entraîne des recirculations et éventuellement des turbulences (ce dernier phénomène ne sera pas pris en compte dans nos travaux).

A l'inverse, l'interdiffusion des gaz (que l'on nommera "diffusion ordinaire") est un phénomène de transport séparatif dont le moteur est le gradient des concentrations. Dans une première approximation, on considère souvent qu'une espèce gazeuse diffuse uniquement suivant son propre gradient de concentration, affecté d'un facteur D appelé coefficient de diffusion (loi de Fick). En fait, elle diffuse aussi suivant les gradients de concentration des autres espèces gazeuses présentes dans le mélange. C'est pourquoi la diffusion ordinaire est aussi appelée diffusion multicomposants. Dans les mélanges gazeux non-dilués (notons que ce type de situation peut se rencontrer en CVD et en CVI), l'aspect multicomposant de la diffusion ordinaire a un rôle non-négligeable.

Dans un milieu poreux, le gaz est transporté par diffusion ordinaire, par diffusion de Knudsen, et par transport visqueux [29]. Si l'écoulement n'est pas forcé (*cf.* I.3.1.c)) et si les pores sont suffisamment étroits (comme c'est généralement le cas en CVI), la convection ordinaire n'existe pas. Les forces de viscosité et de frottement provoquent un écoulement convectif de type "visqueux ". Toutefois, en I-CVI le transport visqueux est généralement peu important, et le transport des gaz se fait essentiellement par diffusion. Localement, la diffusion ordinaire se déroule exactement comme en milieu libre ; à l'échelle du milieu poreux, elle est affectée par les caractéristiques géométriques spécifiques de ce milieu (porosité et tortuosité). Quant à la diffusion de Knudsen, elle résulte des chocs des molécules de gaz sur les parois des pores (déplaçant le barycentre du gaz, ce mode de transport a également une nature convective). Elle est d'autant plus importante que le diamètre des pores est faible. La diffusion en milieu poreux est la résultante de ces deux types de diffusion qui agissent de pair. Notons que le nombre de Knudsen Kn permet de savoir si la diffusion ordinaire est prépondérante ($Kn < 0,02$) ou bien si c'est la diffusion de Knudsen ($Kn > 50$) :

$$K_n = \frac{\bar{l}}{d_p} \quad (1.1)$$

où \bar{l} est le libre parcours moyen d'une molécule de gaz et d_p le diamètre de pore.

Notons qu'un type supplémentaire de diffusion peut intervenir, mettant en jeu le déplacement des molécules adsorbées sur les parois internes des pores. Ce phénomène, appelé diffusion de surface, est tout à fait négligeable dans le cadre de la CVI.

On conçoit que la géométrie du réseau poreux affecte différemment les trois principaux modes de transport. On est donc amené à définir des coefficients caractéristiques de l'effet de la topologie du milieu sur chaque mode de transport considéré (*cf* tortuosités chapitre II) .

Le Transport de chaleur

En milieu libre, la chaleur est transportée par conduction et par convection dans le mélange gazeux, et par rayonnement entre les parois internes du four et les parois de la préforme. En milieu poreux, elle est transportée par conduction dans la partie solide, par conduction et par convection dans le mélange gazeux, et par rayonnement entre les parois interne des pores.

I.4.2 Les réactions chimiques

Des réactions chimiques homogènes (en phase gazeuse) peuvent avoir lieu en milieu libre, essentiellement dans la zone chaude, et à l'intérieur des pores. Les réactions hétérogènes ont lieu sur la surface interne de la préforme et sur les parois du four, si elles sont chaudes. La cinétique hétérogène étant proportionnelle au rapport surface sur volume du milieu, elle est bien sûr nettement favorisée par rapport à la cinétique homogène dans le milieu poreux. Notons que dans ce dernier, la surface interne des pores par unité de volume sera appelée par la suite surface volumique.

Il faut noter que la connaissance de la cinétique chimique est souvent le point qui fait le plus défaut en CVD / CVI. La décomposition chimique d'un précurseur gazeux peut mettre en jeu de nombreuses réactions chimiques, produisant de nombreuses espèces chimiques réagissant elles-mêmes entre elles. Et les espèces conduisant réellement au dépôt, les précurseurs ultimes, sont parfois difficilement identifiables.

I.4.3 L'évolution structurale de la préforme

Les caractéristiques géométriques (ou structurales) du milieu poreux évoluent pendant la densification. La porosité décroît progressivement, plus vite en périphérie qu'à cœur (en I-CVI), tandis que la surface volumique commence généralement par croître légèrement, jusqu'à la coalescence des dépôt sur les fibres, puis par décroître (figure 8). Le transport des gaz est bien sûr de plus en plus difficile à mesure que la porosité décroît. Les pores finissent par se boucher, autrement dit le milieu poreux atteint le seuil de percolation. Les gaz ne

peuvent alors plus pénétrer dans la préforme, où subsiste une porosité résiduelle fermée, appelée porosité de percolation.

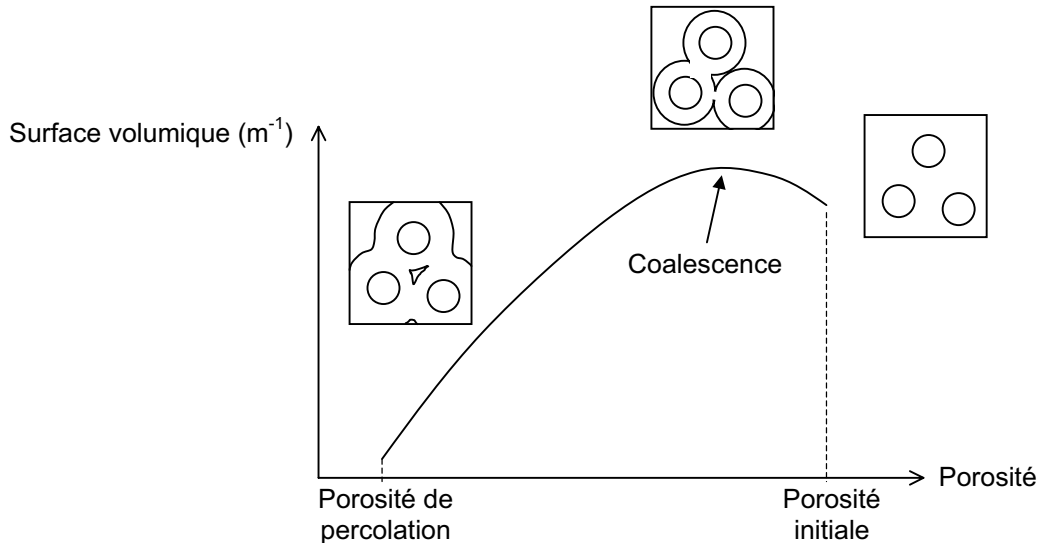


Figure 8 : Loi d'évolution typique de la surface volumique en fonction de la porosité

Cette évolution structurale est beaucoup plus lente que tous les phénomènes physico-chimiques décrits précédemment. Il existe donc des intervalles de temps (typiquement de l'ordre de l'heure) à la fois suffisamment petits devant la vitesse d'évolution structurale, et suffisamment grands pour que les phénomènes de transport réactif puissent être considérés dans un état quasi-stationnaire. Ceci est utile à exploiter dans le cadre de la modélisation du procédé.

I.5 Conclusion

Tous ces phénomènes sont donc à prendre en compte pour modéliser le procédé de CVI. Leur nombre et leur complexité rendent cette tâche particulièrement difficile. De nombreux travaux y ont été consacrés, sous des angles divers, certains privilégiant l'étude du procédé dans son ensemble et d'autres l'aspect purement chimique. Cependant, il reste encore à mettre au point un outil de modélisation de la CVI rigoureux et exhaustif, et à déterminer un modèle simple et réaliste pour la chimie du pyrocarbone. Ce sont les objectifs que nous tenterons d'atteindre à travers ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE I

- [1] B. Bensaude-Vincent, *Eloge du mixte – Matériaux nouveaux et philosophie ancienne*, Hachette Littératures, Paris (1998)
- [2] Crolet J.-M., Aoubiza B. and Meunier A., "Compact bone : Numerical simulation of mechanical characteristics", *J. of Biomechanics*, **26** (6), 676 (1993)
- [3] J. Duflos, J.C. Desjeux, *Les plastiques renforcés*, PUF, Paris, p. 4 (1964)
- [4] B. Parkin, op. cit., p. 108-110
- [5] R. Naslain, "Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique", *Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices métalliques et céramiques*, ch. 1, édité par R. Naslain, CNRS & IMC, Paris (1985)
- [6] J.C. Cavalier, "Perspectives de développement et d'application des C/C et des CMC", in *Compte rendus des onzièmes journées nationales sur les composites*, **1**, publiés par J. Lamon & D. Baptiste (1998)
- [7] D.L. Schmidt, K.E. Davidson et L.S. Theibert, *SAMPE journal*, **32** (4), 44 (1996)
- [8] Broquère, B. Buttazoni et J.-J. Choury, "Les composites carbone-carbone, leurs applications", *Introduction aux matériaux composites. 2-Matrices métalliques et céramiques*, ch. 17, édité par R. Naslain, CNRS & IMC, Paris (1985)
- [9] J.D. Whiffen, R. Dutton, W.P. Young et V.L. Gott, *Surgery*, **56**, 404 (1964)
- [10] Documents Snecma Moteurs (Bordeaux – Le Haillan)
- [11] K.J. Probst, T.M. Besmann, D.P. Stinton, R.A. Lowden, T.J. Anderson, T.L. Starr, "Recent advances in forced-flow, thermal-gradient CVI for refractory composites", *Surface and Coatings Technology*, **120-121**, 250 (1999)
- [12] M.G. Hocking, V.V. Vasantasree et P.S. Sidky, *Metallic and Ceramic Coatings-Production, High Temperature Properties and Applications*, Longman, London (1989)

- [13] P.W. May, "CVD Diamond – a new Technology for the Future?", *Endeavour Magazine*, **19**, 101 (1995)
- [14] K.K. Schuegraph editor, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, Noyes Publications (1988)
- [15] E.J. McInerney, E. Srinivasan, D.C. Smith, et G. Ramanath, "Kinetic Rate Expression for Tungsten Chemical Vapor Deposition in Different WF₆ Flow Regimes from Step Coverage Measurements", *Z. Metallkd.*, **91**, 573 (2000)
- [16] R. Naslain et F. Langlais, in *Tailoring multiphase and composite ceramics*, R.E. Tressler, G.E. Messing, C.G. Pantano et R.E. Newnham ed. 145 (1986)
- [17] J.D. Buckley, "Carbon-carbon, an overview", *Ceramic Bulletin*, **67** (2),364-368 (1988)
- [18] H. Bascobert, "Procédés de réalisation des carbone-carbone", *Matériaux composites : Introduction à l'usage des ingénieurs et techniciens*, éd. Teknea, Chap. 5 (1989)
- [19] L. Ferreiro, "Densification de plaques minces de carbone/carbone par infiltration chimique en phase vapeur", *Rapport de stage ingénieur*, ENSCPB, Bordeaux (2001)
- [20] I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan & N. Clements, "Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration", *Proc. of 19th annual conf. on Composites, Advanced Ceramics, Materials and structures*, Cocoa beach, 315-322, publié par American Ceramic Society (1995)
- [21] I. Golecki, "Recent advances in rapid densification of thick refractory composites by inductively heated, thermal gradient, flowing gas, isobaric, chemical vapor infiltration", *Chemical vapor deposition : Proc. of 14h Inter. Conf. and EuroCVD-11*, Paris, Electrochemical Society Proceedings, **97-25**, 568-575, édité par M.D. Allendorf & C. Bernard (1997)
- [22] D.P. Stinton, T.M. Besmann, W.M. Matlin, T.L. Starr et W.A. Curtain, "Forced chemical vapor infiltration of tubular geometries : modeling, design and scale-up", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **365**, 317 (1995)

- [23] J.S. Lewis, W.J. Lackey et S. Vaidyaraman, "Model for prediction of matrix microstructure for carbon/carbon composites prepared by forced flow thermal-gradient CVI", *Carbon*, **35** (1), 103 (1997)
- [24] P. Dupel, R. Pailler et F. Langlais, "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross sections : Part I – Study of the pulsed process deposition", *J. Mater. Sci.*, **29**, 1341 (1994)
- [25] H.J. Jeong, H.D. Park, J.D. Lee and J.O Park, "Densification of carbon/carbon composites by pulse chemical vapor infiltration", *Carbon*, **34** (3), 417-421 (1996)
- [26] P. Delhaès, "CVD and CVI processes of carbon materials", *Chemical vapor deposition : Proc. of 14th Inter. Conf. and EuroCVD-11*, Paris, Electrochemical Society Proceedings, **97-25**, 486-495, , édité par M.D. Allendorf & C. Bernard (1997)
- [27] S. Belorgey-Beaugrand, "Etude du procédé de densification rapide par caléfaction pour l'élaboration de composites carbone-carbone", Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2000)
- [28] C.R. Kleijn, C. Werner, *Modeling of Chemical Vapor Deposition of Tungsten Films*, Birkhäuser, Bâle – Berlin – Boston (1993)
- [29] E.A. Mason and A.P. Malinauskas, *Gas transport in porous media : the Dusty-Gas model*, Chemical engineering monographs, **18**, Elsevier, Amsterdam (1983)

II MODELISATION DE LA CVI

II.1 Introduction à la modélisation de la CVI

Comme nous le verrons dans la partie bibliographique qui suit, la plupart des travaux de modélisation de la CVI se sont focalisés sur le milieu poreux seul, en ignorant l'influence des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'extérieur, dans le milieu libre. Pourtant, les paramètres de contrôle du procédé sont pour la plupart appliqués à l'entrée, à la sortie, et sur les parois du four, et non au voisinage de la préforme. On conçoit donc l'intérêt de prendre en compte le milieu libre dans la modélisation de la CVI.

Les phénomènes physico-chimiques intervenant dans le milieu libre d'un four sont pourtant bien connus et modélisés avec précision pour l'optimisation des procédés de CVD. Ces travaux se placent bien évidemment dans le cadre des milieux continus, et on peut donc utiliser des équations de bilan local pour décrire les phénomènes de transport.

Dans une préforme, le milieu gazeux n'est pas continu. Des méthodes statistiques (de type Monte-Carlo avec marcheurs aléatoires, par exemple) seraient donc *a priori* mieux adaptées dans ce cas. Cependant, ces méthodes seraient beaucoup trop lourdes à mettre en œuvre pour modéliser le transport réactif dans une préforme fibreuse complète, dont la géométrie devrait être parfaitement définie ! En fait, il est possible d'utiliser des méthodes de changement d'échelle [1] qui permettent de revenir à une description de milieu continu. Les caractéristiques géométriques d'une préforme peuvent être moyennées localement, sur une échelle macroscopique (un élément de volume représentatif comprenant alors un nombre conséquent de pores), et ces grandeurs moyennes viennent pondérer les termes de transport dans les équations de bilan local.

Les méthodes statistiques restent cependant très utiles. Tout d'abord pour décrire les phénomènes de transport à l'échelle microscopique (autrement dit à l'échelle de quelques pores), et ainsi d'en déduire des grandeurs moyennes caractéristiques de l'effet de la topologie de la préforme sur chaque type de transport (*ie.* les tortuosités - *cf.* II.2.4) dans un élément de volume macroscopique représentatif ; ainsi que pour calculer les surfaces volumiques associées. Toutes ces grandeurs viendront ensuite "alimenter" la modélisation en milieu homogénéisé. Enfin, ces méthodes permettent de déterminer les lois d'évolution de ces grandeurs géométriques au cours de la densification du milieu poreux (ce sont en fait ces lois qui seront implémentées dans la modélisation en milieu homogénéisé).

Les travaux présentés dans ce mémoire sont centrés sur l'approche homogénéisée de la modélisation de la CVI. Toutefois, dans l'étude bibliographique qui suit, les deux types d'approches seront considérés.

II.2 Etude bibliographique

La modélisation du procédé de CVD a été abondamment traitée et a atteint un haut degré de raffinement. Nous ne reviendrons donc pas sur ces travaux dans cette étude. Citons simplement une étude de Ern *et al.* [2] pour avoir une idée du niveau de complexité qui peut être atteint : le réacteur est modélisé en 3D, le transport multicomposant est traité de façon rigoureuse et inclut la thermodiffusion, le modèle chimique de dépôt de GaAs comporte 15 espèces et 47 réactions chimiques ! Fort heureusement, il n'est pas toujours nécessaire d'atteindre un tel degré de complexité pour réaliser des modélisations de qualité.

C'est une bonne connaissance des cinétiques chimiques qui fait encore le plus souvent défaut. Bien sûr, la modélisation de la CVI se heurte aussi à ce type de lacune, et notamment dans le cas du dépôt de pyrocarbone. Diverses méthodes permettent d'obtenir des modèles chimiques à la fois simplifiés (comprenant un nombre raisonnable d'espèces chimiques) et réalistes : une synthèse de résultats expérimentaux de CVD ou CVI effectués dans des fours de laboratoire dans de nombreuses conditions, ou bien la réduction de modèles de chimie complexes issus des travaux des spécialistes de la cinétique chimique. Notre expérience montre que ses différentes approches sont toutes utiles et complémentaires pour accéder à la compréhension des phénomènes purement chimiques.

L'étude bibliographique qui suit n'est pas centrée sur ce aspect précis de la modélisation de la CVI, mais sur une vision plus globale des phénomènes, et en particulier l'effet des conditions opératoires sur la qualité d'une densification.

Par contre, les quatrième et cinquième chapitres de ce mémoire sont consacrés à la mise au point d'un modèle simplifié de chimie du pyrocarbone, et une étude bibliographique spécifique y figure donc (*cf.* IV.1).

II.2.1 Modélisations de la densification de pores modèles

De nombreuses modélisations se sont attachées à décrire le transport réactif et la densification dans un pore cylindrique et rectiligne. En imposant une concentration en réactif à l'entrée du pore modèle et une réaction hétérogène (de dépôt) d'ordre 1, il est possible, moyennant quelques approximations, de décrire le transport réactif de façon analytique. Ainsi, en 1939, Thiele met en évidence la compétition entre réaction chimique hétérogène et diffusion dans un pore modèle [3]. Il montre que le profil de concentration de l'espèce réactive le long du pore prend la forme d'une chaînette (figure 1) :

$$C(x) = C_s \frac{\cosh(\phi x/L)}{\cosh(\phi)} \quad (2.1)$$

où ϕ est le module de Thiele ainsi défini :

$$\phi = \sqrt{\frac{2k^{het} L^2}{RD}} \quad (2.2)$$

où k^{het} est la constante de vitesse de la réaction hétérogène, L la longueur du pore, R son rayon, D le coefficient de diffusion du réactif gazeux dans le pore et C_s sa concentration en entrée de pore (ces résultats s'appliquent également à un pore de longueur $2L$ avec une concentration C_s à chaque extrémité).

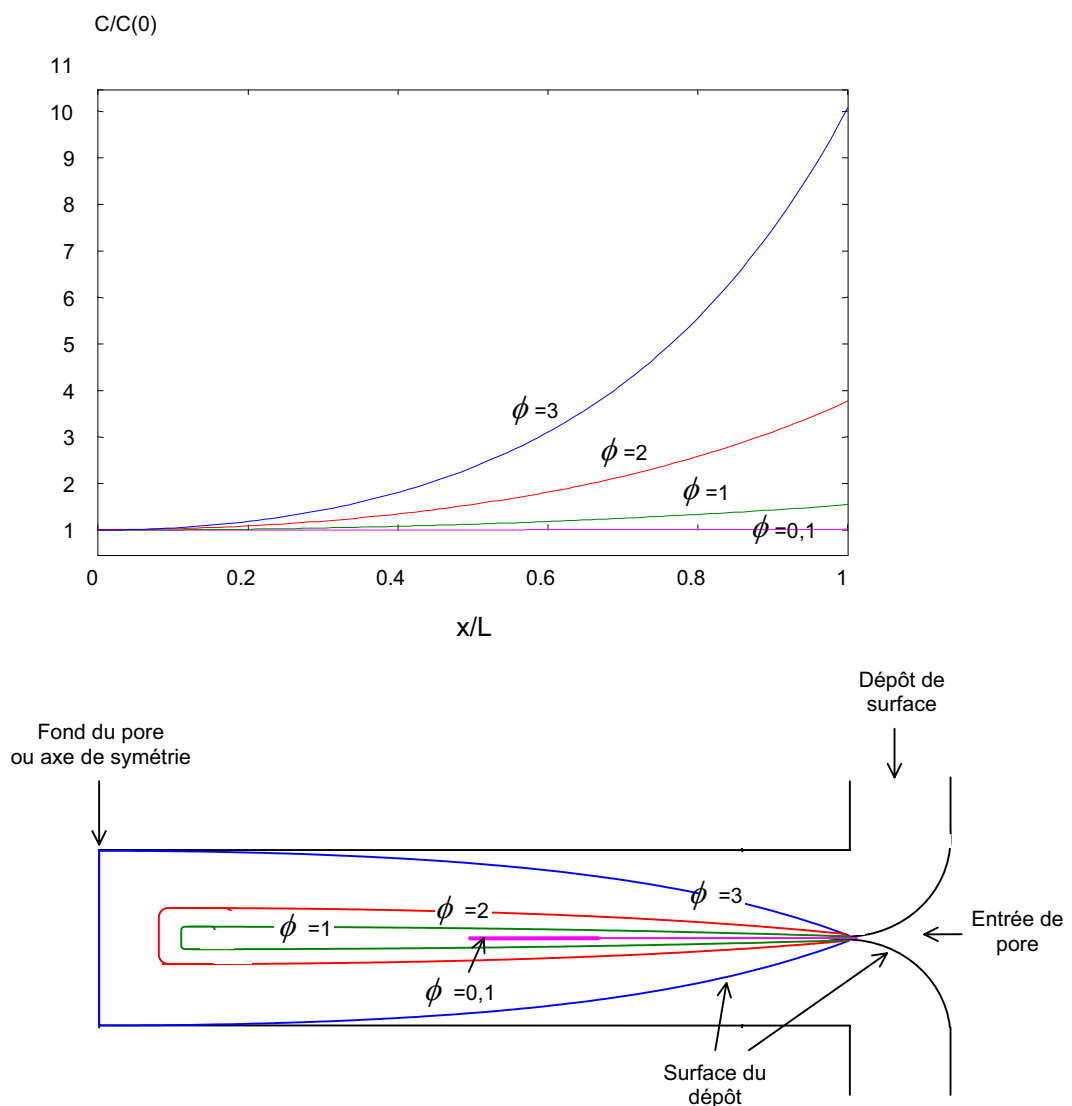


Figure 1 : Profil de concentration de réactif le long d'un pore modèle en fonction du module de Thiele et allure du profil d'épaisseur de dépôt associé

Thiele étend d'ailleurs la définition de son module à tout type de milieu poreux isotrope :

$$\phi = \sqrt{\frac{S_v k^{het} L^2}{D^{eff}}} \quad (2.3)$$

où S_v est la surface volumique du milieu poreux considéré et D^{eff} le coefficient de diffusion effectif du gaz (avec en première approximation $D^{eff} = \varepsilon D$) dans le milieu poreux de porosité ε .

Plus le module de Thiele est petit devant 1, plus les profils de concentration et d'épaisseur de dépôt deviennent plats : le contrôle est chimique. Plus le module de Thiele est grand devant 1, plus les gradients de concentration et d'épaisseur de dépôt le long du pore deviennent importants : le contrôle est diffusionnel. Entre les deux, lorsque le module de Thiele est proche de 1, il existe un régime de transition. Sur la figure 1, on peut observer l'allure des profils d'épaisseur de dépôt le long d'un pore modèle en fonction des modules de Thiele associés (ceci est une extension par rapport au travaux de Thiele, car il s'est concentré uniquement sur les problèmes de catalyse).

En 1957, Petersen prend en compte l'évolution du pore, dans le cadre de la gazification de graphite poreux par du dioxyde de carbone (inverse de la densification) [4]. Le profil de concentration du réactif n'est en fait strictement une chaînette qu'à l'instant initial (lorsque le diamètre de pore est constant).

Toujours par des calculs analytiques, Middleman suppose l'existence d'une réaction homogène de décomposition du gaz source A produisant l'espèce B , qui elle mène au dépôt par réaction hétérogène [5]. Il définit un module de Thiele équivalent associé à la réaction homogène :

$$\phi' = \sqrt{\frac{k^{hom} L^2}{D_A^{eff}}} \quad (2.4)$$

Il montre que pour certaines valeurs des modules de Thiele ϕ et ϕ' , on peut obtenir un profil de concentration de l'espèce B inversé, avec un maximum au centre du pore, ou bien un profil uniforme sur presque toute la longueur du pore (figure 2).

Ce résultat s'explique par la notion de maturation de la phase gazeuse : le gaz-source doit avoir subi un certain temps de passage avant de se transformer en une espèce réactive menant au dépôt. De nombreux systèmes chimiques utilisés dans le cadre de la CVI peuvent se ramener à ce genre de schéma, et cette étude montre donc qu'un choix judicieux des conditions opératoire peut conduire à des dépôts uniformes en des temps de densification

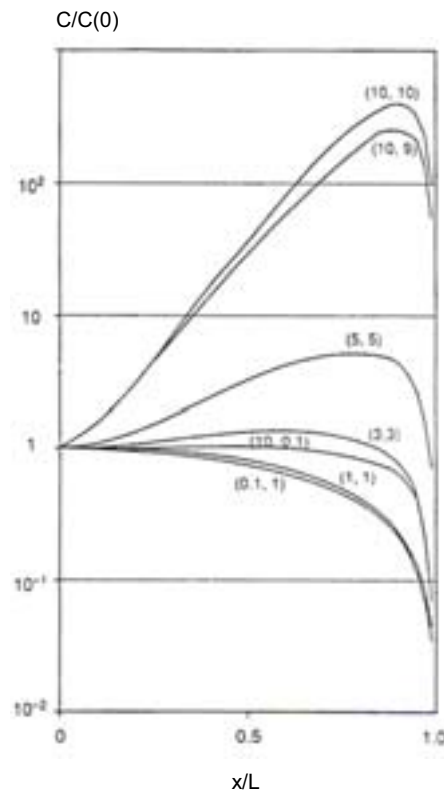


Figure 2 : Profil de concentration du précurseur ultime (B) selon les valeurs de (ϕ, ϕ') [5]

relativement courts. Enfin, Middleman tient compte de l'avancement de la réaction homogène en milieu libre, en aval du pore modèle, et réalise un couplage entre les deux milieux. C'est semble-t-il la première tentative du genre.

Tai et Chou ont étudié la densification d'une mèche de fibres où l'espace poreux est assimilé à des pores modèles. Ils ont mis en évidence l'effet important de la température sur la densification du pore modèle par de l'alumine et du carbure de titane [6, 7]. Une augmentation de la température accélère la cinétique de dépôt et en conséquence diminue le temps total de densification, mais conduit à un bouchage prématuré des pores et donc à une densification peu uniforme. En fait, l'augmentation de température conduit également à une augmentation de la diffusivité du gaz, mais pas suffisamment pour compenser l'appauvrissement du réactif. Ils valident leurs calculs par rapport à des résultats expérimentaux.

Fitzer *et al.* ont déterminé à l'aide de calculs analytiques itératifs les épaisseurs de SiC déposées dans un pore modèle à partir du précurseur méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 ou MTS) [8]. Il ont considéré une cinétique de dépôt d'ordre 1, dont les paramètres (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) ont été déterminés à partir d'études CVD. Les calculs ont été validés par rapport à des densifications expérimentales de vrais pores modèles d'environ 450 μm de diamètre, obtenues par Langlais *et al.* [9].

Les travaux jusqu'ici présentés sont quasiment tous basés sur des calculs analytiques. Ils suffisent pourtant à mettre en lumière les principaux problèmes rencontrés en CVI. Ceux qui suivent sont basés sur des modélisations numériques, ils comprennent donc moins d'approximations et permettent une description plus fine des phénomènes physico-chimiques concernés.

Fédou *et al.* ont également traité le problème de la densification d'un pore modèle par du SiC à partir du MTS [10,11,12]. La cinétique considérée a été déterminée par Shoch *et al.* [13]. Un ajustement sur cette cinétique d'ordre 1 a été nécessaire pour un bon accord avec l'expérience, ce qui montre l'influence d'autres réactions chimiques non prises en compte. De même qu'une baisse de la température, une diminution de la longueur du pore mène à une meilleure uniformité du dépôt. Tsai et Desu ont repris les résultats expérimentaux de Fédou *et al.* et ont montrés que leur modèle faisant intervenir le dépôt de SiC , soit directement à partir du MTS , soit à partir d'un intermédiaire réactionnel, donnait des résultats corrects [14].

Grujicic a utilisé une approche tout à fait similaire dans le cas de la densification d'un pore par du TiB_2 [15]. Il montre que la diffusion de Knudsen a un rôle important dans les conditions de son étude, et doit donc être prise en compte dans les calculs.

Dekker *et al.* [16] ont travaillé sur les dépôts de TiN , TiB_2 et TiC . Ils ont envisagé plusieurs schémas cinétiques possibles, faisant intervenir ou non des étapes intermédiaires d'adsorption, pour les comparer aux densifications expérimentales de capillaires.

Chang *et al.* se sont intéressés à l'optimisation de la densification d'un pore par du SiC à partir du précurseur MTS [17]. Ici, le transport diffusif a été modélisé avec une certaine rigueur, en utilisant le Dusty Gas Model (*cf.* II.2.4.3). Ils ont testé plusieurs modèles chimiques, avec notamment différents ordre réactionnels par rapport au MTS , et montré que le choix du modèle pouvait avoir une influence notable d'une part sur les profils de dépôt calculés, et d'autre part sur la pression optimale déterminée (pour une bonne uniformité en un temps de densification minimum).

Enfin, encore dans le cadre de la CVI du SiC à partir du MTS , Gupte et Tsamopoulos [18] ont montré que l'on peut obtenir un très haut degré de densification en imposant un gradient de température le long du pore. En effet, l'élévation de température vers l'intérieur du pore permet de compenser l'appauvrissement du réactif que l'on observe en conditions isothermes.

Ces travaux consacrés à la densification de pores modèles sont d'un grand intérêt, notamment pour étudier l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de dépôt, mais ils ont leurs limites. En effet, les préformes fibreuses utilisées dans l'industrie sont des milieux très complexes, qu'un simple pore modèle ne saurait représenter fidèlement. Des modélisations de densification de tels milieux ont donc été entreprises.

II.2.2 Modélisations de la densification d'une préforme

II.2.2.a) Lois d'évolution des paramètres structuraux

Comme il a été évoqué en introduction, la modélisation du transport réactif dans un milieu poreux requiert la connaissance de ses paramètres structuraux (surface volumique, tortuosités, et perméabilité), et de leur évolution au cours de la densification. En outre, dans les milieux poreux anisotropes (c'est le cas de la plupart des préformes fibreuses), ces propriétés doivent être déterminées dans toutes les directions : elles sont de type tensoriel. Divers moyens expérimentaux ont été mis au point pour déterminer ces propriétés structurales [19, 20], mais avec un succès encore limité.

Sotirchos et son équipe sont les premiers à avoir abordé cette question de manière approfondie par des moyens numériques dans le cadre de la CVI. A l'aide de calculs basés sur un algorithme de type Monte-Carlo, ils ont pu déterminer les lois d'évolution de surface volumique, de tortuosités binaire et de Knudsen, et de perméabilité dans des milieux constitués d'assemblages de fibres disposées en diverses orientations, ainsi que dans des milieux capillaires [21, 22, 23].

Starr a effectué des calculs dans des milieux du même type (diverses orientations de fibres courtes ou longues) pour déterminer les lois de surfaces volumiques associées [24].

De la même manière, Melkote et Jensen se sont attachés à calculer les diffusivités de Knudsen (rapport de la porosité sur la tortuosité de Knudsen) dans des distributions aléatoires de fibres [25].

Malheureusement, les préformes utilisées dans l'industrie ne correspondent généralement à aucun de ces cas idéaux. Les tissus les plus utilisés sont élaborés à partir de fils appelés torons, eux mêmes constitués d'un assemblage de fibres torsadées. De tels milieux présentent donc des propriétés structurales tout à fait différentes selon que l'on se place à l'intérieur ou à l'extérieur des torons. Ce sont des milieux dit "bi-modaux".

Vignoles a déterminé les tortuosités binaire et de Knudsen dans des milieux constitués de torons tissés [26], également à l'aide d'un calcul basé sur l'algorithme de Monte-Carlo, en considérant les torons imperméables. Les travaux menés actuellement au LCTS par O. Coindreau, devraient permettre à terme de vraiment caractériser ces milieux bi-modaux. Ses travaux reposent sur des tomographies à rayons X de préformes partiellement densifiées [27]. Il s'agit de définir des volumes représentatifs et de numériser ces images 3D de manière à effectuer des calculs de marcheurs aléatoires. Une équipe américaine a déjà abordé ce type de travail dans le cadre des composites SiC / SiC [28]. C'est un travail prometteur mais très lourd au niveau informatique.

II.2.2.b) Modélisation de la CVI isobare

Les lois d'évolution structurales déterminées par Sortirchos *et al.* ont ensuite été introduites par les mêmes auteurs dans un code de modélisation de la densification d'une préforme seule (concentrations en réactif fixées autour de la préforme). Il a été clairement démontré que ces lois d'évolution ont une influence très importante sur l'état final de densification [21]. Le travail de Sotirchos *et al.* se caractérise également par un traitement particulièrement rigoureux du transport en milieu poreux (Dusty Gas Model) et du calcul des coefficients de diffusion multicomposant. Ils ont montré que l'utilisation de formes simplifiées du DGM, telle que la loi de Bosanquet (*cf.* II.2.4.3) peut mener à des écarts importants [29,30]. En I-CVI, seul le flux visqueux semble être généralement négligeable. Le DGM leur a permis d'illustrer clairement les effets de la diffusion multicomposant en milieu poreux : le contre-flux des sous-produits gazeux de l'intérieur vers l'extérieur de la préforme limitant les flux d'approvisionnement en réactif et la légère surpression en milieu de préforme associé à ce phénomène. En sont déduites des voies d'optimisation du procédé en jouant sur la pression totale, la température, et la concentration de *MTS* en bord de préforme, en supposant une cinétique hétérogène de dépôt d'ordre 1 [31]. L'effet de l'anisotropie de milieux poreux bidimensionnels a été également traité [32].

Chung *et al.*, quant à eux, ont étudié à l'échelle microscopique le dépôt de *SiC* dans un milieu poreux constitué de plis tissés [33], à partir du précurseur diméthylchlorosilane (*DDS*). Le transport réactif du gaz entre les plis a été calculé grâce à la méthode des différences finies. Hou *et al.* ont utilisé le même type de démarche pour modéliser le dépôt de pyrocarbone dans des distributions unidirectionnelles de fibres [34]. Ils ont trouvé un bon accord avec l'expérience.

La modélisation de la CVI isobare à gradient de température a été également traitée. Dans le cadre de la densification par du *SiC* à partir du *DDS*, King a montré que l'on pouvait densifier une préforme avec une uniformité presque totale en imposant une élévation de température en son cœur [35]. Skamser *et al.* ont proposé une modélisation de la TG-CVI de l'alumine à partir de chlorure d'aluminium et de gaz à l'eau [36].

Economou *et al.* se sont concentrés sur les effets thermiques obtenus par différents modes de chauffage, les micro-ondes [37] et l'induction [38], en TG-CVI. Un travail similaire a été effectué par Evans *et al.* [39,40]. Leutard *et al.* ont travaillé sur la modélisation du chauffage par induction, dans le cadre de la TG-CVI des composites C/C, et ont obtenu un bon accord avec l'expérience [41].

Quant à Tago *et al.*, ils se sont attachés à modéliser la TG-CVI par de l'alumine de préformes constituées de fibres courtes (whiskers) [42]. Un modèle de réseaux cubiques de cylindres déconnectés a été utilisé pour représenter la structure du milieu poreux. L'énergie d'activation

de la réaction de dépôt qu'ils prennent en compte est faible, et dans ce cas le gradient de température entre la surface et le cœur de la préforme doit être important. Leurs calculs ont été validés par des résultats expérimentaux.

Tous les travaux qui viennent d'être décrits concernent la densification isobare, isotherme ou à gradient thermique, d'une préforme seule, en ignorant l'influence des phénomènes physico-chimiques intervenant à l'extérieur, dans le milieu libre.

Notons que Sasaki a traité un cas intermédiaire entre CVD et CVI, dans sa globalité. Cela consistait à modéliser le dépôt de *MTS* sur un substrat percé de capillaires d'environ 1 mm de diamètre [43]. Des capillaires d'un tel diamètre ne peuvent être considérés comme des pores, car un flux convectif vrai (non purement visqueux) y pénètre en conditions isobares. Sasaki a montré que les capillaires exposés directement et parallèlement au flux gazeux se densifient mieux que les capillaires disposés perpendiculairement, car la "vorticité" est bien plus importante dans ces derniers.

Minkina a pris en compte l'effet du transport de masse en milieu libre sur la concentration du réactif à l'entrée du milieu poreux en couplant des expressions simplifiées des équations de transport [44]. Elle a mis ainsi en évidence numériquement l'effet de couche limite de diffusion.

En fait, seuls McAllister et Wolf [45] ont réellement modélisé le procédé d'I-CVI dans sa globalité, en réalisant un couplage du transport réactif entre le milieu libre et le milieu poreux. Ils ont utilisé des approximations des phénomènes de transport simplifiant grandement les calculs, mais valides uniquement pour des gaz réactifs très dilués. Ces travaux concernent la densification d'un empilement de plusieurs préformes fibreuses par du pyrocarbone. La cinétique de dépôt du PyC à partir du précurseur propylène a été déterminée à partir de résultats expérimentaux.

Enfin, pour ce qui est de la TG-CVI, aucune étude globale n'a semble-t-il été effectuée. Mais il convient de remarquer que l'influence du milieu libre est moins importante pour cette variante de la CVI isobare, où les parois du four sont froides et les gaz arrivent au voisinage de la préforme à relativement basse température.

II.2.2.c) Modélisation des autres procédés de CVI

En 1987, Starr aborde la modélisation de la F-CVI en utilisant un modèle monodimensionnel [46,47]. Vaidyaraman *et al.* en ont fait de même pour la densification d'une préforme par du pyrocarbone à partir du précurseur propane [48]. Ils ont pu valider leurs calculs grâce à des résultats expérimentaux. Tai et Chou ont réalisé une étude bidimensionnelle du même procédé pour le dépôt du *SiC* dans une préforme fibreuse [49]. Ils déterminent un gradient de température optimisé pour un dépôt uniforme (la F-CVI est le plus souvent associée à un gradient de température). Enfin, ils montrent qu'il est souhaitable de

diminuer progressivement le débit du gaz au cours de la densification de manière à garder un gradient de pression constant entre l'entrée et la sortie de la préforme. Ofori et Sotirchos ont également modélisé la F-CVI du SiC [50]. Ils ont montré que la F-CVI est plus efficace que l'I-CVI tant que les diamètres de pore et les gradients de pression sont suffisamment grands. Pour des conditions opératoires données, ils montrent l'existence d'un débit optimal. Enfin, les phases gazeuses amont et aval sont prises en compte dans la modélisation globale proposée par Jones et Starr [51]. Contrairement au cas de l'I-CVI, le transport visqueux est dominant, ce qui amène les auteurs à utiliser une formulation très simplifiée de la diffusion.

La modélisation de la CVI pulsée a été traitée par Sotirchos [52,53]. Il met en évidence l'effet important de l'écoulement visqueux dans la préforme pour ce procédé. Ofori et Sortichos associent la P-CVI à un gradient thermique, pour améliorer encore l'efficacité du procédé [54]. Ce résultat a été vérifié expérimentalement par Bertrand *et al.* [55].

On peut donc constater qu'un nombre conséquent de travaux a été consacré à la modélisation de la CVI. Ils ont apporté des renseignements très précieux pour sa compréhension et son optimisation. Les différentes variantes du procédé ont été abordées, et de nombreux systèmes chimiques considérés. Toutefois, les approches globales et rigoureuses de la modélisation de la CVI isobare sont donc encore quasi-inexistantes dans la littérature scientifique. En outre, la modélisation de la CVI du pyrocarbone a été relativement peu abordée.

II.3 Description mathématique

Nous présentons ici une description mathématique des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le cadre de la CVI. En milieu libre, la description est tout à fait similaire à celle qui est utilisée dans le cadre de la CVD ; en milieu poreux, la description est issue des travaux antérieurs les plus aboutis. Nous traiterons ensuite plus spécifiquement la question du couplage entre les deux milieux.

II.3.1 Variables caractéristiques d'un mélange gazeux

L'état d'un mélange gazeux peut être décrit par plusieurs variables. Pour une espèce gazeuse i présente au sein d'un mélange composé de n espèces, on utilise couramment les variables suivantes :

- la concentration C_i
- la masse volumique partielle ρ_i
- la pression partielle P_i
- la fraction molaire x_i
- la fraction massique ω_i

On peut alors en déduire les grandeurs caractéristiques du mélange :

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \sum_{i=1}^n C_i \\ P = \sum_{i=1}^n P_i \\ \rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \\ \bar{M} = \sum_{i=1}^n x_i M_i = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \end{array} \right. \quad (2.5)$$

Ces grandeurs sont liées entre elles par une équation d'état. Nous utiliserons l'équation des gaz parfaits, qui constitue une bonne approximation dans le cadre de notre étude :

$$C = \frac{P}{RT}, \quad \text{ou encore : } \rho = \frac{P\bar{M}}{RT} \quad (2.6)$$

Enfin, la vitesse du mélange gazeux sera définie comme étant la vitesse barycentrique à partir de la vitesse \mathbf{v}_i de chacune des espèces chimiques :

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n \omega_i \mathbf{v}_i \quad (2.7)$$

II.3.2 Le transport réactif en milieu libre

Dans le cadre des procédés de CVD/CVI, les phénomènes de transport réactif atteignent un état quasi-stationnaire (*cf.* I.4), les termes instationnaires ne seront donc pas exprimés dans les équations de conservation qui suivent. De plus, de manière quelque peu inhabituelle, les termes de l'équation de conservation des espèces gazeuses seront explicités en fonction des pression partielles, et ce dans un souci de compatibilité avec les équations de conservation en milieu poreux.

II.3.2.a) La conservation de la masse

Pour un mélange gazeux en mouvement, à l'état stationnaire, l'équation de conservation de la masse, ou équation de continuité, s'écrit :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.8)$$

II.3.2.b) La conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement s'exprime à travers l'équation de Navier-Stokes :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) - \nabla \cdot \underline{\underline{\boldsymbol{\tau}}} + \nabla \cdot (P \underline{\underline{\mathbf{I}}}) = \rho \mathbf{g} \quad (2.9)$$

$\boldsymbol{\tau}$ est le tenseur des contraintes visqueuses. Pour les fluides newtoniens, il s'exprime de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\tau} = \mu (\nabla \mathbf{v} + {}^t \nabla \mathbf{v}) + \left(\mu_v - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (2.10)$$

μ est la viscosité dynamique du mélange gazeux, et μ_v la viscosité de volume. Cette dernière est généralement négligée.

II.3.2.c) La conservation des espèces gazeuses

L'équation de bilan de masse d'une espèce i s'écrit :

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_i^V) + \nabla \cdot (\mathbf{J}_i) = S_i \quad (2.11)$$

\mathbf{J}_i^V est le flux molaire convectif de l'espèce i . Il s'exprime ainsi :

$$\mathbf{J}_i^V = c_i \mathbf{v} = \frac{P_i}{RT} \mathbf{v} \quad (2.12)$$

Le flux convectif transporte toutes les espèces gazeuses de façon identique, il est dit non séparatif.

\mathbf{J}_i est le flux molaire diffusif total de l'espèce i . C'est un flux séparatif car il entraîne un mouvement différent pour chaque espèce gazeuse. Par définition, on a :

$$\mathbf{J}_i = \frac{P_i}{RT} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (2.13)$$

Le flux diffusif total se décompose en deux parties :

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_i^D + \mathbf{J}_i^T \quad (2.14)$$

\mathbf{J}_i^D est le flux généré par la diffusion ordinaire, ou diffusion multicomposant. Il peut être explicité en fonction des gradients de fractions molaires. Ainsi, il prend la forme suivante :

$$\mathbf{J}_i^D = -\frac{\rho}{M} \sum_{j=1}^n D_{ij}^* \left[\nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla P}{P} \right] \quad (2.15)$$

Sachant que le gradient de pression totale est négligeable en milieu libre, on peut reformuler l'expression (2.11) en termes de gradients de pressions partielles :

$$\mathbf{J}_i^D = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \quad (2.16)$$

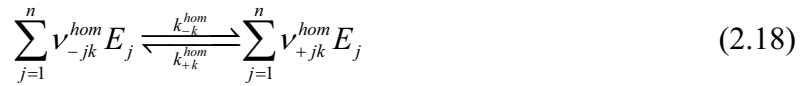
Les D_{ij}^* sont appelés coefficients de diffusion multicomposant. Leurs expressions seront détaillées dans la partie suivante (II.2 .3).

\mathbf{J}_i^T est le flux généré par la thermodiffusion (ou effet Soret). Il est de la forme :

$$\mathbf{J}_i^T = -\frac{D_i^T}{M_i} \frac{\nabla T}{T} \quad (2.17)$$

Les D_i^T sont appelés coefficients de thermodiffusion.

Enfin, S_i représente le terme de consommation et de production de l'espèce i par les réactions homogènes (les termes de consommation et de production par les réactions hétérogènes n'apparaissent pas dans l'équation de conservation, mais dans les conditions aux limites sous la forme d'un flux de Stefan : cf. annexe A.1). Considérons une réaction homogène k réversible de production ou de consommation de i sous la forme :



Les E_j sont les différentes espèces gazeuses intervenant dans la réaction. Les ν_{-jk}^{hom} et les ν_{+jk}^{hom} sont les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits. Les k_{-k}^{hom} et les k_{+k}^{hom} sont les constantes de vitesse réactionnelles .

On obtient alors :

$$S_i = \sum_{k=1}^{N_{hom}} \left(\nu_{+ik}^{hom} k_{+k} \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{\nu_{+kj}^{hom}} - \nu_{-ik}^{hom} k_{-k} \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{\nu_{-kj}^{hom}} \right) \quad (2.19)$$

Les ν_{kj}^- et les ν_{kj}^+ étant les ordres réactionnels par rapports aux espèces réactives.

Finalement, l'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\nabla \cdot \left(\frac{P_i}{RT} \mathbf{v} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) - \nabla \cdot \left(\frac{D_i^T}{M_i} \frac{\nabla T}{T} \right) = \sum_{k=1}^{N_{hom}} \nu_{ik}^{hom} k_k^{hom} \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{\nu_{kj}^{hom}} \quad (2.20)$$

On notera que l'expression de S_i a été volontairement simplifiée.

Lorsqu'on somme les équations de conservation de la masse de chaque espèce, on retombe tout naturellement sur l'équation de continuité : la somme des flux convectifs partiels donne le flux convectif total, soit $\rho \mathbf{v}$, tandis que la somme des flux diffusifs et thermodiffusifs est nulle, ainsi que la somme des termes réactifs.

II.3.2.d) La conservation de l'énergie

L'équation de conservation de l'énergie, ou équation de la chaleur, s'écrit :

$$C_p \nabla(\rho \mathbf{v} T) + \nabla \cdot \mathbf{q}^{th} + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v}) + \nabla \cdot (P \cdot \mathbf{v}) = S^{th} \quad (2.21)$$

Le flux thermique \mathbf{q}^{th} se décompose en plusieurs termes :

$$\mathbf{q}^{th} = \mathbf{q}^{cond} + \mathbf{q}^{dif} + \mathbf{q}^{duf} \quad (2.22)$$

Le flux conductif \mathbf{q}^{cond} est le plus important. Il s'exprime par la loi de Fourier :

$$\mathbf{q}^{cond} = -\lambda \nabla T \quad (2.23)$$

\mathbf{q}^{dif} est le flux thermique entraîné par la diffusion des espèces chimiques :

$$\mathbf{q}^{dif} = \sum_{i=1}^n H_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i \quad (2.24)$$

\mathbf{q}^{duf} est le flux thermique lié aux gradients de concentrations, appelé effet Dufour (en quelque sorte la réciproque de l'effet Soret) :

$$q^{duf} = RT \sum_{i=1}^n \frac{D_i^T}{M_i} \frac{\nabla P_i}{P_i} \quad (2.25)$$

Ces deux dernières contributions au flux thermique sont faibles et peuvent être négligées. Lorsque les vitesses sont suffisamment faibles, le travail des forces de pression et des forces visqueuses, représenté par les termes $\nabla \cdot (P \cdot \mathbf{v})$ et $\nabla \cdot (\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{v})$ peut également être négligé.

La variation d'énergie due aux réactions chimiques est représentée par S^{th} , qui s'exprime ainsi :

$$S_{th} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{N_{hom}} H_i \nu_{ik}^{hom} K_k \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{\nu_{kj}^{hom}} \quad (2.26)$$

où H_i est l'enthalpie molaire de l'espèce i . Ce terme est parfois tout à fait négligeable, et c'est ce que nous supposons dans la suite.

Finalement, on utilisera donc la forme simplifiée suivante de l'équation de la chaleur :

$$C_p \nabla(\rho \mathbf{v} T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0 \quad (2.27)$$

Les lois permettant de déterminer des coefficients de transport qui apparaissent dans les équations de conservation sont donnés dans [56,57,63], hormis celles des coefficients de diffusion multicomposant qui font l'objet de la partie suivante.

II.3.3 Traitement de la diffusion multicomposant en milieu libre

Les équations de Stefan-Maxwell permettent de déterminer les flux diffusifs. Dans un mélange gazeux à n espèces, on a n équations de la forme :

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D}{D_{ij}} = \frac{\nabla P_i}{RT} - \omega_i \frac{\nabla P}{RT} \quad (2.28)$$

où les D_{ij} sont les coefficients de diffusion binaire [56,57,63].

Dans un four de CVD/CVI isobare, le gradient de pression totale est négligeable. On peut donc simplifier ces équations :

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D}{D_{ij}} = \frac{\nabla P_i}{RT} \quad (2.29)$$

Chacune de ces équations donne l'expression d'un gradient de pression partielle en fonction des flux diffusifs. Or, conformément à l'expression (2.12), nous voulons obtenir l'expression de chaque flux diffusif en fonction des gradients de pression partielle. Plusieurs méthodes, exactes ou approchées, permettent d'arriver à cette fin.

II.3.3.a) La résolution exacte

On montre que ce système de n équations n'est pas libre en raison des contraintes de conservation de la masse : $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ et $\sum_{i=1}^n \omega_i = 1$.

On peut néanmoins effectuer une pseudo-inversion du système, qui mène à l'expression suivante des coefficients de diffusion multicomposant [57]:

$$D_{ij}^* = \frac{K^{ji} - K^{ii}}{|K|} \quad (2.30)$$

où :

$$K^{ji} = (-1)^{i+j} \begin{vmatrix} 0 & \dots & \mathcal{K}_{1,i-1} & \mathcal{K}_{1,i+1} & \dots & \mathcal{K}_{1,n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathcal{K}_{j-1,1} & \dots & \mathcal{K}_{j-1,i-1} & \mathcal{K}_{j-1,i+1} & \dots & \mathcal{K}_{j-1,n} \\ \mathcal{K}_{j+1,1} & \dots & \mathcal{K}_{j+1,i-1} & \mathcal{K}_{j+1,i+1} & \dots & \mathcal{K}_{j+1,n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathcal{K}_{n,1} & \dots & \mathcal{K}_{n,i-1} & \mathcal{K}_{n,i+1} & \dots & \mathcal{K}_{n,n} \end{vmatrix}$$

$$|K| = \left| \mathcal{K}_{ij} \right|_{\substack{i=1,n \\ j=1,n}}$$

$$\begin{cases} \mathcal{K}_{ii} = 0 \\ \mathcal{K}_{ij} = \frac{x_i}{D_{ij}} + \frac{M_j}{M_i} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad i \neq j \end{cases}$$

Cependant, ce calcul exact des coefficients de diffusion multicomposant est très lourd, et conduit souvent à des temps de calculs prohibitifs. Il existe par ailleurs des méthodes qui permettent d'obtenir des coefficients de diffusion multicomposant approchés.

II.3.3.b) Cas d'un mélange gazeux dilué

Particularisation d'une espèce

Par définition, la somme des flux diffusifs massique est nulle :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i^D = \sum_{i=1}^n M_i \mathbf{J}_i^D = 0 \quad (2.31)$$

Ceci ajoute une relation supplémentaire qui permet la résolution du système, en éliminant une des n relations de Stefan-Maxwell [58]. Mais alors, il n'y a plus de garantie que la conservation de la masse et la conservation des moles restent compatibles. Cette approximation est justifiée uniquement dans le cas où le mélange gazeux est fortement dilué dans un gaz porteur. Dans ce cas, l'espèce à éliminer est le gaz porteur.

L'approximation de Curtiss-Hirschfelder

L'approximation de Curtiss-Hirschfelder [59] est probablement la plus utilisée. Il s'agit de déterminer un coefficient de diffusion effectif tel que l'on ait :

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{RT} D_{im} \nabla P_i \quad (2.32)$$

Lorsque l'espèce i diffuse dans un mélange gazeux stagnant ou dilué, on montre que :

$$D_{im} = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}}} \quad (2.33)$$

En pratique, cette approximation est utilisée également lorsque le mélange gazeux n'est ni stagnant, ni dilué. Mais dans ce cas, on a plus l'assurance que la somme des flux diffusifs massiques soit nulle : $\sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i^D = \mathbf{j}_{res}^D \neq 0$. Pour y remédier, on introduit un flux correctif : cela peut être fait de différentes manières [60,61].

II.3.3.c) La méthode de bifurcation

Elle consiste à approximer tous les coefficients de diffusion binaire D_{ij} sous la forme [62] :

$$D_{ij} = \frac{D_{ref}}{F_i F_j} \quad (2.34)$$

où D_{ref} est un coefficient de référence (généralement la moyenne des coefficients de diffusion binaire du mélange), et les coefficients F_i ($i = 1..n$) qui peuvent être calculés par un algorithme de type simplexe. Cela conduit généralement à de bonnes approximations des coefficients de diffusion binaire [62,63], et à des valeurs exactes pour des systèmes à trois espèces.

Une expression explicite des flux diffusifs peut alors être obtenue en introduisant ces expressions des coefficients de diffusion binaire dans les équations de Stefan-Maxwell.

On obtient alors pour les coefficients multicomposant définis en (2.11) :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{ij}^* = -\frac{1}{RT} \frac{x_i M_j}{M} \frac{D_{ref}}{F_j \sum_{k=1}^n x_k F_k} \quad \text{si } i \neq j \\ D_{ii}^* = -\frac{1}{RT} \left(1 - \frac{x_i M_i}{M} \right) \frac{D_{ref}}{F_i \sum_{k=1}^n x_k F_k} \end{array} \right. \quad (2.35)$$

Cette méthode permet l'obtention de coefficients multicomposant proches de ceux obtenus par le calcul exact, et bien plus rapidement. Elle semble constituer le meilleur compromis entre précision et temps de calcul [64]. Pourtant, elle est encore peu utilisée !

II.3.4 Le transport réactif en milieu poreux

II.3.4.a) La diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen est générée par les chocs des molécules sur les parois des pores. Le flux de Knudsen d'une espèce i dans un mélange gazeux est proportionnel à son gradient de concentration :

$$\mathbf{J}_i^K = -D_i^K \nabla c_i \quad (2.36)$$

D_i^K est le coefficient de Knudsen. Il s'exprime ainsi :

$$D_i^K = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon d_p}{\eta_K} \bar{v}_i \quad (2.37)$$

où η_K est la tortuosité de Knudsen, et \bar{v}_i la vitesse d'agitation moléculaire ainsi définie :

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (2.38)$$

Notons que dans le cas d'un milieu poreux anisotrope, D_i^K et η_K sont des grandeurs tensorielles.

II.3.4.b) L'écoulement visqueux

En milieu poreux, l'équation de Navier-Stokes n'est plus vérifiée à l'échelle macroscopique car les forces de viscosité et de frottement contre les parois des pores deviennent prépondérantes. On est alors en présence d'un écoulement de type visqueux et forcé. Un écoulement forcé purement visqueux est décrit par la loi phénoménologique de Darcy, où la vitesse est proportionnelle au gradient de pression totale :

$$\mathbf{v}^{dar} = -\frac{B}{\mu} \nabla P \quad (2.39)$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide et B la perméabilité du milieu.

En CVI isobare, l'écoulement visqueux est souvent négligeable par rapport au transport diffusif.

Pour un pore rectiligne de diamètre d_p , on montre que la perméabilité géométrique vaut $\varepsilon d_p^2/32$. A l'échelle du milieu poreux, cette valeur doit être pondérée par sa porosité et un coefficient de tortuosité η_v :

$$B = \frac{\varepsilon d_p^2}{\eta_v 32} \quad (2.40)$$

Le diamètre de pore peut être estimé par la formule de Satterfield [65] :

$$d_p = \frac{4\varepsilon}{\sigma_v} \quad (2.41)$$

Notons que dans le cas d'un milieu poreux anisotrope, B et η_v sont des grandeurs tensorielles.

II.3.4.c) La diffusion multicomposant

A l'écoulement visqueux et la diffusion de Knudsen vient s'ajouter la diffusion multicomposant.

On peut faire l'hypothèse que le flux visqueux et le flux diffusif sont indépendants, qu'ils agissent séparément, alors que la diffusion multicomposant et la diffusion de Knudsen agissent de concert. Ainsi, dans un mélange binaire, on utilise la loi de Bosanquet pour déterminer les coefficients de diffusion effectifs D_i^p :

$$D_1^p = \left(D_{12}^{eff^{-1}} + D_1^{K^{-1}} \right)^{-1} \quad (2.42)$$

Le coefficient de diffusion binaire effectif en milieu poreux D_{12}^{eff} est égal au coefficient de diffusion binaire en milieu libre pondéré par la porosité ε et un coefficient de tortuosité binaire η_b :

$$D_{12}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\eta_b} D_{12} \quad (2.43)$$

Le flux diffusif total de l'espèce 1 s'écrit alors :

$$\mathbf{J}_1^D = -D_1^p \nabla C_1 \quad (2.44)$$

Notons que dans le cas d'un milieu poreux anisotrope, D_{12}^{eff} et η_b sont des grandeurs tensorielles.

Dans un mélange multicomposant comprenant au moins trois espèces, la loi de Bosanquet peut constituer une approximation des coefficients de diffusion effectifs en milieu poreux. Pour cela, on peut reprendre l'expression des coefficients de diffusion effectifs en milieu libre

D_{im} définie en (2.32), et les introduire dans la loi de Bosanquet, affectés du coefficient $\frac{\varepsilon}{\eta_b}$.

Cependant, il existe des modèles plus rigoureux pour décrire le transport diffusif en milieu poreux. Ils sont décrits dans le paragraphe suivant.

II.3.5 Traitement du transport des gaz en milieu poreux

II.3.5.a) Le "Dusty-Gas-Model"

Toujours selon l'hypothèse d'une indépendance entre flux visqueux et flux diffusifs, Mason et Malinauskas [66] ont développé dans les années 1960 un modèle dit "Dusty-Gas model". Il a permis de représenter avec succès le transport par diffusion de mélanges gazeux multicomposant en milieu poreux, à diverses pressions. Ce modèle consiste à considérer la matière solide du milieu poreux comme une espèce chimique supplémentaire (la poussière). Celle-ci, très lourde, serait maintenue immobile. En appliquant cette hypothèse aux équations de Stefan-Maxwell en milieu poreux, on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\nabla P_i}{RT} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D}{D_{ij}^{eff}} - \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} \\ \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} = -\frac{\nabla P}{RT} \end{cases} \quad (2.45)$$

\mathbf{J}_i^D est ici le flux diffusif molaire de l'espèce i , résultant de la diffusion multicomposant et de la diffusion de Knudsen. D_{ij}^{eff} sont les coefficients de diffusion binaire effectifs définis comme en (2.43). Pour un mélange binaire, le DGM se ramène à la loi de Bosanquet.

Il a été cependant démontré que le DGM comporte une erreur théorique, et pourrait être avantageusement remplacé par le plus correct "Binary Friction Model" de Kerkhof.

II.3.5.b) Le "Binary Friction Model"

L'hypothèse selon laquelle les flux visqueux et diffusifs seraient physiquement indépendants n'est en fait pas forcément justifiée. Dans son "Binary Friction Model", Kerkhof tient compte de l'influence simultanée du flux visqueux et du flux de Knudsen en introduisant les coefficients de friction binaire [67,68,69]:

$$f_{im} = \left(D_i^K + \frac{B}{\mu_i} \right)^{-1} \quad (2.46)$$

où μ_i est la viscosité partielle de l'espèce i .

Il en déduit le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{\nabla P_i}{RT} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j - x_j \mathbf{J}_i}{D_{ij}^{eff}} - f_{im} \mathbf{J}_i \\ \sum_{i=1}^n f_{im} \mathbf{J}_i = -\frac{\varepsilon \nabla P}{RT} \end{cases} \quad (2.47)$$

Cela étant dit, on peut montrer que le DGM et le BFM sont algébriquement équivalents. De plus, lorsque le flux visqueux est faible par rapport aux flux diffusifs comme c'est le cas en CVI isobare, ces deux modèles sont quasi équivalents. Dans la suite, on utilisera le DGM.

II.3.5.c) Méthode de bifurcation appliquée au "Dusty-Gas Model"

Comme pour les équations de Stefan-Maxwell en milieu libre, ces modèles expriment les gradients de pression partielle en fonction des flux diffusifs. Pour obtenir la formulation inverse exacte, on doit également passer par des méthodes d'inversion matricielle très lourdes. Dans le cas d'un mélange fortement dilué, on peut utiliser la loi de Bosanquet pour estimer les coefficients de diffusion effectifs (*cf.* II.2.4.3). Mieux, on peut reprendre la méthode de bifurcation, qui a l'avantage de fournir des estimations précises dans le cas général, et l'appliquer à la diffusion en milieu poreux [63,70].

On reprend les mêmes coefficients D_{ref} et F_i ($i = 1 \dots n$) définie en (2.34), et on a maintenant :

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\eta_b} \frac{D_{ref}}{F_i F_j} \quad (2.48)$$

On peut montrer que les coefficients F_i sont quasiment proportionnels à $\sqrt{M_i}$. Autrement dit, il existe une constante λ telle que : $\lambda = F_i/\sqrt{M_i}$ ($i = 1 \dots n$). D'après les expressions (2.37) et (2.38), on en déduit que :

$$D_i^K = \frac{1}{3} \frac{d_p}{\eta_K} \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \frac{\lambda}{F_i} \quad (2.49)$$

On défini alors le coefficient F_k de la manière suivante :

$$F_k = 3 \frac{D_{ref}}{\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{8RT}} \quad (2.50)$$

Et on peut ainsi exprimer tous les coefficients de Knudsen ainsi :

$$D_i^K = \frac{d_p}{\eta_K} \frac{D_{ref}}{F_i F_k} \quad (2.51)$$

Une expression explicite des flux diffusifs peut alors être obtenue en introduisant ces expressions des coefficients de diffusion binaire et de Knudsen dans les équations du Dusty-Gas Model. Définissons les coefficients de diffusion effectifs généralisés en milieu poreux D_{ij}^{p*} ainsi :

$$\mathbf{J}_i^D = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n D_{ij}^{p*} \nabla P_j \quad (2.52)$$

On obtient alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{ij}^{p*} = \frac{\varepsilon D_{ref} M_i}{F_K} \frac{\eta_b \eta_K^{-1} d_p x_i}{\eta_b \sum_{j=1}^n x_j F_j + \eta_K d_p^{-1} F_K} \quad (i \neq j) \\ D_{ii}^{p*} = \frac{\varepsilon D_{ref} M_i}{F_i F_K} \frac{F_K + \eta_b \eta_K^{-1} d_p x_i F_i}{\eta_b \sum_{j=1}^n x_j F_j + \eta_K d_p^{-1} F_K} \end{array} \right. \quad (2.53)$$

La méthode de bifurcation peut-elle être appliquée au BFM ? Ceci suppose que la viscosité partielle μ_i soit proportionnelle à $\sqrt{M_i}$. Il semble que cette condition soit souvent assez bien vérifiée.

Conservation des espèces

Pour l'équation de conservation des espèces, on obtient finalement :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\frac{P_i}{RT} \mathbf{v} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n D_{ij}^{p*} \nabla P_j \right) - \nabla \cdot \left(\frac{D_i^{T\text{eff}}}{M_i} \frac{\nabla T}{T} \right) = \varepsilon \sum_{k=1}^{N_{\text{hom}}} v_{ik}^{\text{hom}} k_k^{\text{hom}} \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{v_{kj}^{\text{hom}}} \\ + \sigma_v \sum_{k=1}^{N_{\text{het}}} v_{ik}^{\text{het}} k_k^{\text{het}} \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{v_{kj}^{\text{het}}} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Le troisième terme représente la "transpiration thermique", c'est à dire la thermodiffusion du gaz en milieu poreux, plus un effet du même type lié aux gradients de température présents à la surface interne des pores. L'expression des termes réactifs est modifiée en fonction des spécificités du milieu poreux. Le terme source correspondant aux réactions homogènes est pondéré par la porosité du milieu et un terme source correspondant aux réactions hétérogènes apparaît dans l'équation bilan, pondéré par la surface spécifique σ_v du milieu poreux .

Les lois permettant de déterminer les coefficients de transport autres que les coefficients de diffusion multicomposants sont donnés en [63].

II.3.6 Relations d'interface entre milieux libre et poreux

Les modèles physico-chimiques et les équations permettant de décrire le transport réactif en milieu libre d'une part, et en milieu poreux d'autre part, ayant été largement détaillés, il convient maintenant de faire le lien entre ces phénomènes à l'interface entre milieux libre et poreux.

Tout d'abord, les pressions partielles, qui sont des grandeurs intrinsèques, sont bien évidemment continues à l'interface :

$$P_i^{\text{poreux}} = P_i^{\text{libre}} \quad (2.55)$$

Concernant les flux, il s'agit d'éviter les confusions. On ne peut pas évaluer séparément flux diffusifs et flux convectifs entre milieux libre et poreux à l'interface. Cela vient du fait que le flux de Knudsen \mathbf{J}_i^K déplace le barycentre du mélange gazeux, même s'il est formellement de type diffusif (et de nature radiative microscopiquement). On doit donc le considérer comme une sorte de flux convectif, plus précisément un flux convectif séparatif. En conséquence de quoi la somme des flux "diffusifs" \mathbf{J}_i^D en milieu poreux (donnés par exemple par le DGM) est non nulle, et ils ne peuvent donc pas être considérés comme purement diffusifs. Quant au flux

visqueux, il ne représente pas tout le flux convectif. Les seules égalités correctes portent donc sur les flux totaux :

$$\mathbf{J}_i^{poreux} = \mathbf{J}_i^{libre} \quad (2.56)$$

avec :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_i^{poreux} = \mathbf{J}_i^{D,poreux} + \frac{P_i}{RT} \mathbf{v}^{dar} \\ \mathbf{J}_i^{libre} = \mathbf{J}_i^{D,libre} + \frac{P_i}{RT} \mathbf{v}^{libre} \end{cases} \quad (2.57)$$

A partir de (2.56) et (2.57), en sommant sur les flux, on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^{D,poreux} + \frac{P}{RT} \mathbf{v}^{dar} = \frac{P}{RT} \mathbf{v}^{libre} \quad (2.58)$$

Dans cette relation, il faut bien avoir à l'esprit que \mathbf{v}^{dar} et \mathbf{v}^{libre} sont toutes deux des vitesses interfaciales, mais qui ne sont pas définies de la même manière. \mathbf{v}^{libre} est la vitesse du mélange gazeux exprimée dans un référentiel barycentrique du côté milieu libre de l'interface tandis que \mathbf{v}^{dar} est une vitesse homogénéisée correspondant à l'écoulement visqueux dans un référentiel fixe, du côté milieu poreux de l'interface.

Remarque : on peut prendre en compte les flux correspondant aux réactions hétérogènes sur la surface interfaciale, s'ils ne sont pas négligeables (par exemple lorsqu'on a des espèces réactives en très petites quantités). Dans ce cas, on a :

$$\mathbf{J}_i^{libre} = \mathbf{J}_i^{poreux} + R_i \mathbf{n} \quad (2.59)$$

avec :

$$R_i = -(1-\varepsilon) \sum_{k=1}^{N_{het}} v_{ik}^{het} k_k^{het} \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{U_{kj}^{het}} \quad (2.60)$$

La relation (2.58) devient alors :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^{D,poreux} - \sum_{i=1}^n R_i \mathbf{n} + \frac{P}{RT} \mathbf{v}^{dar} = \frac{P}{RT} \mathbf{v}^{libre} \quad (2.61)$$

II.3.7 Evolution structurale du milieu poreux

Au cours de la densification, la porosité ne cesse de décroître, et à des vitesses différentes en chaque point du milieu poreux. Localement, l'évolution temporelle de la porosité s'exprime ainsi :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \sigma_v(\varepsilon) \sum_{i=1}^{N_{dep}} \left(V_{mi} k_i \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j}{RT} \right)^{\nu_{ij}} \right) \quad (2.62)$$

N_{dep} est le nombre de réactions chimiques conduisant à un dépôt solide, et V_{mi} est le volume molaire de la matière déposée par la réaction i .

L'évolution de la porosité est donc reliée à la surface volumique σ_v . Cette dernière est elle-même souvent considérée comme une fonction de la porosité ; des lois analytiques existent dans le cas de géométries relativement simples. De la même manière, toutes les propriétés caractéristiques de la géométrie du milieu poreux évoluent en fonction de la porosité : le diamètre moyen de pore d_p et les tortuosités η_b , η_K et η_v . Toutefois, l'évolution de ces propriétés peut dépendre aussi, de manière non-négligeable dans certains cas, des conditions physico-chimiques choisies, en particulier du rapport entre vitesses de transport et de réaction de dépôt.

Lorsqu'on effectue l'intégration temporelle de la porosité, on peut considérer que les pressions partielles des réactifs sont constantes si le pas de temps est suffisamment petit. Dans la réalité, elles évoluent également en fonction de la porosité. On peut en tenir compte numériquement, comme cela sera décrit dans la partie suivante.

II.4 Approche 2D-axisymétrique pour la modélisation globale de la CVI

Comme il a été souligné dans la partie bibliographique, certains travaux ont clairement démontré, en s'appuyant sur des calculs analytiques ou numériques simplifiés, l'intérêt de prendre en compte les phénomènes physico-chimiques intervenant en milieu libre dans la modélisation de la CVI [5,44,45]. Ils ont permis d'accéder à une meilleure compréhension des effets déjà observés par les expérimentateurs, ne serait-ce qu'à un niveau qualitatif. Notre objectif est de franchir un palier par rapport à ces travaux précurseurs, et d'accéder à un niveau de précision de la modélisation globale permettant des prévisions réellement quantitatives.

Dans cette perspective, nous avons décidé de partir sur une approche 2D-axisymétrique, bien adaptée à la modélisation des fours de laboratoires et de nombreux fours industriels. La faisabilité d'une approche 2D-axisymétrique pour la modélisation globale et rigoureuse du procédé de CVI a été démontrée dans le mémoire de thèse de C. Descamps [63], avec un cas test de CVI du *SiC* à la clé. Les travaux qui suivent s'inscrivent donc dans sa continuité. Il a cependant été nécessaire d'apporter d'importantes modifications à cette première approche, pour des raisons d'ordre numérique et algorithmique. Après cette phase de mise au point relativement longue et délicate, le code a pu être validé numériquement et optimisé.

II.4.1 Stratégie générale de résolution

La stratégie générale de résolution s'appuie sur la possibilité d'effectuer un découpage de la durée totale de densification en un nombre conséquents de pas de temps, en considérant que le transport réactif des espèces gazeuses est à l'état quasi-stationnaire dans chacun de ces pas de temps (*cf.* I.4.3).

Les problèmes de transport réactif et de densification du milieu poreux peuvent donc être résolus à tour de rôle, le premier en stationnaire et le second en instationnaire. Le schéma de la figure 3 illustre cette stratégie de résolution.

La résolution du problème de transport réactif en stationnaire permet de déterminer les pressions partielles des espèces gazeuses en milieu libre et en milieu poreux pour un champ de porosité donné. En sont déduites les vitesses de dépôt instantanées des espèces réactives à l'intérieur du milieu poreux. On peut ensuite effectuer l'intégration temporelle sur la porosité, selon l'expression (2.62), en considérant les pressions partielles (et donc les vitesses de dépôts) constantes. Bien sûr, ceci n'est justifié que si le temps d'intégration Δt est suffisamment petit devant la durée totale de densification. On en déduit le nouveau champ de porosité à $t+\Delta t$. On résout à nouveau le problème de transport réactif en stationnaire avec le nouveau champ de porosité et ainsi de suite.

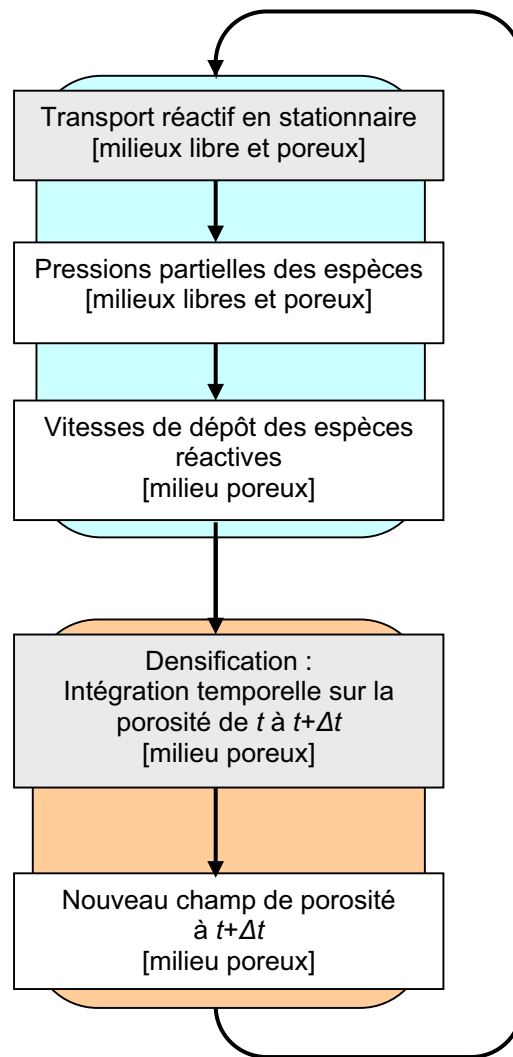


Figure 3 : Principe général de résolution

Concernant la phase d'intégration temporelle, une amélioration a été apportée par rapport à l'algorithme qui vient d'être décrit. Les pressions partielles des espèces réactives ne sont plus considérées constantes pendant la phase d'intégration, mais varient linéairement par rapport au temps. Cette amélioration, ainsi qu'un algorithme de type prédicteur-correcteur permettant d'optimiser le pas de temps, sont détaillés en II.3.3.

II.4.2 Modélisation du transport réactif

II.4.2.a) Principe de résolution

La résolution du problème de transport réactif d'un gaz multicomposant constitue la principale difficulté de cette approche globale de modélisation. L'interaction entre le transport

réactif en milieu libre et le transport réactif en milieu poreux est relativement forte, ces deux problèmes doivent donc être couplés.

En outre, compte tenu des applications envisagées pour ce code, il a été jugé nécessaire de prendre en compte des lois de transport rigoureuses, valides même pour des mélanges gazeux non dilués. Ces lois de transport ont été amplement détaillées dans la partie précédente, et ont déjà été implémentées dans des codes de calcul, soit pour la résolution en milieu libre (CVD), soit pour la résolution en milieu poreux (CVI limitée à la préforme), comme le montre l'étude bibliographique.

Par contre, nous réalisons pour la première fois un couplage milieu libre / milieu poreux avec de telles lois de transport. Ce couplage s'appuie sur les relations d'interface données en II.2.4. Quant au transport de chaleur, il est considéré comme faisant partie intégrante du transport réactif en milieu libre. Dans cette partie, nous nous plaçons dans des conditions d'I-CVI classique : le milieu poreux est donc considéré isotherme.

Le transport réactif en milieu libre est décrit par l'équation de continuité, l'équation de Navier-Stokes, les équations de conservations des espèces, et l'équation de la chaleur. Le transport réactif en milieu poreux est décrit par des équations spécifiques de conservation des espèces. Toutes ces équations différentielles sont assez fortement dépendantes les unes des autres. Pour un tel système, la stratégie de résolution la plus classique consiste à résoudre toutes les équations simultanément. Cette méthode est appelée couplage fort. Cependant, lorsque le nombre d'équations (et d'inconnues) devient élevé, comme c'est le cas ici, elle mobilise d'importantes ressources informatiques. Nous avons donc décidé, dans un premier temps, de partir sur une autre stratégie appelé couplage faible. Le principe du couplage faible est le suivant : le système d'équation est scindé en deux sous-systèmes (ou en n sous-systèmes), le premier sous-système est résolu en considérant constantes ses variables dépendantes du deuxième sous-système, puis le deuxième sous-système est résolu à son tour en ayant intégré les valeurs des variables dépendant du premier sous-système, puis le premier sous-système est à nouveau résolu en ayant intégré les valeurs des variables dépendant du deuxième sous-système, et ainsi de suite jusqu'à convergence de l'ensemble.

Une première tentative avait consisté à partir sur le découplage suivant :

- sous-système I : l'équation de Navier-Stokes, l'équation de continuité et l'équation de la chaleur.
- sous-système II : les équations de conservations des espèces en milieu libre.
- sous-système III : les équations de conservations des espèces en milieu poreux.

Remarquons que l'équation de la chaleur appliquée au milieu poreux n'a pas été introduite dans le couplage. Ceci se justifie dans la mesure où c'est essentiellement la partie solide qui conduit la chaleur dans le milieu poreux, et non le gaz.

Une série de résolution des sous-systèmes I et II était d'abord effectuée, en transmettant les champs de vitesse et de température du premier vers le deuxième sous-système, et les champs de masse molaire moyenne calculés à l'aide des pressions partielles ($P\bar{M} = \sum P_i M_i$) dans l'autre sens, jusqu'à convergence partielle de l'ensemble de ces phénomènes de transport réactif en milieu libre (figure 4). Puis les pressions partielles interfaciales issues du sous-système II étaient transmises en condition limites vers le sous-système III, où la résolution en milieu poreux était effectuée. Les flux diffusifs interfaciaux issus de ce dernier calcul étaient alors transmis en conditions limites vers le sous-système II, en respect des relations d'interface (cf. II.2.4), et le couplage des premier et deuxième sous-systèmes était repris. Et ainsi de suite jusqu'à convergence de l'ensemble.

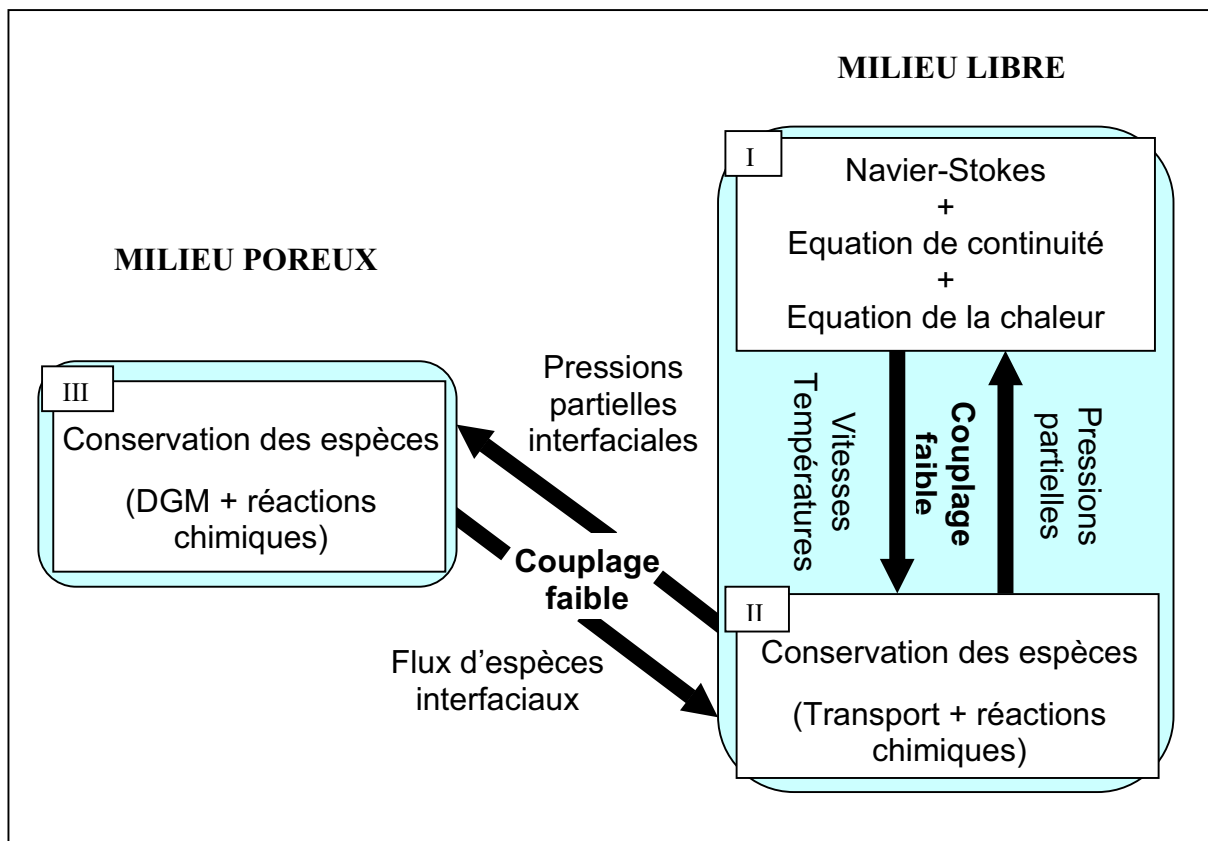


Figure 4 : Couplage faible pour la résolution du transport réactif

Dans la suite, et pour des raisons qui seront évoquées ultérieurement, les 1^{er} et 2^{eme} sous-systèmes (autrement dit les équations de transport en milieu libre), ont été assemblés et résolus en couplage fort tandis que le couplage faible a été maintenu pour l'interaction entre sous-systèmes (I+II) et III (autrement dit les équations de transport en milieu poreux).

II.4.2.b) Implémentation numérique

Utilisation d'un code éléments finis

Chaque sous-système d'équations avait été implémenté sous la plate-forme de développement élément finis Flux-Expert. Le code utilise l'algorithme de résolution de Gauss (et la méthode de factorisation LU) pour la résolution de tels problèmes qui génèrent des matrices dissymétriques mal conditionnées.

Les formulations variationnelles relatives aux équations de conservations des espèces sont données en annexe A.1.

Malheureusement, la résolution du sous-système II posait de sérieux problèmes. Le code ne convergait que très difficilement avec le système d'équations de conservation des espèces en milieu libre codé tel quel, et avec la présence de bruit (ou divergences locales) au niveau des parois et en particulier des surfaces réactives. En préciser l'origine est plus délicat dans la mesure où le codage des équations était vraisemblablement correcte, les formulations variationnelles ayant été vérifiées à plusieurs reprises.

Ces difficultés numériques étaient vraisemblablement dues à des singularités inhérentes à ce type de système [71], et l'algorithme de résolution spécifique à Flux-Expert était semble-t-il inadapté à leur traitement. On avait donc été amené à rajouter un artéfact mathématique dans les équations, permettant de faire converger le système. Cette méthode, proposée à l'origine par Giovangigli [71], consiste à ajouter un coefficient constant G à chaque coefficient de diffusion multicomposant, de manière à lever les singularités. Le flux diffusif de l'espèce i prend alors la forme suivante :

$$J_i^D = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n (D_{ij}^* + G) \nabla P_j = -\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j - \frac{G}{RT} \nabla P_{tot} \quad (2.63)$$

Ainsi, le coefficient G force les espèces à diffuser selon le gradient de pression totale. Cette technique assure une convergence rapide et précise. Le gradient de pression totale finit par s'annuler naturellement, et lorsque le problème est convergé, le flux diffusif a retrouvé son expression réelle.

En théorie, la solution convergée devait donc être la bonne. Il semble que ceci se vérifiait dans le cas de réactions uniquement homogènes, mais plus dans le cas de réactions hétérogènes où le gradient de pression totale variait légèrement au voisinage des surfaces réactives. Autrement dit, le gradient de pression totale absorbait le bruit initialement observé au voisinage des surfaces réactives, mais la solution convergée était fautive.

Nous avons donc été contraint d'abandonner Flux-Expert pour la résolution du transport réactif en milieu libre. C'est dommage, d'autant plus que dans un deuxième temps nous avons réussi à réaliser un couplage fort parfaitement opérationnel entre toutes les équations

de conservations en milieu libre et en milieu poreux. Les discontinuités de certaines propriétés à l'interface, notamment des coefficients de diffusion multicomposant, ne posaient pas de problème particulier pour la résolution.

Quoiqu'il en soit, il a paru plus raisonnable de s'en tenir là quant à ces investigations sur Flux-Expert (pour le milieu libre), et d'intégrer un code déjà rodé pour les problèmes de CVD au sein du code de CVI. Parmi les logiciels commerciaux de CVD, les codes en volumes finis Fluent et CFD-ACE sont les plus utilisés et les plus reconnus. Notre choix s'est porté sur Fluent pour des raisons de souplesse au niveau du codage des équations et des modèles de propriétés.

Utilisation d'un code en volume finis

Fluent est un code en volumes finis qui résout la convection, la thermique, et la diffusion multicomposant, en couplage fort, et qui peut intégrer des modèles chimiques plus complexes et plus raide que Flux-Expert. Il est basé sur un algorithme de type SIMPLE [72], spécialement optimisé pour ce type de calcul. Par contre, on continue d'utiliser Flux-Expert pour la résolution en milieu poreux, qui ne pose pas de problème particulier dans ce cas, le système d'équation basé sur le DGM ne comportant pas de singularité. En conséquence, le calcul requiert un couplage faible entre les deux codes, avec échange de données (les pressions partielles et les flux diffusifs) au niveau de l'interface milieu libre / milieu poreux.

La procédure de résolution en couplage faible est donc la suivante :

- 1- Résolution des équations de conservation des espèces en milieu libre (Fluent).
- 2- Extractions des pressions partielles interfaciales (Fluent), puis tabulation de ces pressions partielles à l'interface en conditions limites de Dirichlet dans le problème traitant le milieu poreux (Flux-Expert).
- 3- Résolution des équations de conservation des espèces en milieu poreux (Flux-Expert).
- 4- Extraction des flux interfaciaux (Flux-Expert), et tabulation à l'interface en conditions limites de Neumann dans le problème traitant le milieu libre (Fluent).

Et ainsi de suite jusqu'à la convergence de l'ensemble.

Cela étant dit, il est très probable que le calcul puisse être effectué entièrement sous Fluent, en couplage fort. En effet, Fluent est un code relativement souple dans lequel on pourrait coder les équations de diffusion-réaction en milieu poreux.

II.4.2.c) Interfaçage de Fluent et de Flux-Expert

Il s'agit donc d'interfacer les deux codes, de manière à ce qu'ils puissent s'échanger flux d'espèces et pressions partielles à l'interface libre / poreux.

Les procédures d'extraction sont prévues dans les deux codes et ne posent pas de problème particulier. Les valeurs des variables sont extraites sur les nœuds interfaciaux du maillage.

Pour la tabulation des pressions partielles dans Flux-Expert, on utilise les opérateurs de conditions aux limites (tmplim.F) prévus à cet effet. Les nœuds interfaciaux des maillages du milieu libre et du milieu poreux n'étant pas nécessairement superposés, on effectue une interpolation linéaire entre nœuds pour une tabulation précise des valeurs.

Pour la tabulation des flux d'espèces interfaciaux dans Fluent, la procédure est plus délicate. En effet, Fluent ne permet pas d'imposer simultanément plusieurs flux d'espèces en conditions limites. Mais ce problème a pu être contourné en tabulant ces flux par le biais de réactions de surface :

On considère que cette espèce réagit à l'interface suivant une cinétique hétérogène k_i d'ordre 0 :

$$K_i = M_i k_i \quad (2.64)$$

On veut un flux réactionnel K_i tel qu'il soit égale au flux massique total de l'espèce i , soit :

$$K_i = \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} = M_i \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} \quad (2.65)$$

Pour cela, il suffit de prendre :

$$k_i = \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} \quad (2.66)$$

On introduit donc une réaction équivalente pour chaque espèce à l'interface, en tabulant une constante cinétique k_i précédemment définie. Ceci est possible grâce à une subroutine spécifique de Fluent (usrat.F). De plus, la vitesse interfaciale (analogue à la vitesse de Stefan) correspondant à ces flux d'espèces est prise en charge automatiquement par Fluent. Enfin, on effectue des interpolations linéaires sur les nœuds du maillage comme pour les pressions partielles.

II.4.2.d) Sous-relaxation

L'interaction entre le transport réactif en milieu libre et le transport réactif en milieu poreux peut être relativement forte : dans ce cas, de brusques variations sur les valeurs des variables d'échange peuvent se produire au cours des premières itérations et le calcul peut alors diverger. La situation la plus typique que l'on peut observer est le passage des pressions partielles à des valeurs négatives. Le système couplé devient alors physiquement absurde et ne tend plus jamais vers une solution convergée. Il est donc nécessaire d'adoucir les brusques variations qui se produisent lors des premières itérations du couplage faible en effectuant une

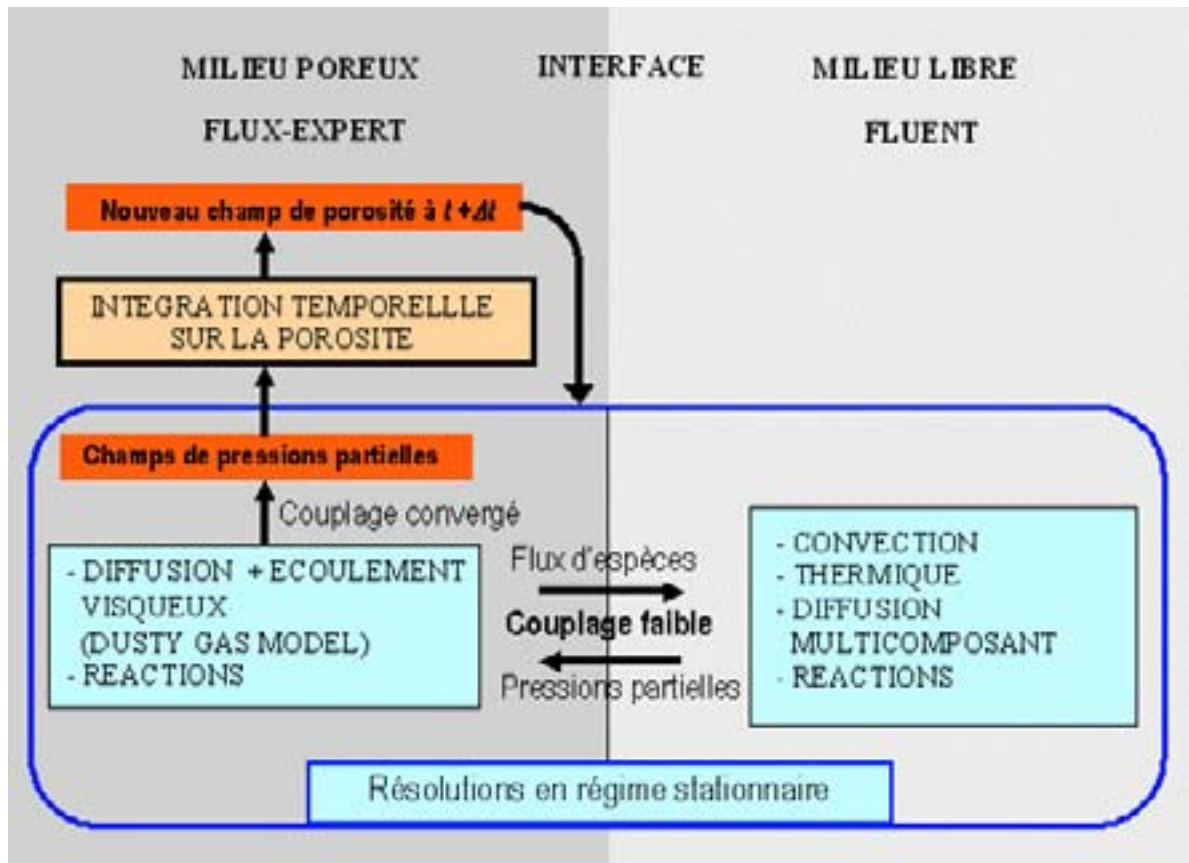


Figure 4 : Schéma global de fonctionnement du code de CVI

sous-relaxation. Ceci signifie qu'une grandeur d'échange ξ calculée par un sous-système à l'itération n ne sera pas transmise telle quelle à l'autre sous-système, mais combinée à sa valeur calculée à l'itération $n-1$:

$$\xi'_n = \alpha \xi_n + (1 - \alpha) \xi_{n-1} \quad (2.67)$$

Le coefficient de pondération α est appelé coefficient de sous-relaxation. Dans les conditions classiques de CVI, la cinétique hétérogène est lente, les flux d'espèces interfaciaux sont donc relativement faibles, et il n'est donc pas utile d'appliquer une forte sous-relaxation.

En pratique, un coefficient de sous-relaxation de 0,5 est appliqué sur les flux d'espèces interfaciaux. Cette valeur convient dans la plupart des cas, hormis pour les faibles débits. En effet, dans ce dernier cas, les espèces produites dans la zone réactives peuvent remonter par rétrodiffusion jusqu'à l'entrée du four. Des conditions limites de Danckwerts [73] sont alors appliquées en entrée de four de manière à conserver les flux massiques initialement imposés (cf. annexe A.2), lesquelles dépendent fortement des champs de concentration des espèces dans le four. Les variations induites par le couplage faible sont en quelque sorte amplifiées à l'entrée du four, et le système peut alors facilement diverger si la sous-relaxation n'est pas

forte. Un coefficient de sous-relaxation de 0,1 est utilisé dans cette situation. La vitesse de convergence des calculs s'en trouve évidemment affectée.

II.4.2.e) Traitement de la diffusion multicomposant

Fluent offre la possibilité de calculer les vrais coefficients de diffusion multicomposant, sans approximation (*cf.* II.2.4.1) [74,75]. Cette solution étant très coûteuse en temps de calcul, on préférera utiliser l'approximation de Curtiss-Hirshfelder (*cf.* II.2.4.3) aussi souvent que possible. L'approximation proposée par Fluent en est fait une variante, où les flux diffusifs sont exprimés dans un repère barycentrique pondéré par les fractions massiques et non les fractions molaires [76]. En théorie, cette approximation est valide uniquement pour les mélanges gazeux stagnants. En pratique, elle peut donner des résultats corrects même pour des mélanges gazeux non stagnants. Pour le savoir, il est recommandé d'effectuer un calcul de transport à l'état initial de densification, avec et sans approximation, et de comparer les champs de pressions partielles obtenus. S'ils sont peu différents, on pourra alors effectuer le calcul complet de densification avec approximation sur les coefficients de diffusion.

La diffusion multicomposant en milieu poreux, résolue par Flux-Expert, est traitée par la méthode de la bifurcation. Cette méthode est une très bonne approximation dans la plupart des cas. Elle est à l'origine utilisée pour traiter la diffusion d'un gaz multicomposant en milieu libre, mais nous avons pu l'adapter au traitement de la diffusion en milieu poreux (*cf.* II.2.3.3), sur la base du "Dusty Gas Model".

Dans l'avenir, il serait souhaitable d'implémenter également la méthode de bifurcation dans Fluent, pour le traitement de la diffusion multicomposant en milieu libre.

II.4.3 Intégration temporelle sur la porosité

II.4.3.a) Variation linéaire des pressions partielles en fonction du temps

Pour effectuer l'intégration temporelle sur la porosité, la méthode la plus simple consiste à choisir un pas de temps suffisamment petit pour que les pressions partielles des espèces conduisant au dépôt puissent être considérées constantes pendant l'intégration. Pourtant, cette méthode génère une petite erreur à chaque intégration, et le cumul des déviations peut devenir significatif sur une densification complète, même si les pas de temps sont réduits. Pour éviter ce désagrément, les pressions partielles ne sont pas considérées constantes pendant l'intégration, mais linéairement dépendantes du temps :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \sigma_v(\varepsilon) \sum_{i=1}^{N_{dep}} \left(V_{mi} k_i \prod_{j=1}^n \left(\frac{P_j(t)}{RT} \right)^{v_{ij}} \right) = \sigma_v(\varepsilon) \sum_{i=1}^{N_{dep}} S_i(P_i) \quad (2.68)$$

Dans cette perspective, un algorithme de type "prédicteur-correcteur" a été implémenté :

- 1- Pour commencer, une intégration temporelle sur la porosité est effectuée avec les pressions partielles constantes :

$$\varepsilon_0(t_{n+1}) = \varepsilon(t_n) + \sum_{i=1}^{N_{dep}} S_i(P_{i_n}) \int_{t=t_n}^{t=t_{n+1}} \sigma_v(\varepsilon(t)) dt \quad (2.69)$$

avec : $t_{n+1} = t_n + \Delta t$

- 2- Le transport réactif est résolu en stationnaire avec le nouveau champ de porosité :

$$P_{i_{n+1}} = P_i(\varepsilon_0(t_{n+1})) \quad (2.70)$$

- 3- Les pressions partielles des espèces réactives en milieu poreux sont extraites en chaque nœud du maillage, et en chaque nœud en sont déduites des lois linéaires pour l'évolution de ces pressions partielles entre l'ancienne et la nouvelle porosité :

$$P_i(t_n + \tau) = P_{i_n} + \tau(P_{i_{n+1}} - P_{i_n}) \quad 0 \leq \tau \leq \Delta t \quad (2.71)$$

- 4- On revient à l'état précédent de porosité, et on recommence l'intégration temporelle en introduisant les lois linéaires de pression partielles :

$$\varepsilon_1(t_{n+1}) = \varepsilon(t_n) + \int_{\tau=0}^{\tau=\Delta t} \sigma_v(\varepsilon(t_n + \tau)) \sum_{i=1}^{N_{dep}} S_i(P_i(t_n + \tau)) d\tau \quad (2.72)$$

- 5- Les étapes 2 à 4 sont répétées jusqu'à la convergence du champs de porosité final.

Une variante de l'étape 1 permet une convergence plus rapide. En effet, à l'intégration n , la dernière étape 4 donne un champ de porosité convergé et des lois linéaires de pressions partielles également convergées. Il est évidemment préférable de reprendre ces mêmes lois linéaires de pressions partielles pour la première étape 1 de l'intégration $n+1$, plutôt que de considérer les pressions partielles constantes.

L'étape 1 devient donc l'étape 1' suivante :

- 1'- On effectue l'intégration temporelle $n+1$ en reprenant les lois linéaires de pressions partielles déterminées à la dernière itération de l'intégration n .

II.4.3.b) Algorithme d'optimisation du pas de temps

Il s'agit maintenant de déterminer les pas de temps d'intégration sur la porosité. On cherche en fait à travailler avec les pas de temps les plus longs possible, de manière à limiter le nombre total d'itérations globales. Pourtant, si les pas de temps sont trop longs, la précision des calculs s'en ressent, et cela en raison de l'écart à la linéarité de l'évolution des pressions partielles en fonction du temps. Il faut donc parvenir à déterminer des pas de temps optimisés par rapport à une précision de calcul souhaitée. Pour cela, un algorithme spécifique a été implémenté.

La comparaison des champs de porosité obtenus aux premières étapes 1' et 4 de l'intégration temporelle n (cf. II.3.3.1) fournit un critère utile pour déterminer le pas de temps de l'intégration temporelles $n+1$. C'est donc ce critère, en substance la valeur maximale de l'écart relatif de porosité, sur lequel s'appuie l'algorithme prédicteur-correcteur. Si le critère obtenu est supérieur à une valeur maximum donnée (par exemple 0,1 %), le pas de temps est divisé par deux pour l'intégration suivante, et si le critère est inférieur à une valeur minimum donnée (par exemple 0,01 %), le pas de temps est multiplié par deux. Ainsi, le pas de temps peut être optimisé à l'intérieur d'un intervalle de précision donné.

II.4.4 Validation

Le codage du transport réactif en milieu poreux sous Flux-Expert a été validé par rapport à des calculs de Sortirchos [29], basés également sur le Dusty-Gas Model.

La fiabilité de Fluent est reconnue, tout du moins pour le traitement du transport réactif en milieu libre. Divers tests de contrôle ont tout de même été effectués, notamment dans le cas où les conditions de Danckwerts sont actives à l'entrée du four, et ont donné satisfaction.

Enfin, la validité du couplage milieu libre / milieu poreux a pu être établie en effectuant des bilans massiques et molaire sur les espèces gazeuses.

II.5 Conclusion

La bibliographie sur la modélisation du procédé de CVI a clairement sous-ligné l'intérêt et le besoin d'un outil de modélisation global rigoureux et exhaustif. A cette fin, une approche 2D-axisymétrique a été développée et validée numériquement. Comme nous l'avons signalé, l'optimisation de cet outil est encore perfectible, afin de gagner en vitesse de calcul. Il n'en demeure pas moins tout à fait opérationnel, souple et robuste. Ceci, le chapitre suivant viendra l'illustrer à travers une étude de CVI du SiC à partir du précurseur MTS .

BIBLIOGRAPHIE II

- [1] S. Whitaker, *Chemical reactor analysis : concept and design*, Gordon Breach, New York, S. Whitaker and A. E. Cassano ed. (1986)
- [2] A. Ern, V. Giovangigli et M.D. Smooke, "Numerical study of a three dimensional chemistry vapor deposition reactor with detailed chemistry", *Journal of Computational Physics*, **126**, 21 (1996)
- [3] E.W. Thiele, "Relation between catalytic activity and size of particle", *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939)
- [4] E.E. Petersen, "Reaction of porous solids", *AIChE J.*, **3**, 443 (1957)
- [5] S. Middleman, "The interaction of chemical kinetic and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration", *J. Mater. Res.*, **4**, 1515 (1989)
- [6] N.H. Tai et T.W. Chou, "Theoretical analyses of chemical vapor infiltration in ceramic/ceramic composites", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **120**, 185 (1988)
- [7] N.H. Tai et T.W. Chou, "Analytical modeling of chemical vapor infiltration of ceramic composites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **720**, 414 (1989)
- [8] E. Fitzer, W. Fritz, G. Schoch, "Modelling of the chemical vapour impregnation of porous (carbon) substrates with SiC", *High Temperatures – High Pressures*, **2**, 343 (1992)
- [9] F. Langlais, R. Fédou, C. Prébendé, R. Naslain, communication personnelle, LCTS (1989)
- [10] R. Fédou, "Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme et isobare, Etude de l'infiltration d'un pore rectiligne par diverses céramiques" ,Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1, n° 792 (1992)
- [11] R. Fédou, F. Langlais et R. Naslain, "A model for the isothermal isobaric CVI in a straight cylindrical pore. Application to the CVI of SiC ", *J. of Mater. Synth. and Proc.*, **1**, 43 (1993)

- [12] R. Fédou, F. Langlais et R. Naslain, “A model for the isothermal isobaric CVI in a straight cylindrical pore. Application to the CVI of SiC”, *J. of Mater. Synth. and Proc.*, **1**, 61 (1993)
- [13] G. Schoch, W. Fritz et E. Fitzer, “Ceramic/ceramic composite materials. Modelling of CVI process”, Tech. Rep. EURAM contract MAIE/0018/C (1991)
- [14] S.B. Desu et C. Tsai, “Contribution of gas-phase reactions to the deposition of SiC by forced-flow CVI process”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **250**, 227 (1992)
- [15] M. Grujicic, “An analysis of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration of TiB₂”, *Calphad. J.*, **18**, 81 (1994)
- [16] J.P. Dekker, R. Moene et J. Schoonan, “The influence of surface kinetics in modelling chemical vapour infiltration”, *J. of Mater. Sci.*, **31**, 3021 (1996)
- [17] H.C. Chang, T.F. Morse et B.W. Sheldon, “Minimizing infiltration times during isothermal chemical vapor infiltration with methyltrichlorosilane”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1805 (1997)
- [18] M. Gupte et J.A. Tsamopoulos, “Densification of porous materials by chemical vapor infiltration”, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 555 (1989)
- [19] T.L. Starr et N. Hablutzel, “Measurement of Gas Transport through Fiber Preforms and Densified Composites for Chemical Vapor Infiltration”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1298 (1998)
- [20] M.A. Dourges, O. Coindreau, N. Reuge, G. Vignoles et R. Pailler, “Caractérisation de solides poreux complexes : Etudes des propriétés de transport de gaz”, *5^{èmes} Journées d'études sur les Milieux Poreux*, IUSTI, Marseille (2001)
- [21] J.Y. Ofori et S.V. Sotirchos, “Structural model effects on the predictions of CVI models”, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 962 (1996)
- [22] M.M. Tomadakis et S.V. Sotirchos, “Effect of fiber orientation and overlapping on Knudsen , transition, and ordinary regime diffusion in fibrous substrates”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **250** (1992)

- [23] S.V. Sotirchos et M.M. Tomadakis, "Modeling transport, reaction and pore structure evolution during densification of cellular or fibrous structure", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **168**, 73 (1990)
- [24] T.L. Starr, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **73**, 2274 (1990)
- [25] R.R. Melkote et K. F. Jensen, "A model for CVI of fibrous substrates", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **168**, 67 (1990)
- [26] G.L. Vignoles, "Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside Complex Porous Media", *J. Phys. IV, C5*, **5** (1995)
- [27] O. Coindreau, G. Vignoles, "Etude 3D de composites C/C par microtomographie X synchrotron", *La revue de métallurgie (hors série) : Journées d'Automne de la SF2M - 5^{ème} symp. : caractérisation des matériaux par microtomographie aux rayons X* (2001)
- [28] J. Kim, P.K. Liaw, D.J. McGuire et D.K. Hsu, "Nondestructive evaluation of nicalon/SiC composites by ultrasonics and X-ray computed tomography", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18** (4), 287 (1997)
- [29] J.Y. Ofori et S.V. Sotirchos, "Multicomponent mass transport in Chemical Vapor Infiltration", *J. Am. Chem. Soc.* **35**, 1275 (1996)
- [30] S.V. Sotirchos, "Dynamic modeling of chemical vapor infiltration", *AIChE J.*, **37**, 1365 (1991)
- [31] J.Y. Ofori et S.V. Sotirchos, "Optimal pressures and temperatures for isobaric isothermal CVI", *AIChE J.*, **42**, 2828 (1996)
- [32] J.Y. Ofori et S.V. Sotircos, "Multidimensional Modeling of Chemical Vapor Infiltration: Application to Isobaric CVI", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 357 (1997)
- [33] G.Y. Chung and B.J. Mc Coy et J.M. Smith, "CVI : Modelling solid matrix deposition for ceramic composites reinforced with layered woven fabrics", *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 311 (1992)

- [34] X. Hou, H. Li, Y. Chen et K. Li, “Modeling of chemical vapor infiltration process for fabrication of carbon-carbon composites by finite difference methods”, *Carbon*, **37**, 669 (1999)
- [35] M.K. King, “Modeling study of effects of temperature profiling on CVI processing of woven graphite preforms with dimethyldichlorosilane”, *J. Mater. Res.*, **9**, 2174 (1994)
- [36] D.J. Skamser, H.M. Jennings et D.L. Johnson, “Model of chemical vapor infiltration using temperature gradients”, *J. Mater. Res.*, **12**, 724 (1997)
- [37] J.I. Morell, D.J. Economou et N.R. Amundson, “A mathematical model for CVI with microwave heating and external cooling”, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 328 (1992)
- [38] V. Midha et D.J. Economou, “A two-dimensional model of chemical vapor infiltration with radio frequency heating”, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4062 (1997)
- [39] D. et J.W. Evans, “A mathematical model for CVI with microwave heating and external cooling”, *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 1924 (1993)
- [40] D. Gupta et J. W. Evans, “A mathematical model for CVI with microwave heating and external cooling”, *J. Mater. Res.*, **6**, 810 (1991)
- [41] D. Leutard, G. Vignoles, F. Lamouroux et B. Bernard, “Monitoring density and temperature in C/C composites processing by CVI with induction heating”, à paraître dans *J. Mater. Synth. and Proc.* (2002)
- [42] T. Tago, M. Kawase, Y. Ikuta, K. Hashimoto, “Numerical simulation of the thermal-gradient chemical vapor infiltration process for production of fiber-reinforced ceramic composite”, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2161 (2001)
- [43] M. Sasaki, “Gas flow simulation of isothermal chemical vapor infiltration”, *J. of Mat. Synth. and Proc.*, **2**, 133 (1994)
- [44] V.G. Minkina, “Chemical vapor deposition in a porous body”, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **31**, 281 (1997)

- [45] P. McAllister et E. E. Wolf, "Simulation of a multiple substrats reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites", *AIChE J.*, **39**, 1196 (1993)
- [46] T.L. Starr, "Model for CVI of Short Fiber Preforms", *Ceram. Eng. Sci., Proc.*, **8**, 951 (1987)
- [47] T.L. Starr, "Modeling of Forced Flow/Thermal gradient CVI", in *Proceedings of International Conference on Whisker and Fiber-Toughened Ceramics*, éd. par R.A. Bradley *et al.*, ASM International, Metal Park, OH (1988)
- [48] S. Vaidyaraman, W.J. Lackey, P.K. Agraval et T.L. Starr, "1-D model for forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon/carbon composites", *Carbon*, **34**, 1123 (1996)
- [49] N-H. Tai et T-W. Chou, "Modeling of an improved Chemical Vapor Infiltration Process for Ceramic composites Fabrication", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1489 (1990)
- [50] J.Y. Ofori et S.V. Sotirchos, "Investigation of the Potential of Forced-Flow Chemical Vapor Infiltration", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 274 (1997)
- [51] M. Jones et T.L. Starr, "Enhancements to the Georgia Technology Institute CVI process model for ceramic matrix composites", *Ceramic Engineering and Sciences Proceedings*, p. 829 (1995)
- [52] S.V. Sotirchos, *AIChE J.*, **37**, 1365 (1991)
- [53] S.V. Sotirchos, in *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, ed. by R. Naslain, J. Lamon, and D. Doumeingts (6th European Conference on composite Materials, Bordeaux, Bordeaux, France, 1993)
- [54] J.Y. Ofori et S.V. Sotirchos, "Dynamic convection-driven thermal gradient chemical vapor infiltration", *J. Mater. Res.*, **11**, 2541 (1996)
- [55] S. Bertrand, R. El Hadi, J.F. Lavaux, R. Pailler et G. Vignoles, "The thermal gradient-pulse flow CVI process : a new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **81**, 1682 (1998)

- [56] R. C. Reid and J. M. Prausnitz and B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill Book Company, New York, 4^{ème} edition (1987)
- [57] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird, *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley & Sons, New York, 2^{ème} edition (1964)
- [58] R. Taylor et R. Krishna, *Multicomponent mass transfer*, John Wiley & Sons, New York (1993)
- [59] C.F. Curtiss et J.O. Hirschfelder, "Transport properties of multicomponent gas mixtures", *J. Chem. Phys.*, **17**, 550 (1949)
- [60] T.P. Coffee et J.M. Heimerl, "Transport Algorithms for Premixed, Laminar Steady-state Flames.", *Comb. and Flame*, **43**, 273 (1981)
- [61] R.J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Warnatz, M.E. Coltrin et J.A. Miller, "A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Multicomponent Transport Properties", *SANDIA National Laboratories Report*, SAND86-8246 (1986)
- [62] E.P. Bartlett, R.M. Kendall et R. Rindal, *An analysis of the coupled chemically reacting boundary layer and charring ablator - Part IV : a unified approximation for mixture transport properties for multicomponent boundary layer applications*, Technical Report CR 1063, NASA (1968)
- [63] C. Descamps, "Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n° 2166 (1999)
- [64] C. Desmeuszes et G. Duffa, "Termes de diffusion dans les écoulements hors équilibre chimique", 30^{ème} Colloque d'Aérodynamique Appliquée, Nantes (1993)
- [65] C. N. Satterfield, *Mass transfer in heterogenous catalysis*, Technical Report MA-41, MIT Press, Cambridge (1970)
- [66] E.A. Mason and A. P. Malinauskas, *Gas transport in porous media : the Dusty-Gas model*, Chemical engineering monographs, Elsevier, Amsterdam (1983)

- [67] P. J.A.M. Kerkhof, "A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes : the binary friction model", *Chem. Eng. J.*, **64**, 319 (1996)
- [68] P. J.A.M. Kerkhof, "New Light on Some Old Problems: Revisiting the Stefan Tube, Graham's Law, and the Bosanquet Equation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 915 (1997)
- [69] P. J.A.M. Kerkhof, "New developments in membrane transport phenomena", *Latin American Applied Research*, **28**, 15 (1998)
- [70] C. Descamps et G.L. Vignoles, "Extension of the bifurcation method for diffusion coefficients to porous medium transport", *C. R. Acad. Sci. Série Iib*, **328**, 465 (2000)
- [71] V. Giovangigli, "Mass conservation and singular multicomponent diffusion algorithms", UA 756 du CNRS, Rapport n° 208 (1990)
- [72] S.V. Patankar et D.B. Spalding, "A calculation procedure for heat, mass and momentum transfer in three-dimensionam parabolic flows", *Int. J. Heat Mass Transfer*, **15**, 1787 (1972)
- [73] P.V. Danckwerts, "Continuous flow systems. Distribution of residence times", *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 3857 (1953)
- [74] Documentation de Fluent v4.5, "Modeling Species Transport and Finite Rate Chemistry", Chap. 7.1, Fluent Inc. (1997)
- [75] Documentation de Fluent v4.5, "Defining Mass Diffusion Coefficients", Chap. 15.6, Fluent Inc. (1997)
- [76] A.L. Hines, R.N. Maddox, *Mass Transfer – Fundamentals and Applications*, éd. par P T R Prentice-Hall, Inc., A Simon & Schuster Company, Englewood Cliffs, New Jersey (1985)

III EFFET DE LA VARIATION DE PARAMETRES OPERATOIRES SUR UNE DENSIFICATION – APPLICATION A L’I-CVI DU SiC

Ce chapitre est destiné à analyser l’effet de la variation de paramètres opératoires, notamment ceux qui sont liés au milieu libre, sur une densification par I-CVI. Dans ce but, une modélisation globale d’I-CVI du SiC a été réalisée à l’aide du code présenté dans la partie précédente. On étudie en particulier l’effet de la variation du débit et du diamètre de four sur la durée et la qualité de la densification. En préliminaire à cette étude, nous effectuons une étude adimensionnelle à l’aide de calculs 1D, particulièrement intéressante pour mettre en lumière les effets de variation de paramètres qui seront développés ensuite.

III.1 Etude adimensionnelle de la densification d’une préforme

On considère une préforme placée sur l’axe d’un four de géométrie simple (figure 1). L’évolution de la phase gazeuse dans le réacteur de CVI peut être estimée par un calcul 1D à condition de prendre en compte les hypothèses suivantes :

- l’espèce réactive est fortement diluée dans un gaz porteur.
- la cinétique est réductible à une réaction hétérogène d’ordre 1.
- le four est isotherme.
- la préforme est isotrope dans les directions transverses
- le transport transverse (ou radial) est négligeable en milieu libre.
- le transport axial est négligeable en milieu poreux

III.1.1 Expression du flux diffusif interfacial pour une géométrie catésienne

Si on se place dans une géométrie cartésienne, l’équation de conservation de l’espèce réactive en milieu poreux s’écrit :

$$\begin{cases} -D^{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\sigma_v k^{het} c \\ c(x = L_p) = c_s, \quad \frac{\partial c}{\partial x}(x = 0) = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

où D^{eff} est le coefficient de diffusion de l’espèce réactive dans le milieu poreux, k^{het} la constante cinétique de la réaction hétérogène de dépôt, L_p la demi-largeur du milieu poreux et c_s la concentration à la surface du milieu poreux.

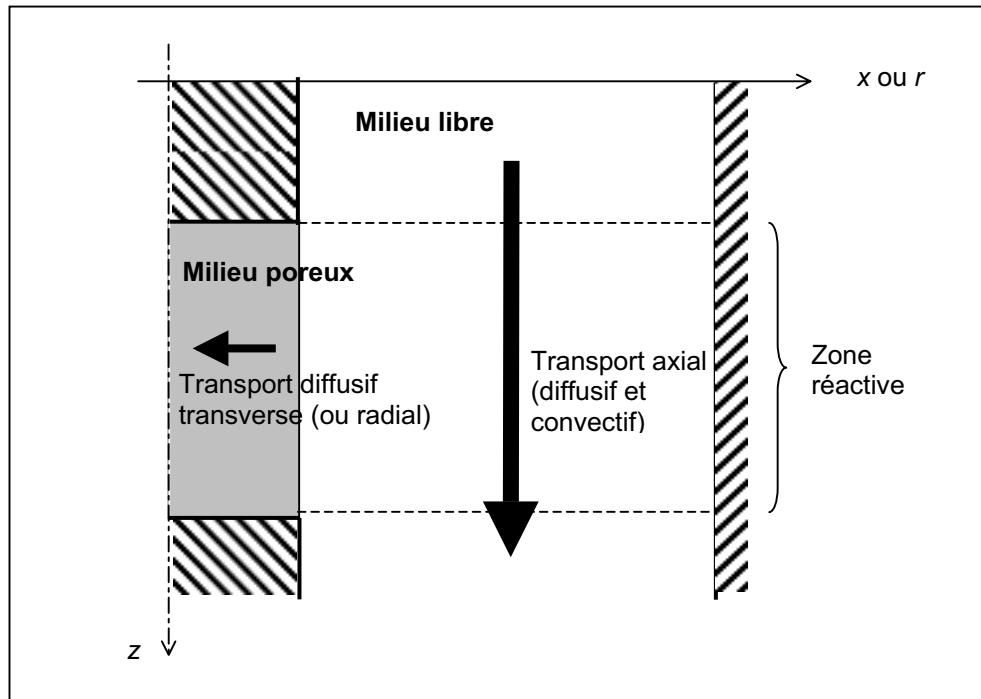


Figure 1 : Géométrie du four et de la préforme.

On montre alors que la concentration d'espèce réactive prend la forme d'une chaînette (cf. (2.1)), et que l'expression de son flux en bord de milieu poreux est la suivante :

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = \frac{D^{eff}}{L_p} \phi \tanh(\phi) c_s \quad (3.2)$$

où ϕ est le module de Thiele :

$$\phi = \sqrt{\frac{\sigma_v k^{het} L_p^2}{D^{eff}}} \quad (3.3)$$

III.1.2 Expression du flux diffusif interfacial pour une géométrie cylindrique

On considère maintenant un milieu poreux cylindrique placé au centre d'un four tubulaire. L'équation de conservation de l'espèce réactive en milieu poreux s'écrit :

$$-D^{eff} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) = -\sigma_v k^{het} c \quad (3.4)$$

Il n'existe pas de solution à cette équation aussi simple que dans le cas de la géométrie cartésienne. Elle possède bien une solution analytique basée sur les fonctions de Bessel [1], mais peu pratique et peu adaptée aux développements qui vont suivre. Cependant, nous sommes parvenu à déterminer une transformation de la géométrie cylindrique en géométrie cartésienne de telle manière que le flux interfacial soit quasiment conservé (figure 2) :

- 1 – La section des milieux libre et poreux doit être conservée quelle que soit la géométrie (cylindrique ou cartésienne) :

$$L_l l = \frac{\pi(R_l^2 - R_p^2)}{2} \quad \text{et} \quad L_p l = \frac{\pi R_p^2}{2}$$

- 2 – Les surfaces interfaciales doivent être égales : $S_{int} = lH_p = \pi R_p H_p$

De ces trois relations, on déduit que :

$$\begin{cases} L_p = \frac{R_p}{2} \\ L_l = \frac{R_l^2 - R_p^2}{2R_p} \end{cases} \quad (3.5)$$

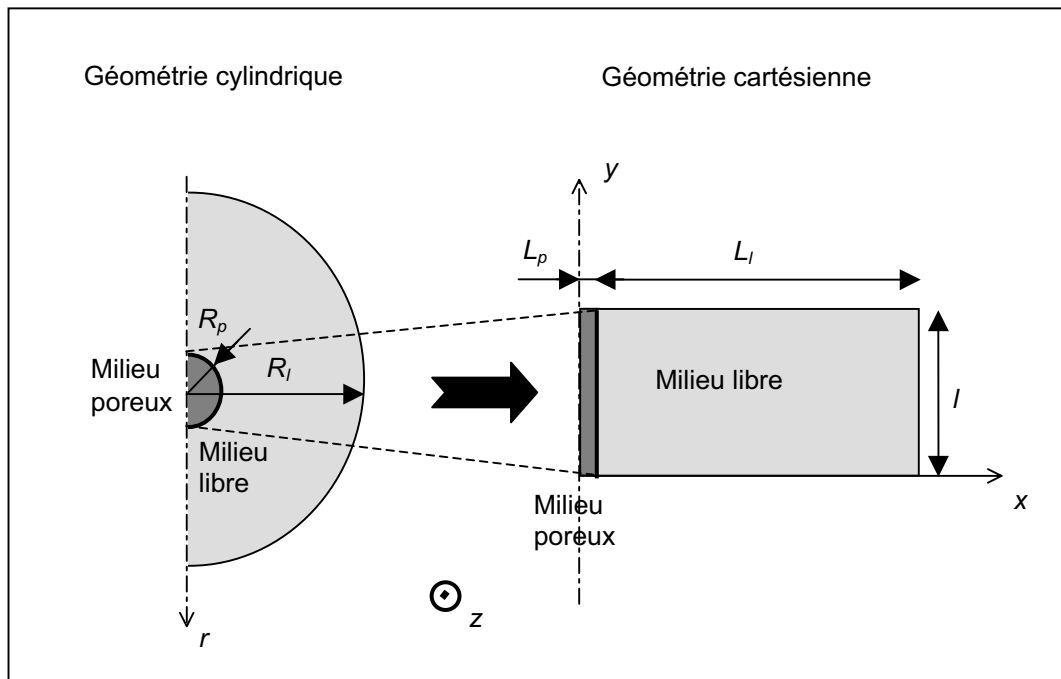


Figure 2 : Transformation d'une géométrie cylindrique en géométrie cartésienne

Ainsi, il est possible d'expliciter le flux diffusif interfacial pour une géométrie cylindrique en reprenant l'expression (3.2) :

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = \frac{D^{eff}}{R_p} \phi_{axi} \tanh\left(\frac{\phi_{axi}}{2}\right) c_s \quad (3.6)$$

avec un module de Thiele transformé ayant l'expression suivante :

$$\phi_{axi} = \sqrt{\frac{\sigma_v k R_p^2}{D^{eff}}} \quad (3.7)$$

III.1.3 Traitement du milieu libre

Les flux interfaciaux dont les expressions viennent d'être déterminées peuvent être interprétées comme des flux réactifs équivalents générés par une réaction de surface dont la constante cinétique serait :

$$k^{het*} = \frac{D^{eff}}{L_p} \phi \tanh(\phi) \quad (3.8)$$

Ensuite, cette constante cinétique hétérogène peut être convertie en une constante cinétique pseudo-homogène, en la pondérant par le rapport de la surface interfaciale sur le volume du milieu libre :

$$k^{hom} = k^{het*} \frac{S_{int}}{V_l} \quad (3.9)$$

Ainsi, l'évolution de la concentration de réactif en milieu libre peut être décrit par l'équation suivante :

$$v \frac{\partial c}{\partial z} - D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = -\delta k^{hom} c \quad (3.10)$$

avec : $\delta=1$ pour les coordonnées de z où se trouve la préforme (la zone réactive), et $\delta=0$ ailleurs.

On veut maintenant adimensionnaliser cette équation. Pour cela, on pose :

$$\begin{cases} c^* = \frac{c}{c_0} \\ z^* = \frac{z}{H_p} \end{cases} \quad (3.11)$$

où c_0 est la concentration en réactif à l'entrée du four, suffisamment en amont de la zone réactive pour que la rétrodiffusion n'y soit plus présente. Et on introduit les deux nombres adimensionnels suivants :

$$\begin{cases} P_1 = \frac{vH_p}{D} \\ P_2 = \frac{Q}{k^{het*} S_{int}} = \frac{v}{k^{hom} H_p} \end{cases} \quad (3.12)$$

P_1 est un nombre de Péclet et P_2 l'inverse d'un nombre de Damköhler.

Sous une forme adimensionnelle, l'équation (3.9) devient alors :

$$\frac{\partial c^*}{\partial z^*} - \frac{1}{P_1} \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^{*2}} = -\frac{\delta}{P_2} c^* \quad (3.13)$$

Il apparaît que la solution de cette équation différentielle dépend des nombres P_1 et P_2 , et des conditions aux limites. Ces dernières sont imposées de la manière suivante :

- une concentration relative c_0^* égale à 1 par définition est imposée à l'entrée du four,
- des conditions limites de Neumann (*ie.* gradient de concentration nul) sont imposées sur les parois, en bords de préforme non exposés au flux gazeux, et sur l'axe de symétrie.

Les entrée et sortie de four doivent être définies suffisamment loin de la zone réactionnelle pour que le gradient de concentration y soit nul.

Les conditions aux limites étant fixées, la solution de l'équation (3.12) ne dépend plus que des nombres P_1 et P_2 . Ne possédant pas de solution analytique, l'équation doit donc être résolue numériquement.

Le problème a donc été implémenté en 1D sous le logiciel éléments finis FlexPDE. Un profil de concentration obtenue avec des nombres adimensionnels P_1 et P_2 tous deux égaux à 1 est présenté à la figure 3. On peut y distinguer quatres zones :

- une zone amont où \bar{c}^* est constante (1)
- une zone amont où \bar{c}^* amorce sa décroissance (rétrodiffusion du gaz porteur) (2)
- la zone réactive où la décroissance de \bar{c}^* est importante (3)
- une zone aval où \bar{c}^* redevient constante (4)

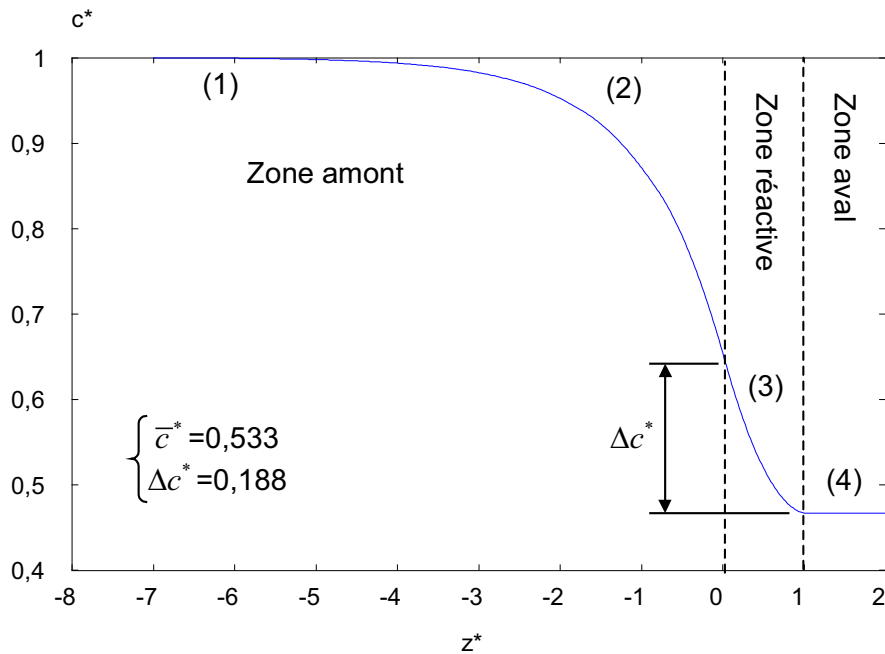


Figure 3 : Profil axial de concentration relative en milieu libre pour $P_1=P_2=1$

On remarque que c^* redevient constante dès le début de la zone aval, et ce, quels que soient les valeurs de P_1 et P_2 . Il est donc en fait inutile de prolonger la zone de calcul en aval de la zone réactive.

Le nombre P_1 est formulé en terme de grandeurs indépendantes du type de géométrie (cartésienne ou cylindrique). Ce n'est pas le cas pour P_2 . Ce nombre peut-être formulé en fonction des grandeurs issues de la géométrie cartésienne :

$$P_2 = \frac{v}{D^{eff} \phi \tanh(\phi)} \left(\frac{L_l L_p}{H_p} \right) \quad (3.14)$$

ou bien en fonction des grandeurs issues de la géométrie cylindrique correspondante, en respect des relations (3.5) et (3.7) :

$$P_2 = \frac{v}{D^{eff} \phi_{axi} \tanh\left(\frac{\phi_{axi}}{2}\right)} \left(\frac{R_l^2 - R_p^2}{H_p} \right) \quad (3.15)$$

III.1.4 Concentration du réactif en fonction des nombres adimensionnels P_1 et P_2

Deux grandeurs particulièrement intéressantes peuvent être extraites de ces profils de concentration relative :

- la concentration relative moyenne en zone réactive \bar{c}^*
- la variation de concentration relative Δc^* entre l'entrée et la sortie de la zone réactive.

Dans de nombreuses modélisations de la CVI, la concentration du gaz réactif en bord de préforme est supposée constante et égale à la concentration du gaz réactif en entrée de four, autrement dit on suppose que $\bar{c}^* = 1$ et $\Delta c^* = 0$. Grâce à notre étude adimensionnelle, on va montrer que, selon les valeurs de P_1 et P_2 , \bar{c}^* et Δc^* peuvent prendre des valeurs bien différentes, alors même qu'aucune réaction homogène n'ait été considérée en milieu libre.

Pour faire le lien avec les paramètres opératoires liés au milieu libre, il convient de préciser la signification physico-chimique des nombres adimensionnels P_1 et P_2 . Considérons que l'on travail avec un gaz réactif et une préforme donnés. Alors le paramètre P_1 est directement proportionnel à la vitesse moyenne du gaz dans la zone réactive, et le paramètre P_2 est égale au débit du gaz réactif à l'entrée du four sur le débit du gaz réactif consommé dans la zone réactive.

Pour un débit de gaz réactif donné, on en déduit donc que :

- P_1 est inversement proportionnel au carré du diamètre du four (puisque à débit constant, la vitesse moyenne du gaz est inversement proportionnel au carré du diamètre du four),
- P_2 est inversement proportionnel à la cinétique de consommation du gaz réactif.

Il sera pertinent d'analyser les commentaires qui vont suivre en regard de ces considérations. Les valeurs des deux grandeurs \bar{c}^* et Δc^* en fonction des nombres P_1 et P_2 sont présentées sur les figures 4 et 5.

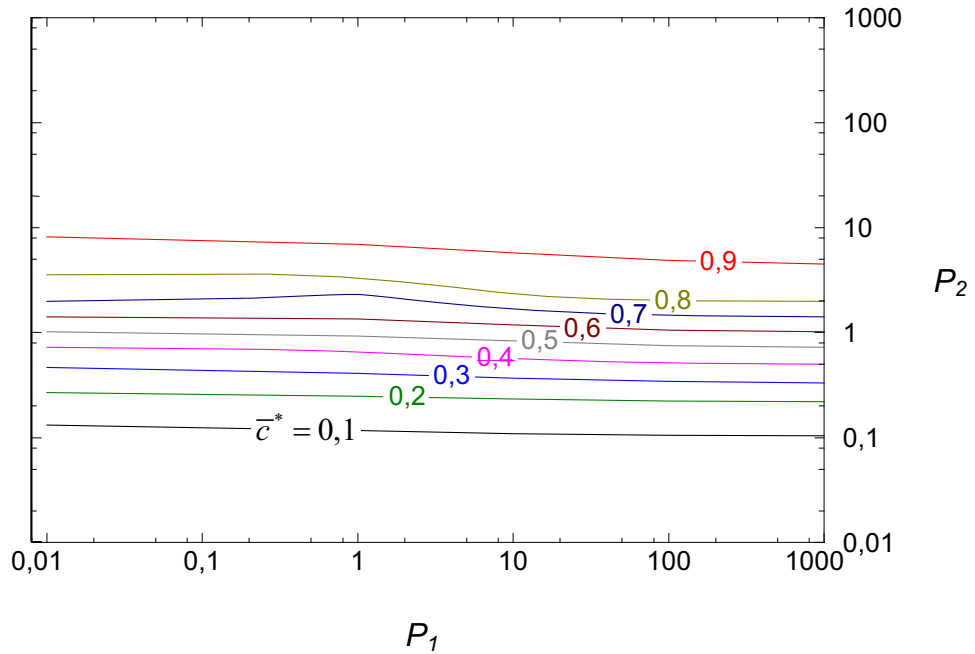


Figure 4 : Concentration relative moyenne dans la zone réactive en fonction de P_1 et P_2

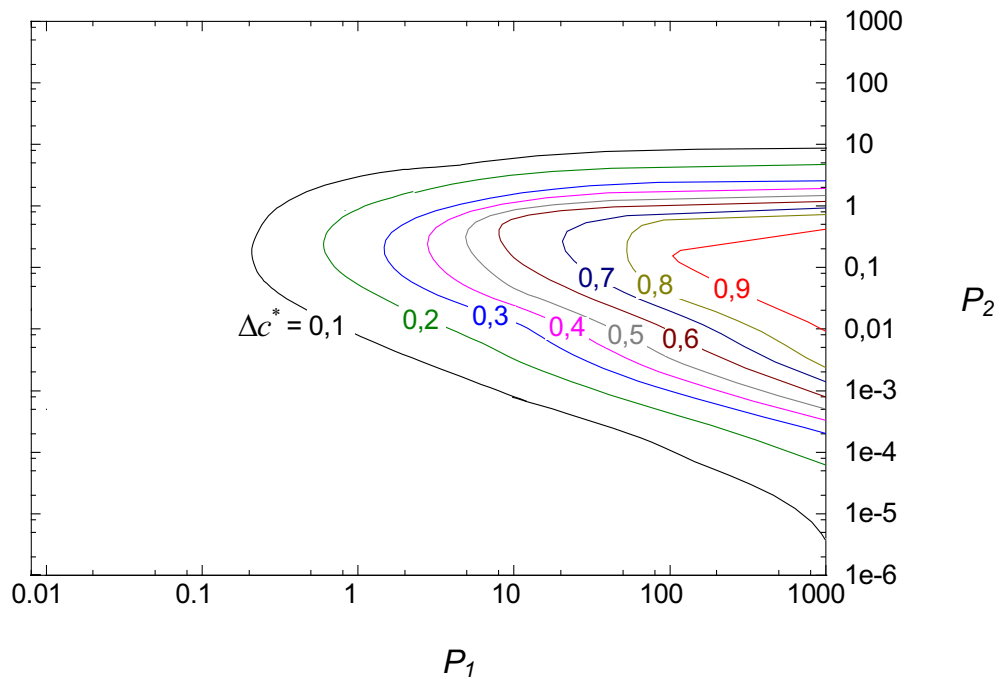


Figure 5 : Variation de concentration relative dans la zone réactive en fonction de P_1 et P_2

On remarque que \bar{c}^* varie surtout en fonction de P_2 et très peu en fonction de P_1 . Quand P_2 varie de 0,1 à 10, \bar{c}^* augmente en passant de 10% à 90%. Quand P_1 augmente, \bar{c}^* diminue généralement, mais très légèrement.

Le comportement de la grandeur Δc^* est plus complexe. Elle augmente quand P_1 augmente, elle augmente également quand P_2 augmente avec $P_2 < 0,1$, mais diminue quand P_2

augmente avec $P_2 > 0,1$. Autrement dit, à P_1 constant, Δc^* passe par un maximum lorsque P_2 est égale environ à 0,1. Sur cette crête où P_2 est égale à 0,1, Δc^* passe de 10% à 90% lorsque P_1 varie de 0,1 à 100.

Notons que ces résultats ne sont valables que dans le cas d'une préforme isotrope, au moins dans les directions transverses, donc en début de densification. Au cours de la densification, des gradients de porosité vont apparaître entre l'axe et le bord de la préforme, brisant ainsi l'isotropie, et donc la validité de l'expression (3.2) du flux diffusif interfacial. Une autre cause de la brisure de l'isotropie est liée au gradient de concentration initial le long de la préforme (qui peut être important) : sa partie amont va se densifier plus rapidement que sa partie aval. Soit dit en passant, on se doute bien que cet effet sera plus ou moins compensé en fin de densification. Dans la partie suivante, des calculs complets de densification viendront illustrer ce phénomène.

Enfin, on peut transposer directement ces résultats au cas d'un dépôt CVD, sur un pion cylindrique par exemple. La constante cinétique k^{het*} que l'on a définie en (3.8) prend dans ce cas une vraie réalité physique. Et les restrictions que l'on vient d'évoquer pour la CVI, liées à l'évolution structurale de la préforme, n'ont évidemment plus cours.

III.2 Etude type d'I-CVI du SiC avec variation de paramètres opératoires

L'étude qui suit a deux objectifs : il s'agit d'une part de démontrer les capacités du code à modéliser le procédé d' I-CVI dans sa globalité, du début à la fin (jusqu'à la percolation du milieu poreux), dans différentes conditions plus ou moins contraignantes ; et d'autre part, d'analyser l'influence de paramètres liés au milieu libre sur l'infiltration en milieu poreux et sur son évolution temporelle.

Le cas d'étude consiste à densifier par du *SiC* une préforme cylindrique placée dans la zone chaude isotherme d'un réacteur tubulaire, à partir du précurseur méthyltrichlorosilane (*MTS*). La densification est effectuée dans différentes conditions de débit et de diamètre de réacteur, paramètres dont l'influence a été très peu étudiée dans la littérature –et à plus forte raison à un niveau quantitatif– faute de modélisation globale rigoureuse (on se référera tout de même avec intérêt à [2, 3, 4]).

III.2.1 Définition du problème

La CVI du *SiC* à partir du précurseur *MTS* met en jeu une chimie relativement complexe [5,6,7]. Or, le choix d'un modèle chimique réaliste peut être déterminant quant à la validité de la modélisation. Mais en choisissant un modèle chimique très simplifié, nous parviendrons plus aisément à mettre en évidence les effets de la variation des paramètres débit et diamètre de réacteur, sans qu'ils soient masqués par des effets purement chimiques. Ainsi, une cinétique comprenant une unique réaction hétérogène, issu des travaux de Schoch [8,9], a été retenue :



Comme de nombreuses réactions de dépôt, elle consomme de la masse mais produit davantage de moles qu'elle en consomme. C'est une caractéristique remarquable dont un des effets en CVI est de créer une surpression au centre de la préforme. La cinétique associée à cette réaction est la suivante :

$$k_{MTS} (m.s^{-1}) = 3.89.10^9 \exp(-296\,000 / RT) \quad (3.17)$$

Cette cinétique, qui suppose que le dépôt du *SiC* est directement issu de la décomposition hétérogène du *MTS*, est valide uniquement dans des plages relativement réduites de conditions opératoires.

On considère trois espèces chimiques : *MTS*, *HCl*, et *H₂*. Le dihydrogène est une espèce supposée neutre chimiquement et utilisée en tant que diluant.

Les géométries et les conditions aux limites choisies sont résumées à la figure 6. On considère deux diamètres de four : 20 mm et 80 mm, pour une hauteur de 320 mm. La préforme est un cylindre de 4 mm de diamètre d'une hauteur de 40 mm. Le four tubulaire est censé être chauffé par un système externe composé d'un inducteur et d'un suscepteur, ce qui a pour effet de créer une zone chaude quasi isotherme autour de la préforme. En fait, un profil de température est fixé sur les parois du four, de l'entrée à 300 K jusqu'à la zone chaude à 1173 K. La température de la préforme est également maintenue à 1173 K. La pression totale du gaz en milieu libre est fixée à 10 kPa, et le mélange injecté à l'entrée est composé de 9% de *MTS* et de 91% de H_2 , ce qui donne un rapport de dilution $\alpha = P_{H_2}/P_{MTS} = 10,1$. Mais attention, bien que le rapport x_{MTS}/x_{H_2} soit égal à 0,1, le *MTS* ne peut être considéré comme hautement dilué car le rapport $\omega_{MTS}/\omega_{H_2}$ est bien plus élevé : il est égal à 7,4.

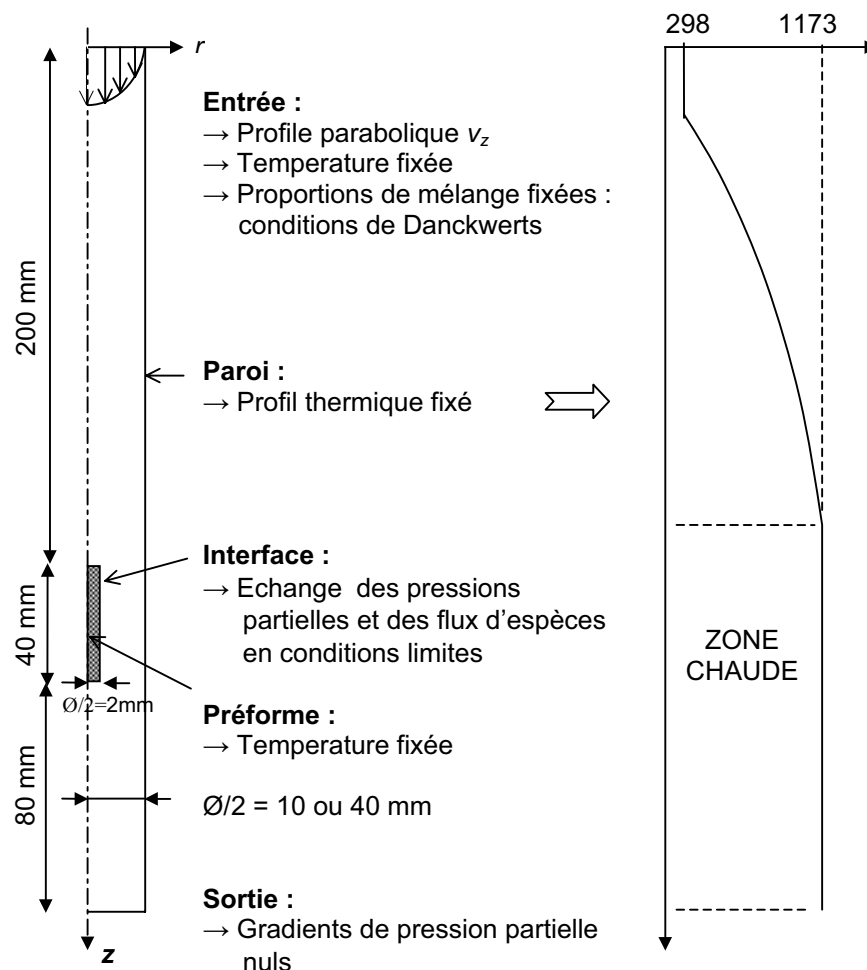


Figure 6 : Géométries et conditions aux limites pour les calculs 2D-axisymétriques

Pour ce qui est des paramètres structuraux de la préforme, ont été retenues des lois relativement simples issues des travaux de Sotirchos sur des distributions aléatoires de capillaires s'interpénétrant [10].

Ainsi, la loi d'évolution de la surface volumique (en fonction de la porosité) s'écrit :

$$\sigma_v = \frac{2}{r_0} \sqrt{-\ln(1-\varepsilon_0)}(1-\varepsilon) \sqrt{-\ln(1-\varepsilon)} \quad (3.18)$$

La porosité initiale du milieu poreux ε_0 est égale à 0,8 , et la surface volumique est donc de 91900 m^{-1} , ce qui conduit à un module de Thiele de 0,19 et un nombre de Knudsen de 0,27. Cette situation est intéressante dans le sens où les deux types de diffusion et la réaction sont en compétition. Une porosité de percolation ε_p égale à 0,03 est considérée. Dans un souci de simplification, la loi suivante a été choisie pour toutes les tortuosités :

$$\eta = \eta_K = \eta_b = \eta_v = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_p}{\varepsilon - \varepsilon_p} \right)^{0.95} \quad (3.19)$$

Les lois (3.18) et (3.19) sont représentées à la figure 7. Toutes les autres propriétés de transport sont calculées à partir de modèles classiques donnés dans la littérature. Les coefficients requis pour le calcul de ces propriétés sont donnés en annexe B.

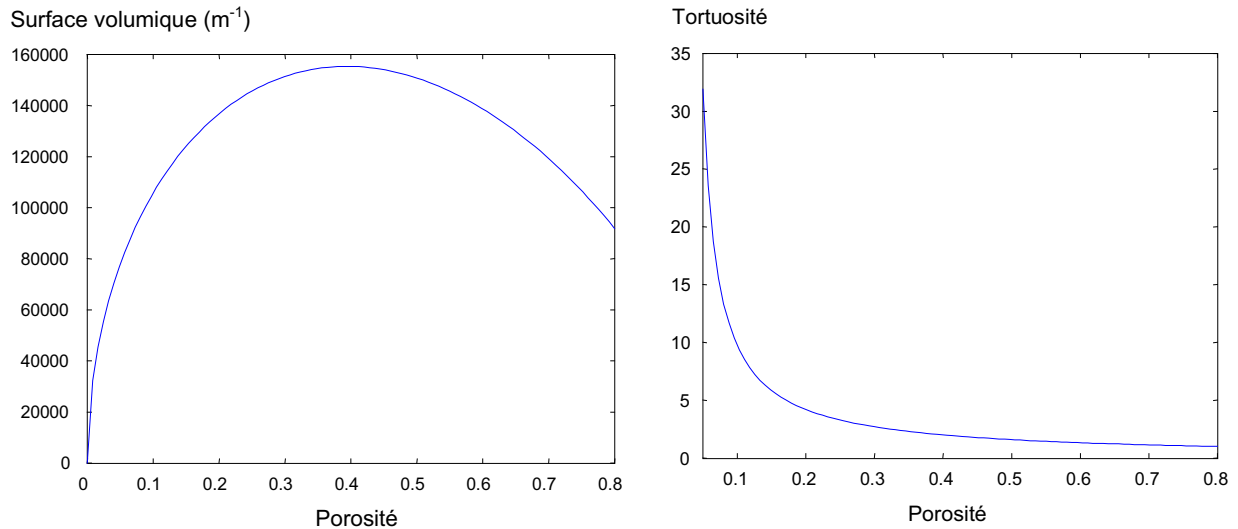


Figure 7 : lois de surface volumique et de tortuosités utilisées pour les calculs 2D-axi.

Les densifications ont été modélisées pour trois débits différents : 85 sccm, 8,5 sccm et 0,85 sccm, correspondant à des vitesses moyennes d'entrée de $0,5 \text{ m.s}^{-1}$, $0,05 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,005 \text{ m.s}^{-1}$ dans le four de diamètre 20 mm et à des vitesses moyennes d'entrée seize fois plus faibles dans le four de diamètre 80 mm. Un calcul a également été effectué en ignorant l'influence du

milieu libre, et en appliquant sur le bord de la préforme des pressions partielles fixes en conditions limites de Dirichlet, égales à celles normalement appliquées à l'entrée du four. En fait, ceci équivaut à introduire un débit infiniment grand de gaz dans le four.

Les valeurs des nombres adimensionnels P_1 et P_2 (cf. III.1.3 et III.1.4) associées à ces conditions initiales sont reportées sur les figures 8 et 9, donnant ainsi les valeurs de \bar{c}^* et Δc^* correspondantes.

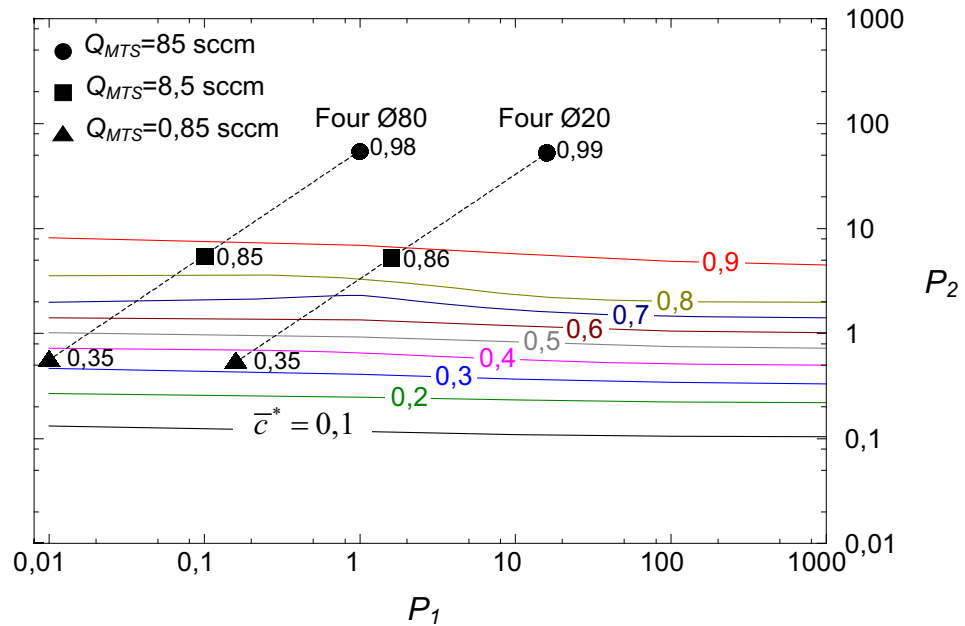


Figure 8 : Concentration relative moyenne dans la zone réactive en fonction de P_1 et P_2

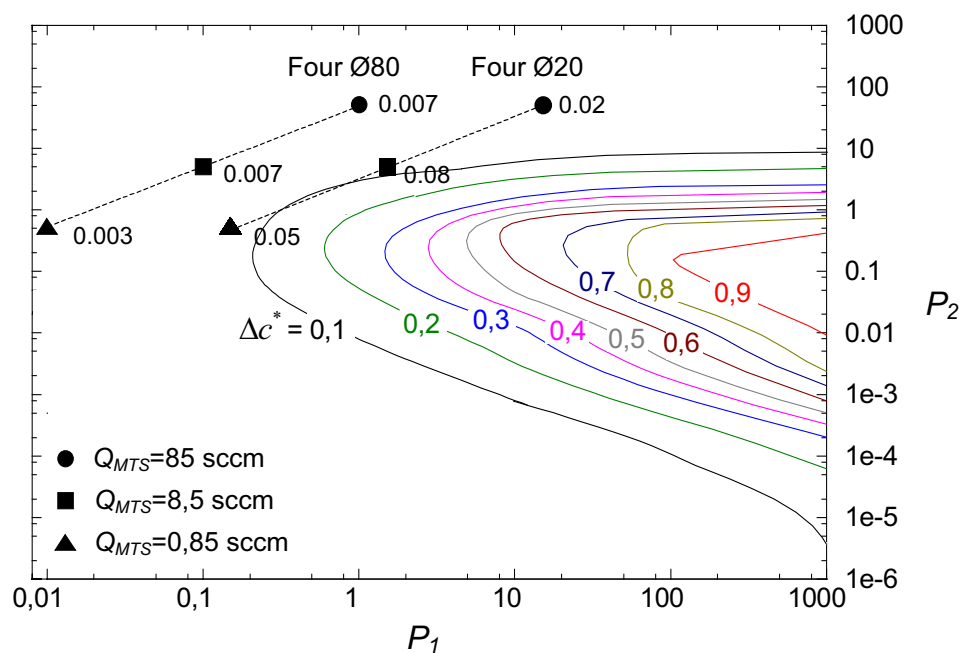


Figure 9 : Variation de concentration relative dans la zone réactive en fonction de P_1 et P_2

III.2.2 Aspects numériques

Les maillages utilisés pour ces calculs sont représentés à la figure 10. Les maillages des fours, réalisés à l'aide de Gambit 3.1, sont structurés (contrainte imposée par Fluent v4.5, mais ce n'est plus le cas pour les versions plus récentes) et le maillage de la préforme, réalisé à l'aide de Simail 6.3, est non structuré. Ce dernier est affecté d'une dilatation de 1/2 dans le sens axial par rapport à la géométrie réelle pour obtenir un meilleur facteur de forme des mailles. Au voisinage de l'interface, la densité de noeuds est importante puisque c'est la région où les gradients de pressions partielles et de porosité seront les plus élevés.

Les calculs ont été effectués sur un serveur SUN Ultra Enterprise 450 disposant de quatre processeurs cadencés à 450 MHz et de 1,5 Go de mémoire vive. Fluent est un code parallélisé, autrement dit, il peut utiliser plusieurs processeurs simultanément pour traiter un même calcul. Des essais ont montré que le gain de vitesse de calcul maximum par rapport à une utilisation mono-processeur est obtenu avec deux processeurs, et il est de 25%. Par contre, Flux-Expert ne fonctionne que sur un seul processeur. Dans ces conditions, il s'est avéré que l'utilisation optimale du serveur consistait à lancer en parallèle deux calculs complets de densification (utilisant chacun deux processeurs).

Selon la valeur du coefficient de sous-relaxation sur les flux d'espèces interfaciaux, un calcul complet de densification a duré entre 3 et 7 jours CPU. Pour les raisons qui ont été évoquées au § II.3.2.4, un coefficient de sous-relaxation de 0,5 a été utilisé pour les conditions de débit de 85 sccm et 8,5 sccm, et de 0,1 pour le débit de 0,85 sccm. En effet, dans ce dernier cas, la rétrodiffusion des espèces devenait si importante qu'une forte sous-relaxation était nécessaire, ceci ralentissant sérieusement la vitesse de convergence des calculs.

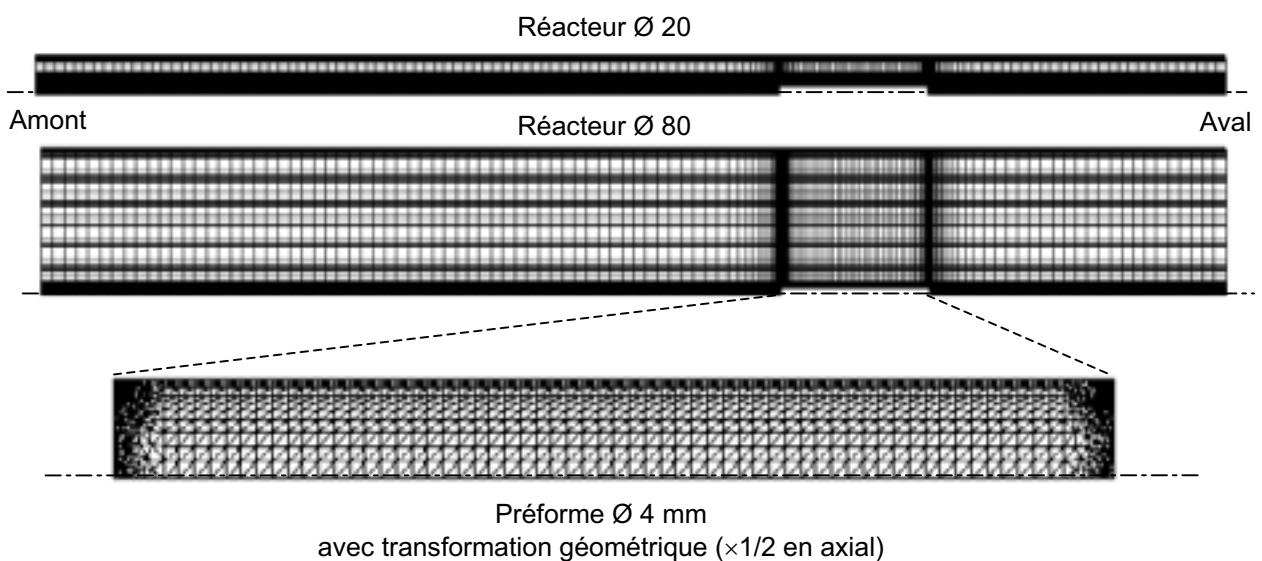


Figure 10 : Maillages des réacteurs Ø 20 mm et Ø 80 mm, et de la préforme

La détermination des champs initiaux en régime stationnaire prend environ un tiers du temps total de calcul. L'algorithme de type "prédicteur-correcteur" utilisé pour l'intégration temporelle sur la porosité (cf. II.3.3.1) conduit à la convergence après un maximum de trois itérations (figure 11).

Le pas de temps initial a été fixé à une valeur relativement faible. Les pas de temps suivants calculés par l'algorithme présenté au § II.3.3.2 augmentent jusqu'à atteindre un maximum à peu près à la moitié de la densification, et diminuent ensuite pour atteindre une valeur très faible en fin de densification (figure 12).

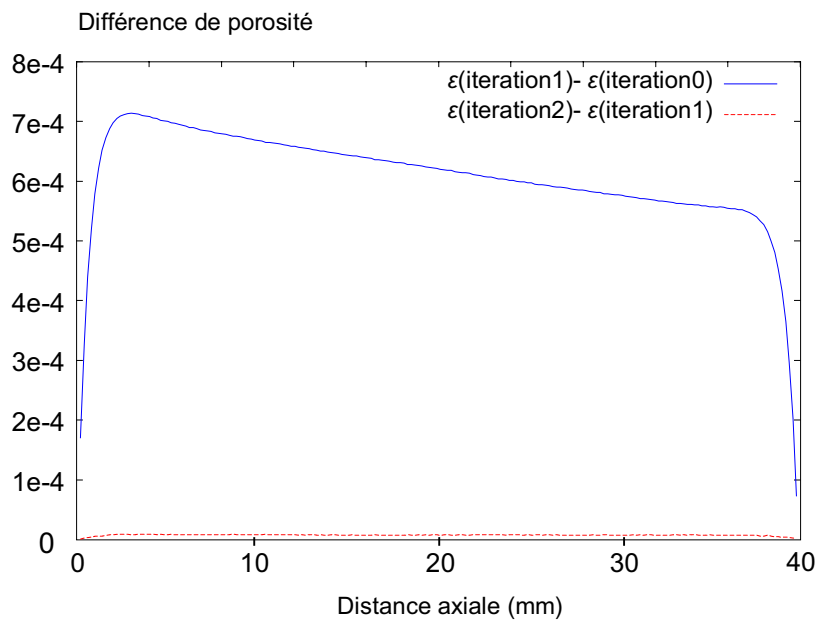


Figure 11 : Convergence de la porosité (exemple typique)

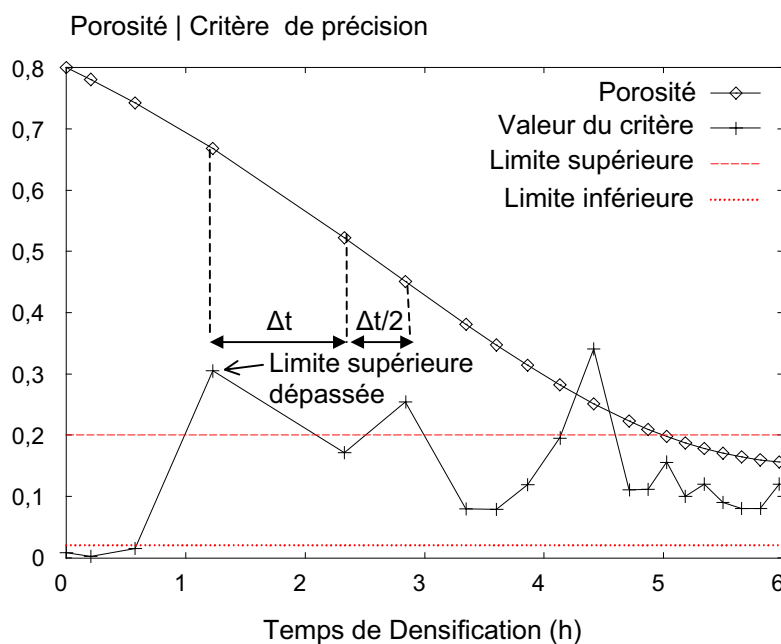


Figure 12 : Régulation du pas de temps en fonction du critère de précision (exemple typique)

III.2.3 Résultats et discussion

III.2.3.a) Champs initiaux

Le chauffage du gaz se fait essentiellement par conduction. Quelques soient les conditions considérées pour ces calculs, la conduction radiale de la chaleur est suffisamment importante pour que les gradients de température soient faibles radialement, même pour le débit le plus élevé (fig. 13a). Entre l'entrée et la zone chaude quasi-isotherme, le gaz accélère en raison de l'expansion thermique (fig. 13b).

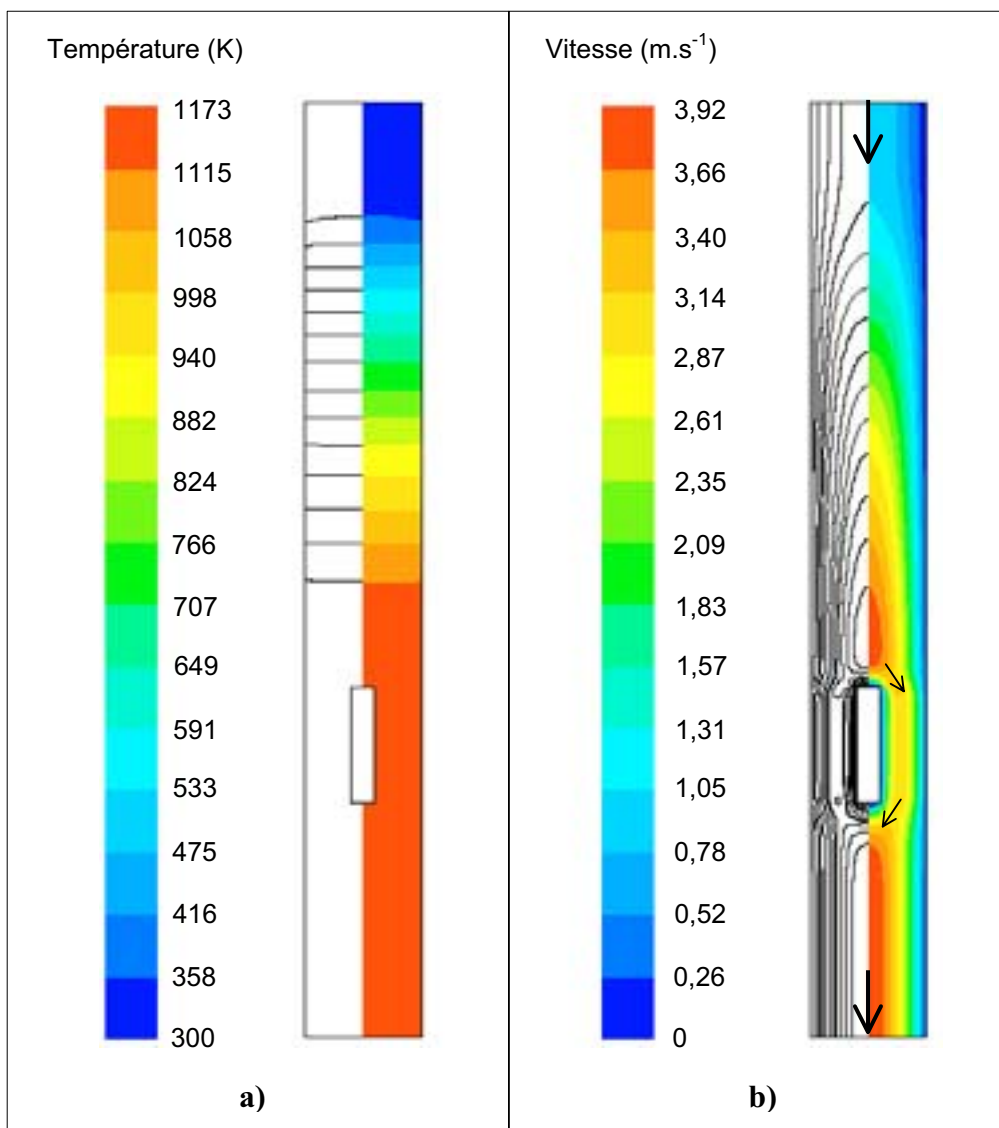


Figure 13 : Champs initiaux de température (a) et de vitesses (b) pour un débit de *MTS* de 85 sccm dans le four de diamètre 20 mm (transformation géométrique radiale ($\times 2$) pour le post-traitement)

Les champs initiaux de pression partielle présentent cinq zones distinctes (fig. 14) :

- une zone dominée par la convection dans la partie amont du four (1)
- une zone dominée par la convection et la diffusion / rétrodiffusion axiale des espèces en amont et à hauteur de la préforme (2)
- une couche limite de diffusion légèrement marquée autour de la préforme (3),
- une zone dominée par la convection vers la sortie du four (4),
- l'intérieur de la préforme où la concentration en réactif (MTS) diminue et la concentration en produit (HCl) augmente (5).

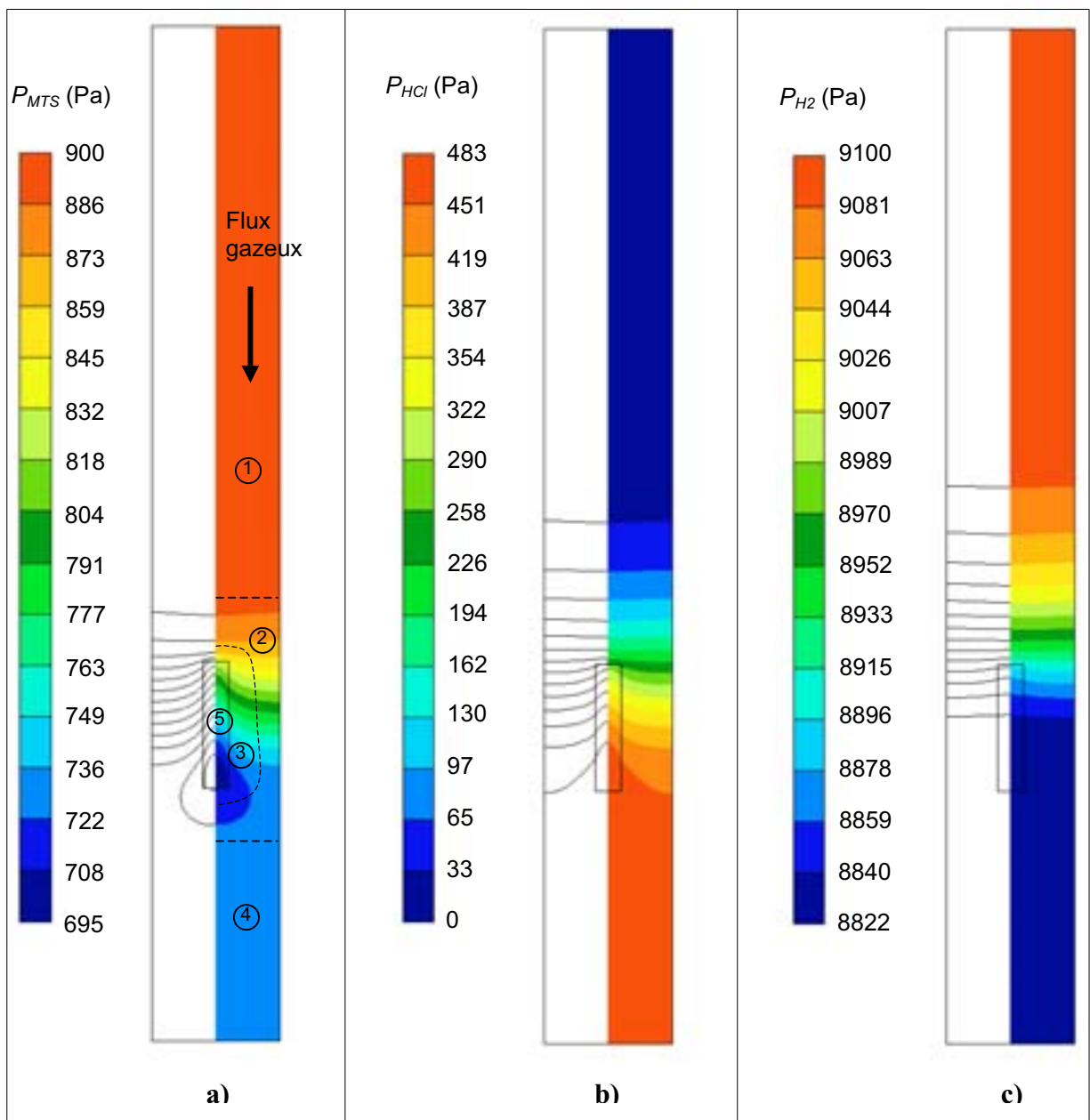


Figure 14 : Champs de pressions partielles initiaux pour un débit de MTS de 8,5 sccm dans le four de diamètre 20 mm : a) MTS , b) HCl , c) H_2

Suivant les conditions de débit et de diamètre de réacteur, les limites entre ces différentes zones fluctuent. Pour les faibles débits, la rétrodiffusion de l'espèce produite (HCl) est importante et la zone (2) peut ainsi s'étendre jusqu'à l'entrée du four. Ainsi, la zone (1) n'apparaît plus dans le domaine d'étude. Ce dernier aurait pu être étendu encore davantage en amont de l'entrée du four, de manière à retrouver la zone (1), comme cela a été accompli pour les calculs 1D de l'étude adimensionnelle (cf. III.1.3). Mais étant donné la lourdeur et l'inconfort d'une telle démarche dans le cas de calculs 2D, la solution consistant à appliquer des conditions de Danckwerts en entrée de four (cf. II.3.2.4 et annexe A.2) a été retenue.

A l'interface milieu libre / milieu poreux, la valeur moyenne de la pression partielle de MTS , P_{MTS} , varie entre 270 et 880 Pa, en fonction du débit et du diamètre de réacteur (sachant que la valeur d'entrée de P_{MTS} est de 900 Pa lorsque la rétrodiffusion de HCl ne remonte pas jusque là). De plus, la variation des pressions partielles le long de l'interface est importante (baisse jusqu'à 18 % pour P_{MTS} et augmentation jusqu'à 60% pour P_{HCl}). Ainsi, dans la préforme, on peut remarquer que la zone la plus appauvrie en MTS est nettement excentrée vers l'aval. Tout ceci montre clairement l'utilité du couplage dans la modélisation. Les champs de pression partielles initiaux obtenus en appliquant des conditions aux limites de Dirichlet sur les bords de la préforme sont donnés à la figure 15.

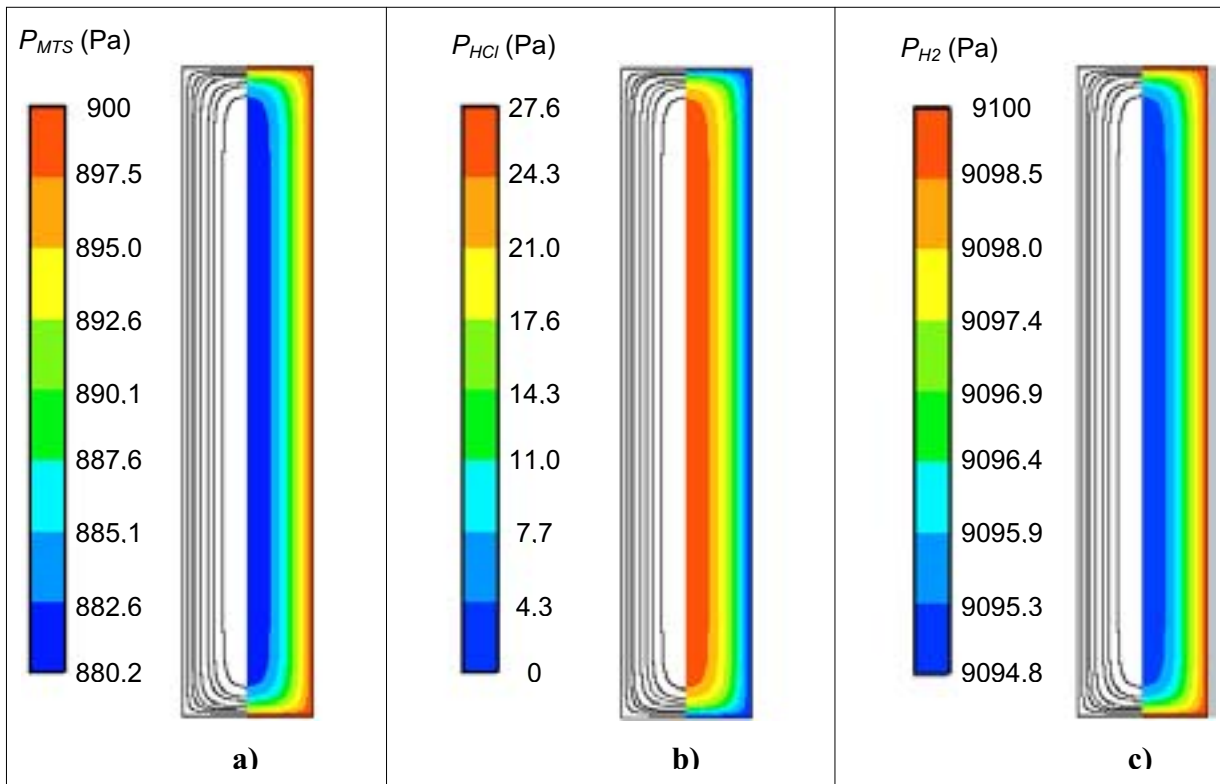


Figure 15 : Champs de pressions partielles initiaux calculés en appliquant des conditions limites de Dirichlet : a) MTS , b) HCl , c) H_2

Enfin, la pression partielle de l'espèce neutre H_2 diminue légèrement le long du réacteur (fig. 14). Ceci est lié à l'augmentation du nombre de moles total induite par la réaction hétérogène. La légère altération de P_{H_2} autour et à l'intérieur de la préforme est liée à des effets de la diffusion multicomposant (figure 14 et 15).

III.2.3.b) Effet du débit

Le calcul effectué avec les conditions aux limites de Dirichlet pourra servir de référence dans les discussions qui suivent (fig. 16,17,18 et 19). On rappelle que dans ce cas les pressions partielles en bord de préforme restent constantes durant toute la densification, ce qui revient, d'un point de vue physique, à introduire un débit infini dans le four.

Le temps total de densification t_0^{dens} ainsi obtenu est de 5,67 h. A la fin de la densification, lorsque les bords de la préforme atteignent la porosité de percolation, la porosité à coeur vaut 0,234 et la porosité moyenne est de 0,156.

Prenant en compte ce premier résultat, il est possible d'évaluer l'effet de la variation du débit à l'aide de l'étude adimensionnelle préliminaire (issue de calculs 1D) effectuée dans la partie précédente (cf. III.1). En effet, la réaction de dépôt du *MTS* étant d'ordre 1, on peut supposer que la durée de la densification varie de manière inversement proportionnelle à la concentration moyenne de *MTS* au voisinage de la préforme :

$$t^{dens} = t_0^{dens} \frac{C_0}{\bar{c}} = \frac{t_0^{dens}}{\bar{c}^*} \quad (3.20)$$

Les valeurs des concentrations moyennes relatives \bar{c}^* obtenues avec les différents débits et diamètres de réacteurs de cette étude ont été reportés sur la figure 8. Elles diminuent très sensiblement avec le débit, mais restent à peu près constantes lorsque le diamètre de réacteur varie. On peut alors en déduire l'évolution du temps total de densification en fonction du débit (fig. 16). Il augmente lorsque le débit diminue, en suivant une loi quasi-hyperbolique.

Lorsque le milieu libre est pris en compte dans les calculs complets 2D-axymétrique, le même effet est observé (fig. 16 et 17). Cependant, les temps de densification obtenus sont plus grands que ceux estimés précédemment, en particulier pour le plus faible débit, puisque les calculs 1D sous-estiment le temps total de densification de 22%.

Aux figures 18 et 19, on peut observer l'appauvrissement en *MTS* le long de l'axe de la préforme, initialement et au cours de la densification. Dans le four de diamètre 20 mm, pour un débit de *MTS* de 85 sccm, la baisse de P_{MTS} est très légère et il en résulte que le temps total de densification (5,96 h) est proche de celui calculé pour un débit infini (fig. 17).

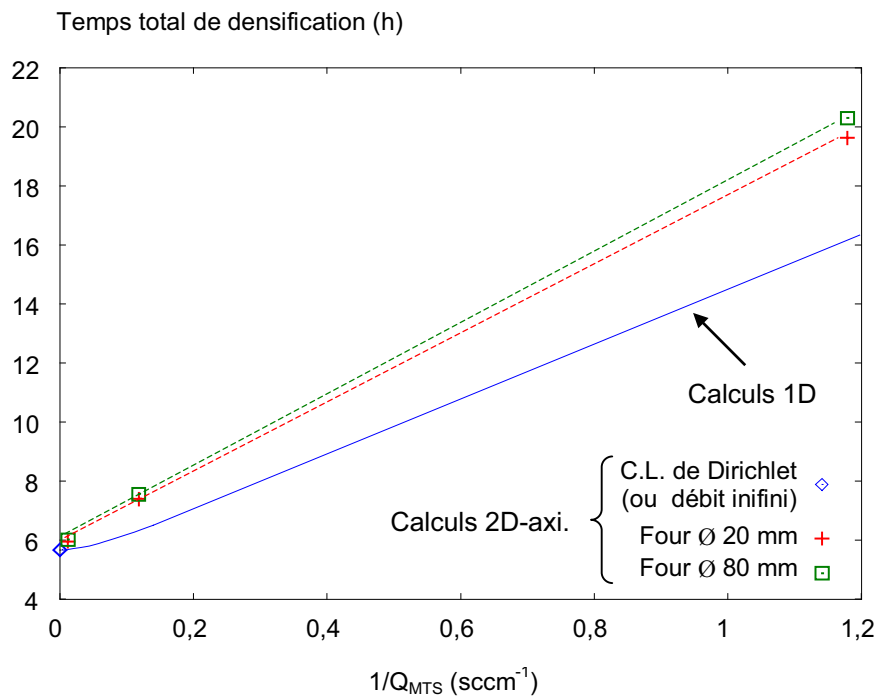


Figure 16 : Temps total de densification en fonction du débit de MTS et du diamètre de réacteur

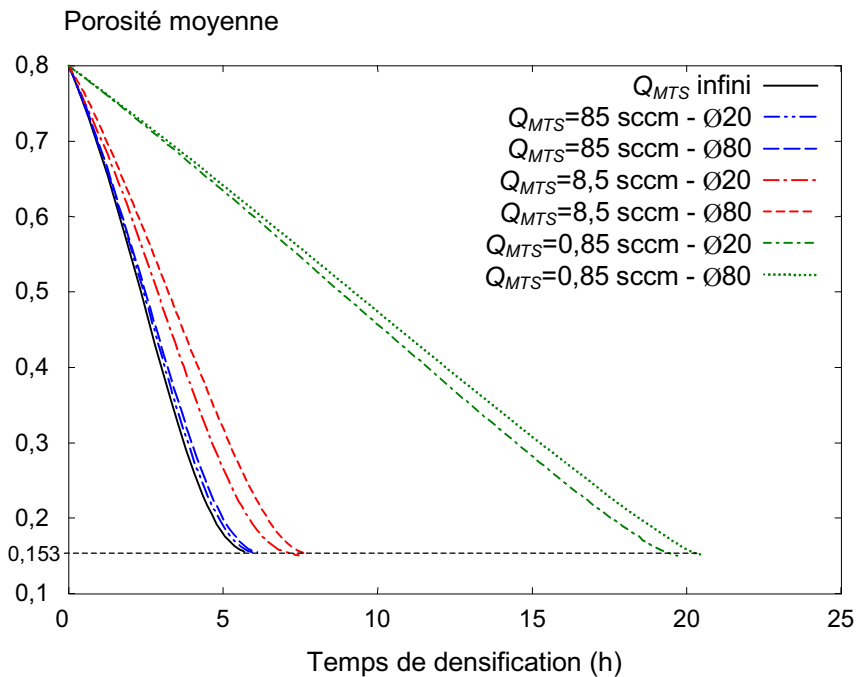


Figure 17 : Evolution temporelle des porosités moyennes pour les densifications effectuées à différents débits dans le réacteur Ø 20 mm

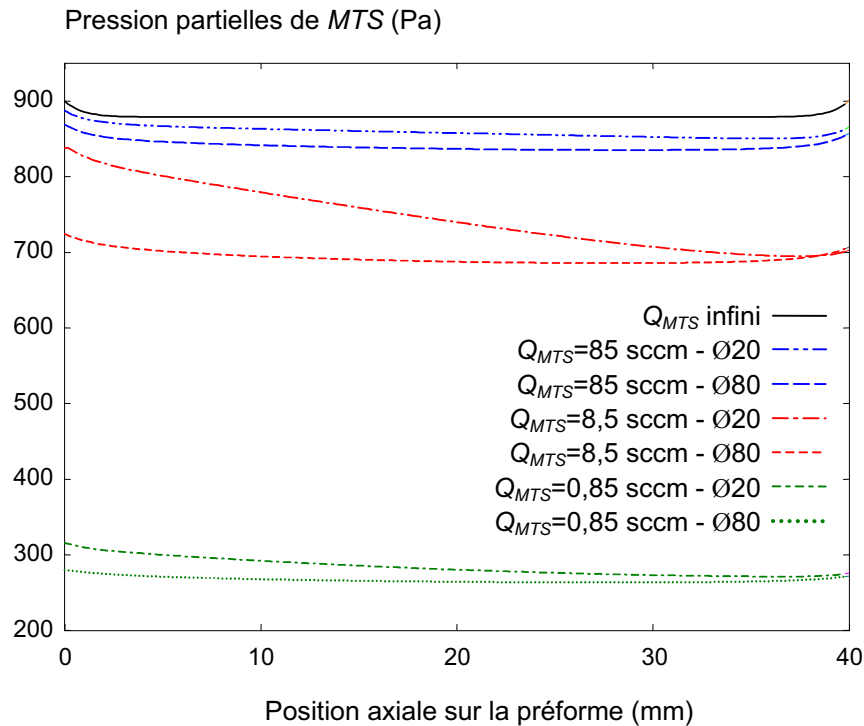


Figure 18 : Pressions partielles initiales de MTS le long de l'axe de la préforme en fonction du débit de MTS et du diamètre de réacteur

Pour un débit de 8,5 sccm, le temps total de densification est de 7,39 h, et enfin, il est de 19,6 h pour un débit de 0,85 sccm : l'appauvrissement est ici très important. Pour des débits encore inférieurs, le MTS serait complètement consommé. On constate que pour cette dernière condition de très faible débit, la rétrodiffusion est si importante qu'elle atteint l'entrée du four. Le fait que le gradient de P_{MTS} soit non nul à l'entrée du four en est une conséquence directe (fig. 19). Ce gradient génère un flux entrant de MTS , mais il est compensé par un abaissement de la valeur de P_{MTS}^0 imposée en condition limite de Dirichlet à l'entrée du four (environ 700 Pa au lieu de 900 Pa). Ainsi, le débit massique total en MTS est conservé : nous venons tout simplement d'illustrer le principe des conditions de Danckwerts.

Dans tous les cas, la partie amont de la préforme se densifie plus rapidement que sa partie aval qui baigne dans une phase gazeuse appauvrie plus en MTS (fig. 20). Il est intéressant de constater la baisse la plus importante de MTS à l'intérieur (et au voisinage) de la préforme pour le débit intermédiaire de 8,5 sccm (fig. 18). Ce phénomène est très net en particulier pour le réacteur de petit diamètre. Ceci a d'ailleurs déjà été mis en évidence par les calculs 1D (fig.9). Et dans ce cas, la différence de porosité entre l'amont et l'aval de la préforme atteint un maximum de 15 % au cours de la densification (fig. 20 et 21). Ce phénomène est contrôlé d'une part par la cinétique de consommation du MTS (ayant tendance à créer le gradient) et par la diffusion du MTS le long et en amont de la préforme (ayant la tendance inverse).

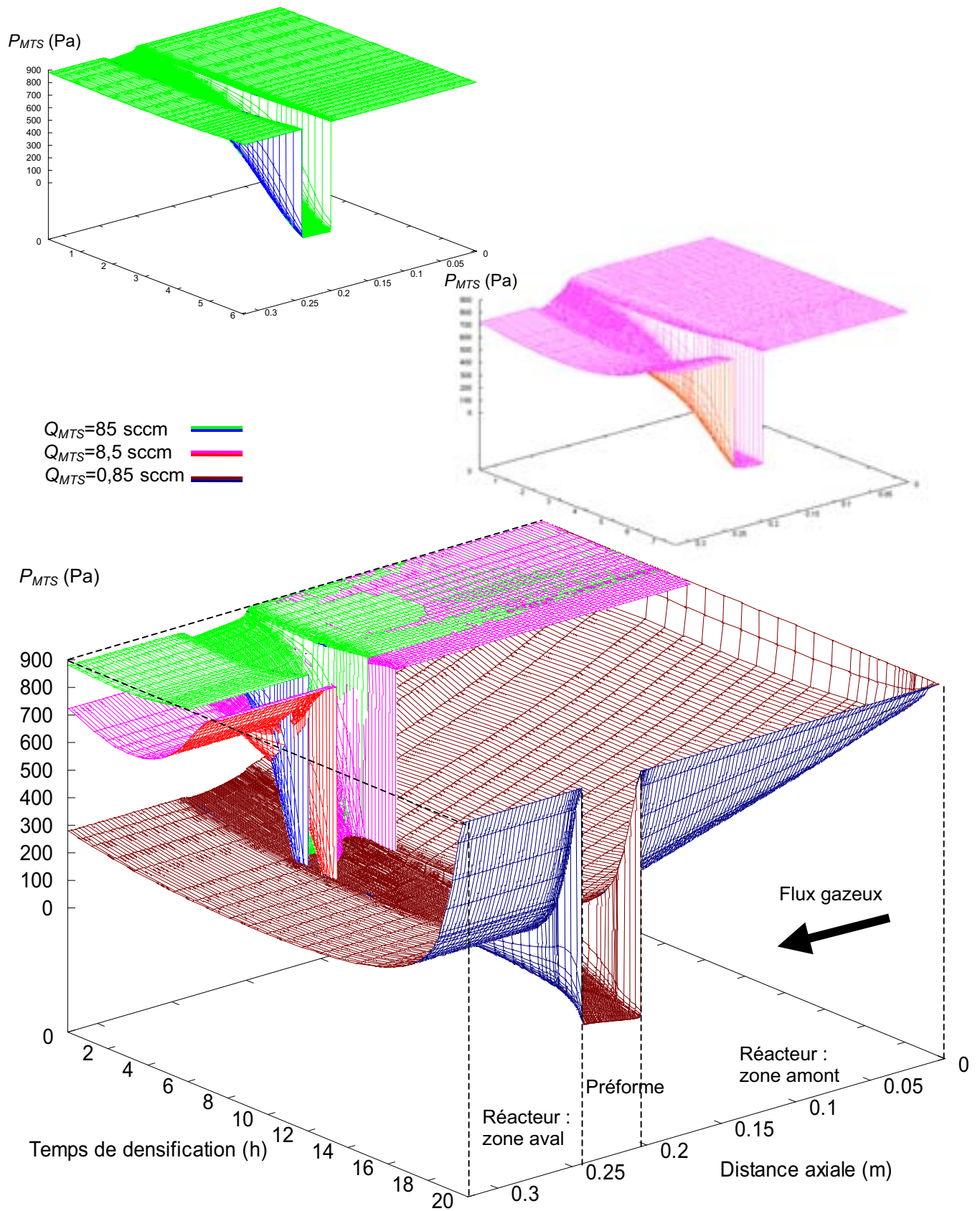


Figure 19 : Evolution de la pression partielle de MTS le long de l'axe de la préforme au cours de la densification

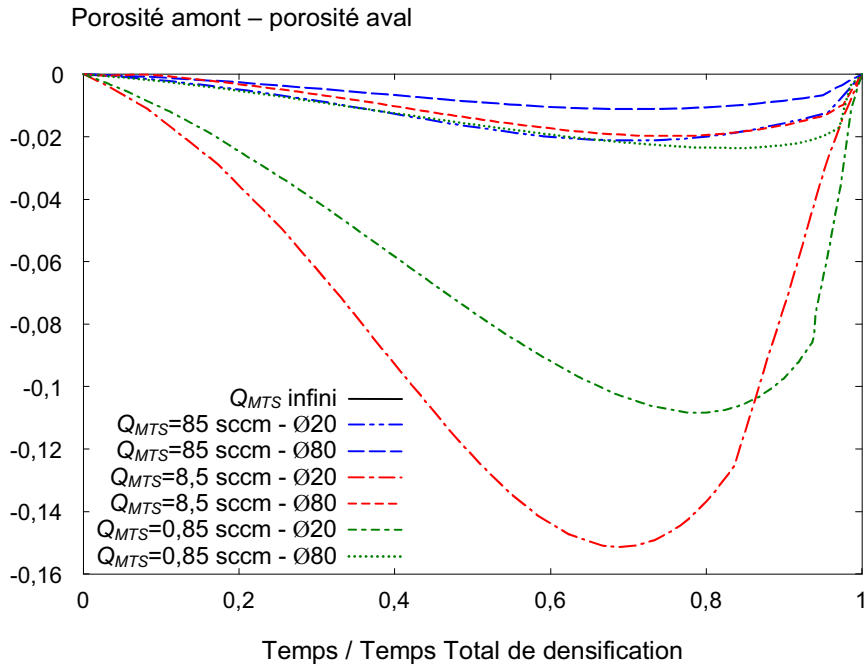


Figure 20 : Evolution temporelle de la différence de porosité entre l'amont et l'aval de la préforme en fonction du débit de MTS et du diamètre de réacteur

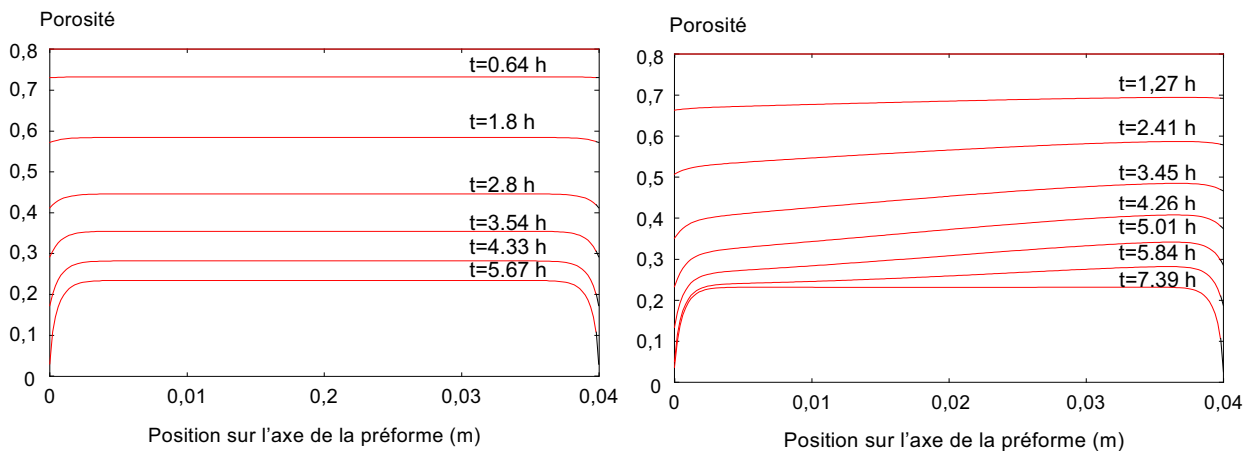


Figure 21 : Evolution temporelle de la porosité le long de l'axe de la préforme

- a) Conditions limites de Dirichlet (Débit infini)
- b) Débit de MTS de 8,5 sccm , Four de diamètre 20 mm

Enfin, même si les prises de masse varient de manière significative en fonction du débit (fig. 22), aussi bien à un niveau local que global, il est intéressant de constater que les états finaux des préformes densifiées varient très peu (fig. 17 et 23) : pour le débit de 0,85 sccm, la porosité maximale à cœur est de 0,231 et la porosité moyenne est de 0,151 , autrement dit, la préforme n'est guère mieux densifiée que dans le cas d'un débit élevé.

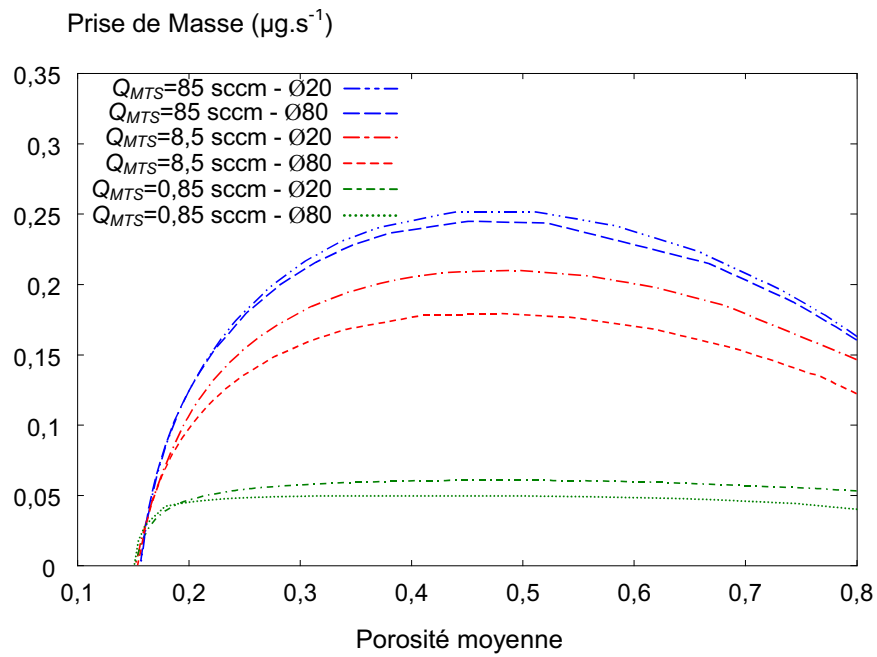


Figure 22 : Evolution de la prise de masse en fonction de la porosité moyenne, du débit de *MTS* et du diamètre de réacteur

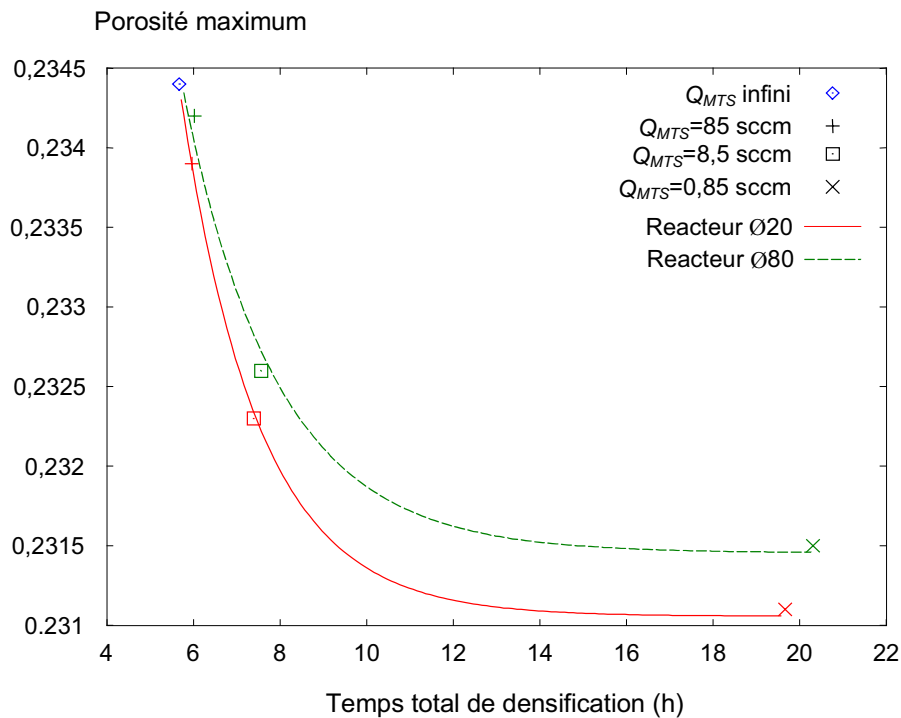


Figure 23 : Evolution temporelle de la porosité maximum en fonction du débit de *MTS* et du diamètre de réacteur

III.2.3.c) Effet du diamètre de réacteur

Les effets de la variation du débit sur le temps de densification décrit ci-dessus sont également valides pour le four de 80 mm de diamètre. Notons qu'au niveau industriel, on parlerait d'I-CVI à "flux dirigé" pour le four de petit diamètre et d' I-CVI "vraie" pour le four de grand diamètre.

Pour un débit donné, la variation de diamètre du four n'entraîne pas de différence importante au niveau du temps de densification. Les temps de densification sont légèrement plus longs pour le four de grand diamètre (fig. 16 et 23), avec un écart maximum au plus faible débit : on obtient un temps total de densification de 20,3 h, soit 3% de plus qu'avec le four de faible diamètre.

Par contre, l'effet d'appauvrissement en MTS dans le four de grand diamètre ne se manifeste pas de la même manière que pour le four de petit diamètre. Pour un débit donné, la vitesse moyenne des gaz est seize fois moindre dans le four de grand diamètre, ce qui laisse plus de temps aux espèces pour diffuser en milieu libre : le HCl formé en milieu poreux rétro-diffuse davantage, tandis que la pression partielle de MTS commence à baisser plus en amont dans le four. Ainsi, le gradient de P_{MTS} le long de la préforme est moins important (fig. 18), résultat déjà mis en évidence par les calculs 1D (fig. 9). L'écart entre les porosités des zones amont et aval de la préforme pendant la densification est donc moins significatif dans le four de grand diamètre que dans le four de petit diamètre (fig. 20). On notera que les positions des maxima de porosité sont décalés d'un four à l'autre : ils se trouvent sur l'axe de la préforme (40 mm de longueur) à 85% de sa longueur dans le four de petit diamètre et à 72,5% dans le four de grand diamètre.

La cinétique simplifiée qui est ici prise en compte ne comporte pas de réactions homogènes, mais leur effet peut être important voire prépondérant dans la CVI. Au lieu de raisonner en terme de débit, il peut être plus utile de raisonner en terme de temps de séjour de gaz dans le four, puisque c'est un critère représentatif de l'avancement des réactions homogènes dans la phase gazeuse [11]. A un temps de séjour donné (autrement dit, à une vitesse moyenne de gaz donnée en zone chaude), il apparaît que la densification est plus rapide dans le four de grand diamètre, et d'autant plus rapide que le temps de séjour considéré est élevé (fig. 24). Considérons, par exemple, qu'un temps de séjour de 2 s soit requis pour que le gaz ait atteint le niveau de maturation souhaité au voisinage de la préforme. D'après la figure 24, on en déduit que le temps total de densification sera de 19,33 h dans le four de diamètre 20 mm, et seulement de 6,75 h dans le four de diamètre 80 mm. L'utilisation du four de grand diamètre est donc nettement favorable au niveau du temps de densification. Par contre, le débit en MTS à injecter est seize fois plus élevé dans le four de grand diamètre que dans le four de petit diamètre, ce qui signifie une consommation de gaz beaucoup plus élevée, un rendement beaucoup plus faible, et également une dépense d'énergie beaucoup plus importante pour assurer le chauffage du gaz. Le choix du diamètre optimal de réacteur devra donc se faire en

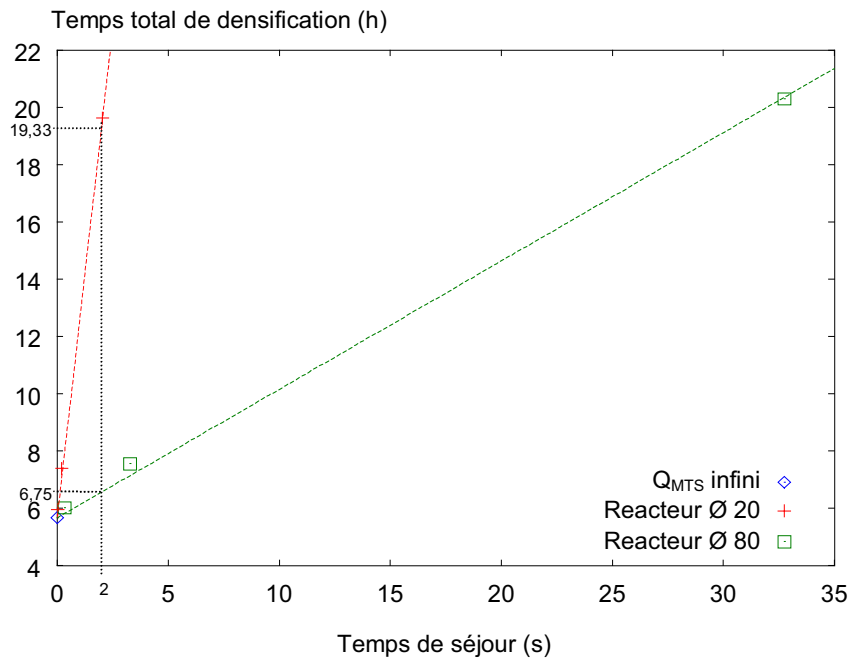


Figure 24 : Temps total de densification en fonction du temps de séjour du *MTS* le long de la préforme et du diamètre de réacteur

considérant tous ces éléments. Toutefois, il est clair que l'utilisation d'un réacteur de diamètre encore plus grand ne sera guère efficace en terme de réduction du temps total de densification puisque ce dernier sera de toute façon toujours supérieur ou égale à 5,67 h (débit infini), mais entraînera par contre une consommation de gaz et une dépense d'énergie de chauffe très importantes.

III.2.3.d) Effets des paramètres structuraux de la préforme

La loi de surface volumique de la préforme $\sigma_v(\varepsilon)$ est maximale pour une porosité proche de 0,4 (fig. 7). La réactivité en milieu poreux étant proportionnelle à la surface volumique, on obtient donc, pour une pression partielle de *MTS* donnée, une prise de masse locale maximale lorsque la porosité moyenne locale est de 0,4. Or, lorsqu'on raisonne au niveau global, on observe des maxima de prise de masse pour des porosités moyennes comprises entre 0,45 et 0,5 (fig. 22). Ce décalage s'explique par le fait que le transport du gaz réactif dans la préforme est d'autant plus difficile (et donc l'appauvrissement d'autant plus important) que sa porosité est faible. Compte tenu de cette contrainte, il paraît logique que le maximum de prise de masse se déplace vers des porosités supérieures à 0,4.

Cet effet est également visible sur l'évolution du nombre adimensionnel P_2 pendant la densification (il est possible de calculer P_1 et P_2 alors que la préforme n'est plus isotrope en moyennant les grandeurs). Puisque la réactivité globale augmente, P_2 décroît légèrement

jusqu'à des temps de densification correspondant à des porosités globales d'environ 0,47 (fig. 25). Par contre, le paramètre P_1 , qui n'est pas directement relié aux paramètres structuraux de la préforme, reste quasi-constant durant toute la densification (fig. 26).

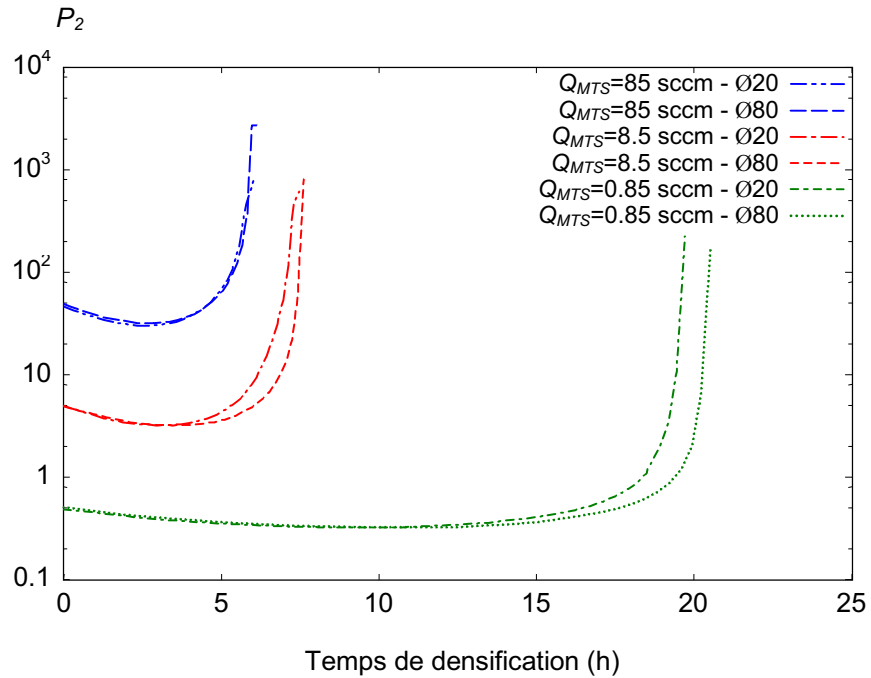


Figure 25 : Evolution temporelle du nombre adimensionnel P_2 en fonction du débit de MTS et du diamètre de réacteur

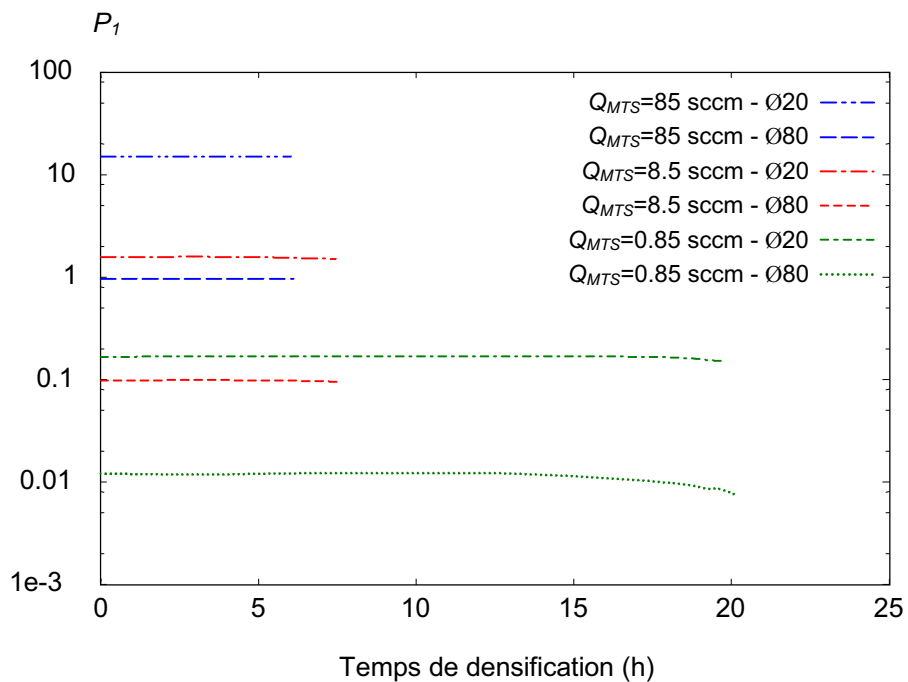


Figure 26 : Evolution temporelle du nombre adimensionnel P_1 en fonction du débit de MTS et du diamètre de réacteur

Dans la préforme, le transport diffusif est toujours très largement majoritaire par rapport au transport visqueux. Le transport diffusif est la résultante de deux types de diffusion : la diffusion ordinaire (diffusion multicomposant) et la diffusion de Knudsen qui agissent en parallèle. Les coefficients de diffusion du *MTS* dans le mélange gazeux à l'intérieur de la préforme peuvent être estimés par les expressions suivantes (en supposant que le *MTS* soit très dilué, cf. II.2.4) :

$$D_{MTS-H_2}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\eta_b} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{MTS}}} \frac{RT}{PN\pi\sqrt{2}\sigma_{MTS-H_2}^2} \quad D_{MTS}^K = \frac{\varepsilon}{\eta_K} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{MTS}}} d_p \quad (3.21)(3.22)$$

$$D_{MTS}^{p*} = \left(D_{MTS-H_2}^{eff^{-1}} + D_{MTS}^{K^{-1}} \right)^{-1} \quad (3.23)$$

Ces estimations ainsi que les valeurs calculées des coefficients de diffusion en fonction de la porosité moyenne sont présentées à la figure 27. Notons que D_{MTS}^{p*} représente le coefficient de diffusion effectif du *MTS* en milieu poreux par rapport à son propre gradient (soit $D_{MTS-MTS}^{p*}$ d'après les notations de (2.52)). Les coefficients de diffusion du *MTS* par rapport aux gradients des autres espèces ne sont pas toujours négligeables, mais leur contribution est mineure pour les discussions qui vont suivre.

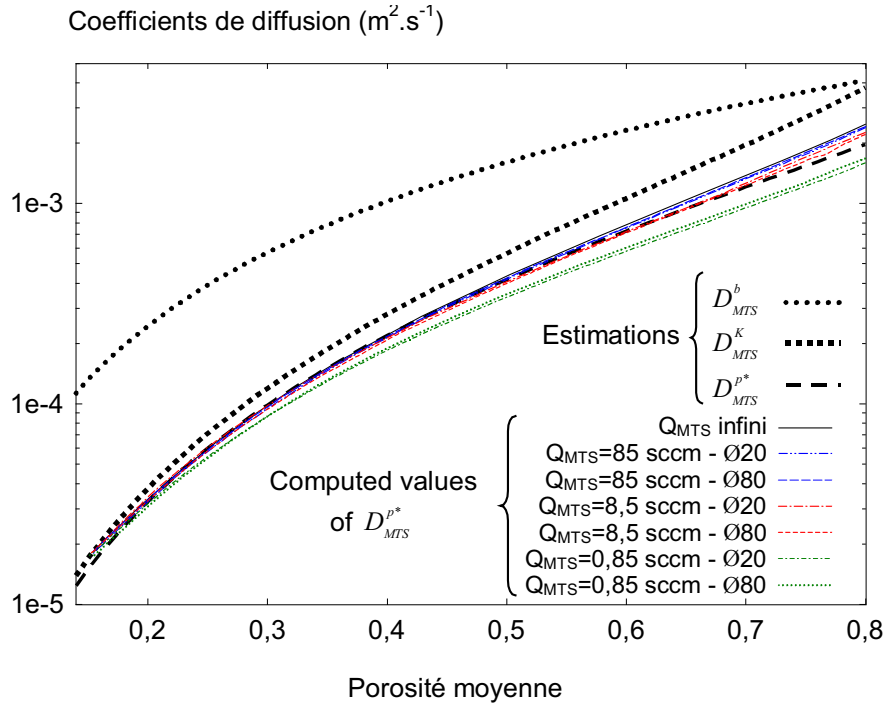


Figure 27 : Evolution des coefficients de diffusion du *MTS* en milieu poreux en fonction de la porosité moyenne, du débit de *MTS* et du diamètre de réacteur

La diffusion ordinaire est proportionnelle au rapport ε/η_b et la diffusion de Knudsen est proportionnelle au rapport $\varepsilon^2/\eta_k\sigma_v$. Donc le flux diffusif total de MTS varie au cours de la densification selon un critère compris entre ces deux rapports (fig. 27). Lorsque la porosité diminue, la tortuosité augmente, et le transport diffusif diminue. Lorsque la porosité des bords de la préforme devient inférieure à environ 0,4, l'effet d'appauvrissement du MTS au centre de la préforme devient très marqué, et le gradient de porosité s'accroît de plus en plus rapidement (fig. 21).

En fin de densification, on a vu que la porosité maximale à cœur de préforme se stabilise autour de 0,233 (à $\pm 0,0015$), quelque soit le débit ou le diamètre de four utilisé. Ceci s'explique par le fait les coefficients de diffusion multicomposant dépendent beaucoup plus des paramètres structuraux que des concentrations des espèces en milieu poreux. A la figure 18, on peut remarquer que les valeurs calculées de D_{MTS}^{p*} sont peu dispersées autour de la valeur estimée (cette dernière est indépendante des concentrations des espèces). Pour toutes les conditions utilisées dans cette étude, le module de Thiele, qui est un bon critère d'évaluation de la qualité d'une densification, ne varie donc notablement qu'en fonction des paramètres structuraux de la préforme. Sa valeur est de 0,19 en début de densification et elle croît à mesure que la porosité diminue pour atteindre un maximum de 5 en fin de densification (fig. 28) (on considère la moyenne des modules de Thiele dans la préforme).

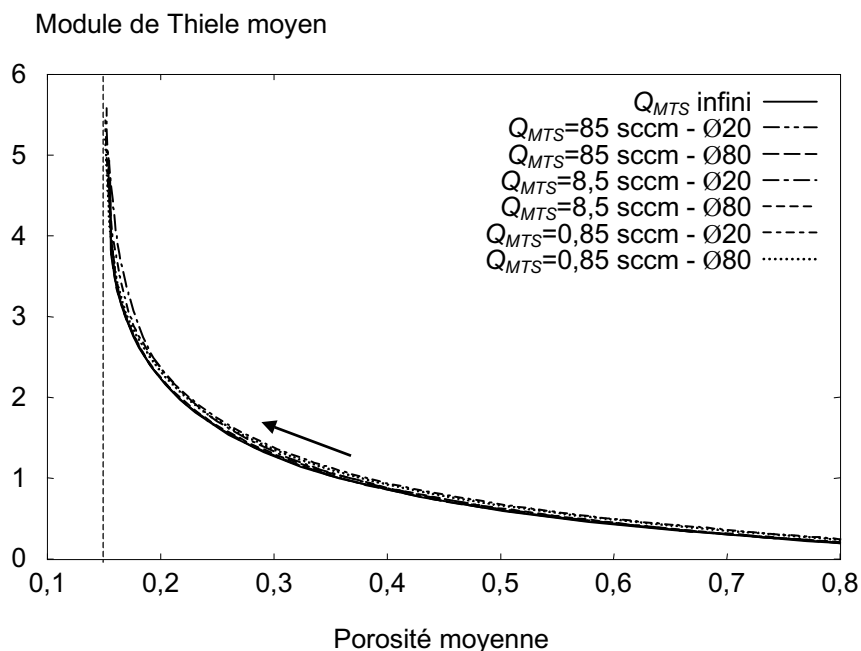


Figure 28 : Evolution du module de Thiele moyen en fonction de la porosité moyenne, du débit de MTS et du diamètre de réacteur

III.3 Conclusion

A travers une étude d'I-CVI du SiC avec variations de paramètres, nous avons pu mettre en évidence la robustesse de l'approche numérique globale que nous avons développé (de nombreuses conditions opératoires, plus ou moins contraignantes, ont été considérées) et ses potentialités.

Une étude adimensionnelle préliminaire a été effectuée à l'aide de calculs 1D. Nous avons montré que l'usage de deux nombres adimensionnels classiques, un nombre de Péclet et un nombre de Damköhler, est particulièrement pertinent dans le cadre de la CVI. En particulier, cette étude a permis de mettre en lumière les effets de variation de paramètres qui ont été développés dans l'approche globale.

Les effets de la variation du débit de *MTS* et du diamètre de réacteur ont été clairement identifiés et quantifiés par les calculs 2D-axisymétriques. Nous avons montré que la durée de la densification dépend du débit de réactif et que l'évolution du champ de densité dans la préforme dépend à la fois du débit de réactif et du diamètre de réacteur. Par contre, il est apparu que dans ce cas d'étude, l'état final de densification de la préforme est très peu affecté par ces paramètres, les larges écarts observés pendant la densification étant compensés en fin de densification.

En introduisant la notion de maturation de la phase gazeuse, et donc en raisonnant en terme de temps de séjour du gaz en zone chaude, nous avons pu engager une réflexion intéressante quant à l'optimisation du diamètre de réacteur. Ce point mérite sans doute d'être approfondi.

Si certains de ces résultats sont intuitifs, cette étude est la première approche quantitative de tels effets. Il est important de rappeler qu'elle repose sur l'interaction des phénomènes de transport avec une cinétique hétérogène d'ordre 1. Si la chimie mise en jeu est plus complexe dans la réalité, les résultats issus de l'expérience ne seront pas en accords avec ces calculs.

Avec un tel outil de modélisation à disposition, de nombreuses situations peuvent maintenant être étudiée rigoureusement, comme l'interaction entre plusieurs préformes voisines, l'effet de l'anisotropie d'une préforme sur le transport du gaz en milieu libre, l'implémentation de cinétiques plus complexes comprenant des réactions homogènes, etc ...

BIBLIOGRAPHIE III

- [1] N.-H. Tai et T.-W. Chou, "Analytical Modeling of Chemical Vapor Infiltration in Fabrication of Ceramic Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (3), 414 (1989)
- [2] S. Middleman, "The interaction of chemical kinetic and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration", *J. Mater. Res.*, **4**, 1515 (1989)
- [3] V.G. Minkina, "Chemical vapor deposition in a porous body", *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **31**, 281 (1997)
- [4] P. McAllister et E. E. Wolf, "Simulation of a multiple substrate reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites", *AIChE J.*, **39**, 1196 (1993)
- [5] F. Loumagne, F. Langlais et R. Naslain, "Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 / \text{H}_2$ gas precursor", *Journal of Crystal Growth*, **155**, 198 (1995)
- [6] F. Loumagne, F. Langlais et R. Naslain, "Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 / \text{H}_2$ gas precursor", *Journal of Crystal Growth* **155**, 205 (1995)
- [7] G.D. Papasouliotis et S.V. Sotirchos, "On the homogeneous chemistry of the thermal decomposition of methyltrichlorosilane. Thermodynamic analysis and kinetic modeling", *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1599 (1994)
- [8] G. Schoch, "Die chemische gasphasenimprägnierung poröser festkörper mit SiC und TiN", thèse de doctorat, Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe (1990)
- [9] G. G. Schoch, W. Fritz et E. Fitzer, "Ceramic/ceramic composite materials. Modelling of CVI process", Tech. Rep. EURAM contract MAIE/0018/C (1991)
- [10] J.Y. Ofori et S.V. Sotirchos, "Structural model effects on the predictions of CVI models", *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1962 (1996)

- [11] P.V. Danckwerts, "Continuous flow systems. Distribution of residence times", *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 3857 (1953)

IV DETERMINATION D'UN MODELE CHIMIQUE SIMPLIFIE POUR LE DEPOT CVD DE PYROCARBONE

Le deuxième objectif de cette thèse consiste à déterminer un modèle chimique apte à décrire de manière relativement fine le dépôt du pyrocarbone à partir du précurseur propane, et en même temps suffisamment simple pour pouvoir être implémenté dans notre code global de modélisation 2D-axisymétrique du procédé de CVI. Ce modèle doit donc comporter un nombre restreint d'espèces gazeuses (10 au grand maximum) et prendre en compte à la fois les processus réactifs homogènes (réaction en phase gazeuse) et hétérogènes (réactions de dépôt).

La chimie du dépôt de pyrocarbone est d'une grande complexité et est loin d'être parfaitement connue et maîtrisée. Nous le verrons à travers une étude bibliographique aussi exhaustive que possible présentée au début de ce chapitre. Le modèle chimique que nous proposons s'appuie sur une synthèse de résultats issus des travaux effectués au LCTS et de la littérature. Dans ce chapitre, il est validé par rapport à des résultats expérimentaux de CVD. Il sera perfectionné et validé par rapport à des résultats expérimentaux de CVI dans le chapitre suivant.

IV.1 Généralités sur le pyrocarbone

IV.1.1 Rappels sur les carbones

Le carbone existe sous différentes formes cristallines parfaitement ordonnées dont le graphite et le diamant sont les plus courantes. Récemment, de nouvelles formes de carbone ont été découvertes, les fullerènes et les nanotubes, qui appartiennent également à cette catégorie. Par ailleurs, il existe une multitude de formes moins bien ordonnées dont les pyrocarbones et les suies font partie.

IV.1.1.a) Les formes ordonnées du carbone

La structure cristallographique du diamant, basée sur l'hybridation sp^3 du carbone, appartient au système cubique. Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre formé par les quatre atomes voisins, auxquels il est uni par de fortes liaisons covalentes, de l'ordre de 360 kJ/mol. Toutes ces liaisons étant identiques, sa structure est parfaitement isotrope. Elle confère au diamant une dureté exceptionnelle, sans équivalent connu.

Quant au graphite, il présente une structure cristalline dont la maille est hexagonale (fig. 1). Il est constitué d'un empilement de feuillets d'atomes de carbone en hybridation sp^2 , appelés plans de graphène. La liaison covalente C-C intra-plan est très forte, de l'ordre de 520 kJ/mol, tandis que les liaisons interfeuillets, de type Van der Waals sont faibles (de l'ordre de 10 kJ/mol). Cette structure lui confère des propriétés physiques très anisotropes [1]. En particulier, sa résistance mécanique est beaucoup plus élevée dans les directions parallèles aux plans de graphène que dans la direction perpendiculaire.

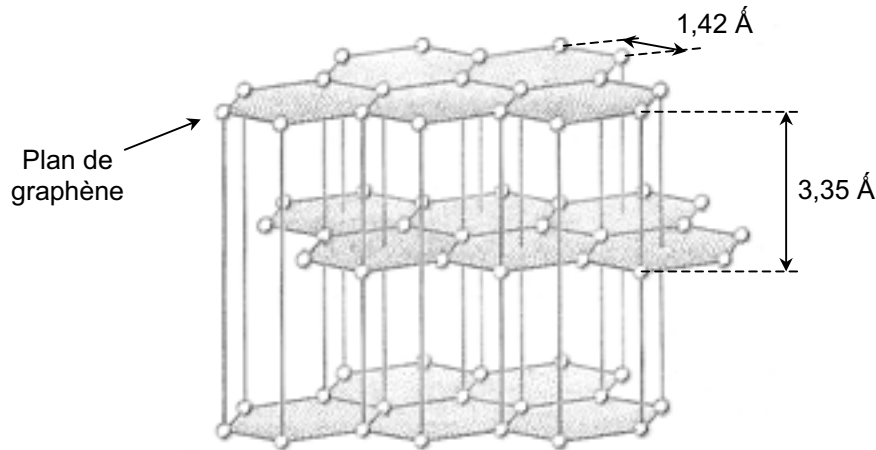


Figure 1 : Structure cristallographique du graphite [2]

Des cycles à cinq (voire sept ou huit) atomes peuvent venir s'intercaler dans un plan de graphène, introduisant alors une courbure. Il peut en résulter des structures moléculaires particulières telles que les fullerènes et les nanotubes [3,4]. Le Buckminsterfullerène (C_{60}), de forme sphérique, est le plus petit fullerène stable et le plus abondamment synthétisé. Les nanotubes sont des cylindres fermés ou ouverts aux extrémités, dont le mécanisme de formation est encore méconnu. La recherche sur les fullerènes et les nanotubes s'intensifie car leurs structures spécifiques laissent présager des applications intéressantes en chimie, en biologie, en électronique et en mécanique.

IV.1.1.b) Les pyrocarbones

Parmi, les formes partiellement organisées du carbone, on trouve la famille des pyrocarbones. Ils sont obtenus par craquage d'hydrocarbures à haute température (typiquement entre 800 et 2000°C) et se présentent sous forme de dépôt de surface durs et brillants [5]. On peut encore en obtenir également par condensation de vapeur de carbone émise à partir de carbone porté à haute température. Cette famille de carbones présente une grande variété de structures différentes en fonction des conditions d'élaboration (température, pression, débit, gaz précurseur). Les pyrocarbones sont considérés comme des carbones

"graphitiques" car ils possèdent une structure lamellaire proche de celle du graphite, mais en diffèrent par la présence de défauts d'organisation au sein des feuillets et de défauts d'empilement des feuillets. Ils sont appelés **carbones turbostratiques** en raison de ce caractère plus ou moins aléatoire de la superposition des plans de graphène (fig. 2).

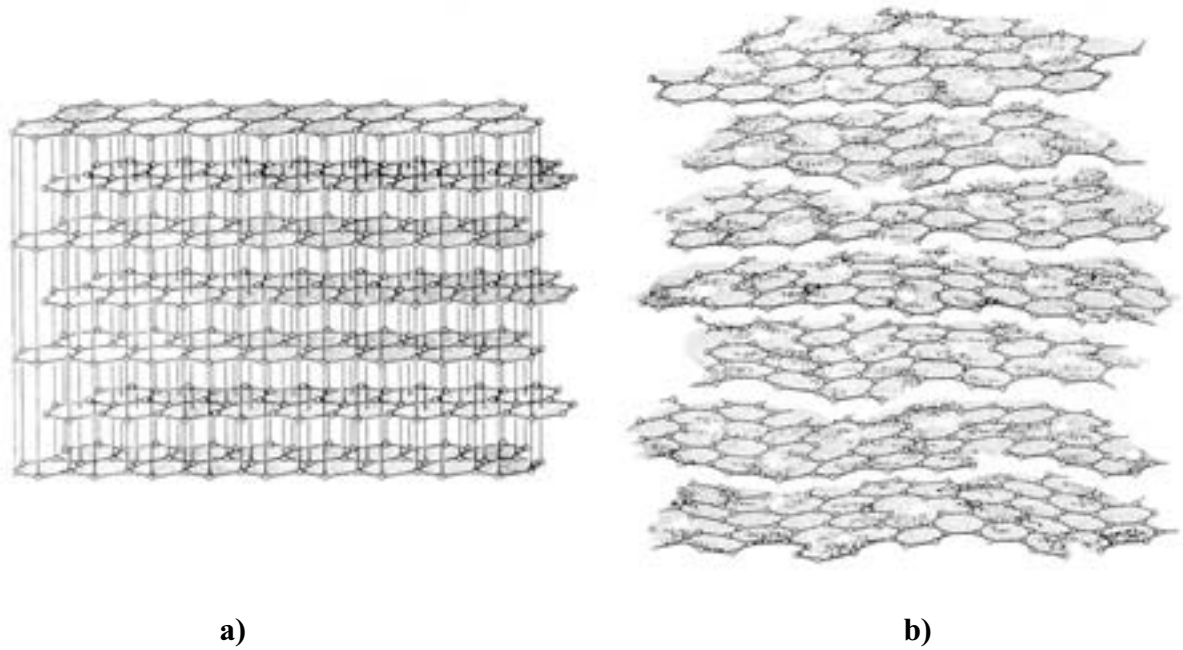


Figure 2 : Comparaison du carbone turbostratique (b) avec le graphite monocristallin (a) [6]



Figure 3 : Schéma de la structure d'une particule de noir de carbone (coupe) [7].

En raison de tous ces défauts, la densité des pyrocarbones, qui peut être très variable, est dans tous les cas plus faible que celle du graphite, qui est de 2,27, et ses propriétés physiques sont nettement amoindries [8].

IV.1.1.c) Les noirs de carbone

Enfin, il est utile d'évoquer les noirs de carbone (ou suies) puisqu'ils sont formés également lors du craquage d'hydrocarbures. Ils constituent une variété particulière de carbone car il s'agit d'une agglomération de particules (de l'ordre de 10 nm de diamètre). Ces dernières sont produites par un mécanisme de nucléation / croissance au sein de la phase gazeuse, et finissent par s'agglomérer [9]. La croissance des germes donne lieu généralement à une structure feuilletée concentrique, analogue à celle d'un carbone turbostratique (fig. 3). On peut donc penser que le mécanisme de croissance est assez similaire à celui du pyrocarbone.

L'incorporation des particules de noir de carbone dans les dépôts de pyrocarbone y provoquent d'importantes perturbations, et affectent grandement leurs propriétés. Ce phénomène doit être évité autant que faire ce peut, en travaillant à des pressions et des températures relativement basses, peu propices à la nucléation en phase homogène.

IV.1.2 Microstructures des pyrocarbones et graphitisation

Les carbones turbostratiques peuvent se caractériser par la taille moyenne de leurs domaines cohérents ou cristallites, ou encore unités structurales de base (USB), c'est-à-dire les volumes de matière au sein desquels les plans de graphène sont relativement parallèles. Ces grandeurs microstructurales (extension latérale et hauteur) sont accessibles entre autres par la technique de diffraction des rayons X et de microscopie électronique en transmission. Elles varient typiquement de 10 à 300 Å. Une autre caractéristique importante, accessible par diffraction X, est la distance interfeuillet moyenne au sein des cristallites.

La croissance des pyrocarbones s'accompagne souvent d'une orientation préférentielle des cristallites parallèlement au support et donc d'un caractère relativement anisotrope. Cependant, elles présentent des différences d'orientations les unes par rapport aux autres, qui peuvent être importantes. Une représentation schématique en est donnée à la figure 4. Cette organisation relative des cristallites est appelée texture ou microtexture. On peut la caractériser à l'aide de la microscope optique en lumière polarisée. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission permettent également d'accéder à cette caractéristique.

Les propriétés des pyrocarbones sont liées, pour une part, à la taille des cristallites (microstructure), mais dépendent plus encore de leur organisation relative (microtexture). Car en effet, c'est cette dernière caractéristique qui détermine leur aptitude à la graphitisation. Un pyrocarbone est dit graphitisable s'il peut évoluer vers une structure quasi graphitique par traitement thermique à haute température. La graphitisation a donc pour effet d'améliorer notablement les propriétés des pyrocarbones, et en particulier leur résistance

mécanique. Pour la fabrication de composites C/C, on cherchera donc à obtenir des matrices de pyrocarbone graphitisables.

Les textures de pyrocarbone dont le degré d'orientation préférentiel est élevé (fig. 4a) présentent une bonne aptitude à la graphitisation, tandis que celles dont le degré d'orientation est faible (fig. 4c) ne sont pas ou peu graphitisables [10]. Le processus complet de graphitisation est illustré à la figure 5 [11,12].

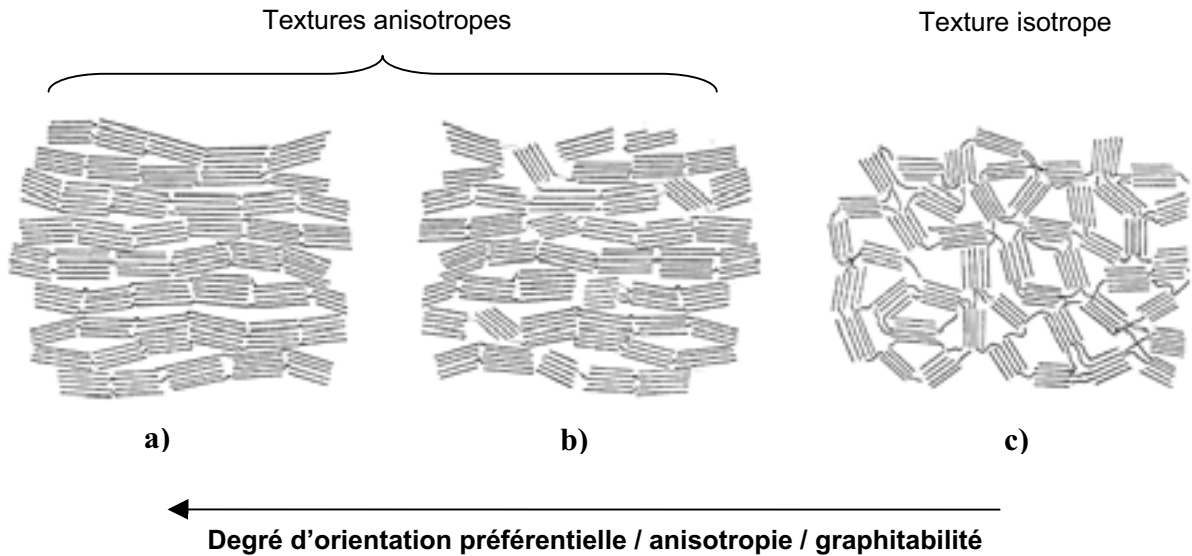


Figure 4 : Représentation schématique de la microtexture d'un pyrocarbone [10] :

- a) graphitisable
- b) partiellement graphitisable
- c) non graphitisable

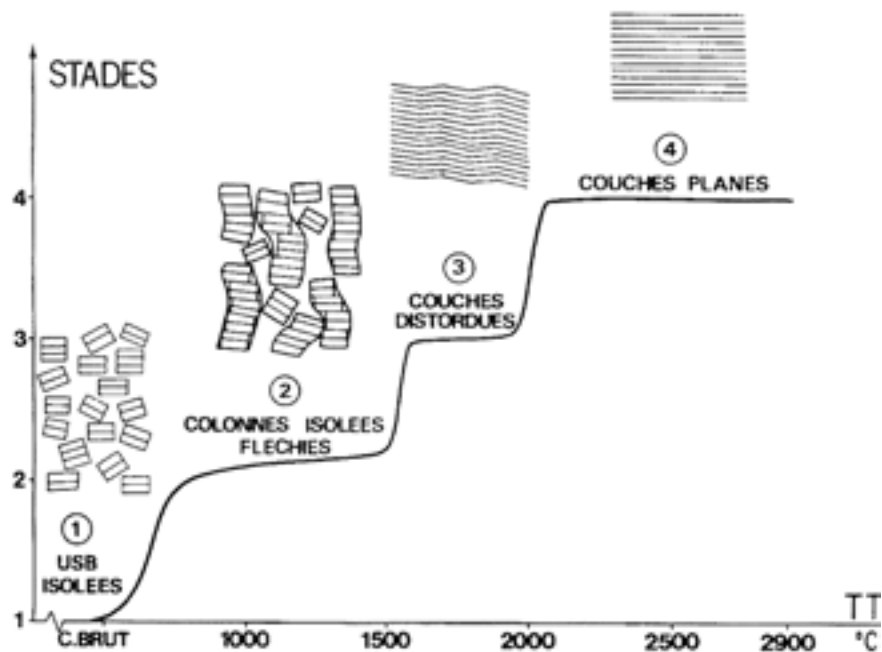


Figure 5 : Les différentes étapes du processus de graphitisation [12]

Enfin, à une échelle plus large, la microtexture des pyrocarbones peut **présenter des faisceaux de croissance ou cônes**. Ces derniers se développent à partir d'accidents présents sur la surface d'origine du substrat ou d'impuretés qui proviennent de la phase gazeuses et qui s'incruster au sein du dépôt. Le pyrocarbone se dépose en couches successives, plus ou moins parallèlement à ces accidents de surface ou ces germes, ce qui engendre une courbure et une "surface de raccordement" avec le dépôt voisin plan (fig. 6 et 7). Cette surface de raccordement prend généralement la forme d'un paraboloïde [5].

Si les cônes ne prennent naissance qu'en surface du substrat, la texture est dite mononucléée. Si l'incrustation d'impuretés, telles que des suies, dans le dépôt, permet la croissance de nouveaux cônes, la texture est dite polynucléée ou régénérative [5].

Certains types de dépôt de pyrocarbène sont totalement dépourvu de cônes. D'une manière générale, les microtextures dont le degré d'orientation préférentiel est élevé sont plus propices au développement des cônes de croissance.

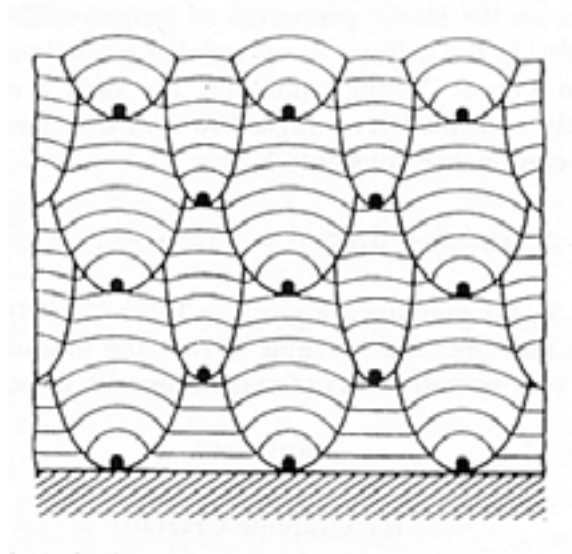


Figure 6 : Formation de cônes de croissance [13]

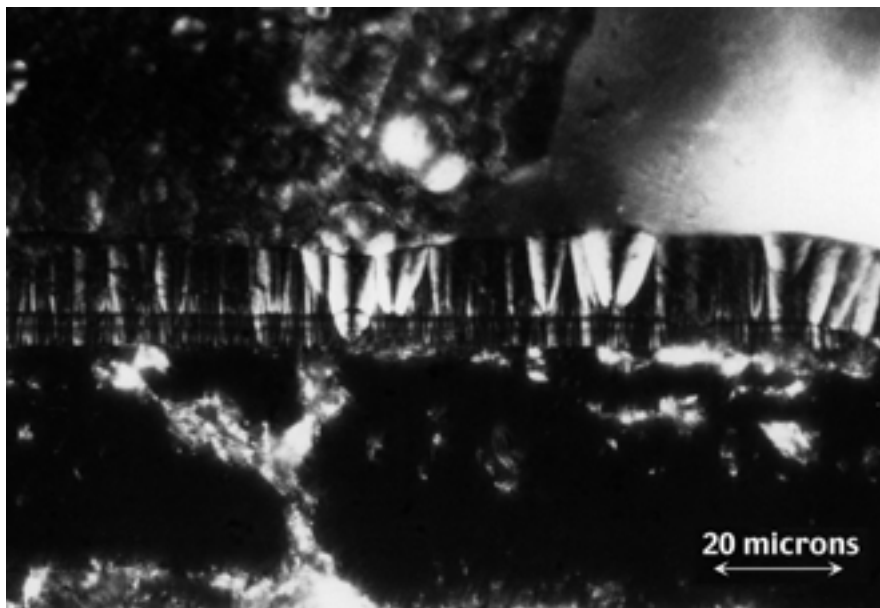


Figure 7 : Micrographie d'un dépôt de pyrocarbone présentant des cônes de croissance [14]

L'existence de nombreux types de pyrocarbone s'explique principalement par la variation des caractéristiques microstructurales et microtexturales qui viennent d'être évoquées. Elles dépendent des conditions d'élaboration (température, pression, débit, gaz précurseur). Ces différentes variétés et leurs conditions d'obtention seront présentées de manière approfondie à travers l'étude bibliographique qui suit.

IV.2 Etude bibliographique sur la formation des pyrocarbones

IV.2.1 Les premiers résultats fondamentaux

En 1953, Grisdale est le premier à proposer un modèle pour le dépôt de pyrocarbone [15], connu sous le nom de "théorie des gouttelettes". Ce modèle s'appuie sur l'observation de brouillard au sein des fours de pyrolyse. Les gouttelettes constituant ce brouillard seraient formées par condensation de larges molécules planes (de type aromatique) et conduiraient au dépôt de pyrocarbone au contact de la surface. En fonction de leur viscosité, les gouttelettes vont, soit s'étaler sur la surface et engendrer une orientation préférentielle des cristallites plus ou moins marquée, soit demeurer rigides et former des noirs de carbone.

Quelques années plus tard, Tesner [16] propose une théorie opposée à celle de Grisdale. Il suppose un dépôt direct des molécules de gaz précurseur telles que l'acétylène (C_2H_2) à la surface pour expliquer la formation du pyrocarbone. Selon lui, les gouttelettes qui nucléées en phase homogène ne mèneraient qu'à la formation noirs de carbone parasites.

Les travaux de Hirt et Palmer [17,18], réalisés à partir du précurseur méthane (CH_4) vont également dans ce sens. Ils montrent que l'énergie d'activation apparente pour le dépôt de pyrocarbone est d'environ 425 kJ/mol. Cette valeur étant identique à celle de l'énergie de dissociation d'une liaison C-H dans le méthane, la formation du pyrocarbone ne serait pas directement issue d'une réaction hétérogène de dépôt de méthane, mais serait contrôlée par la réaction homogène de décomposition du précurseur (en radicaux CH_3 ou CH_2).

En 1965, en étudiant le dépôt de carbone dans les lits fluidisés à partir de méthane, Bokros distingue trois types de pyrocarbone, différenciés par leurs microtextures [19,20] :

- les pyrocarbones laminaires,
- le pyrocarbone granulaire,
- le pyrocarbone isotrope.

Le pyrocarbone isotrope est formé à des concentrations élevées de méthane et des températures intermédiaires. Il ne montre aucune réponse optique en lumière polarisée. Par contre, les pyrocarbones laminaires possèdent des cristallites de petite taille aux degrés d'orientation préférentielle plus ou moins élevés. Ils sont formés à des concentrations intermédiaires de CH_4 et aux faibles températures. Le pyrocarbone granulaire est une variété formée à haute température, aux cristallites de grande taille, bien ordonnés.

En parallèle, Bokros a repris le modèle de Grisdale et l'a modifié en proposant que les larges molécules planes de type aromatique, issues de la maturation de la phase gazeuse, puissent se déposer directement à la surface. La texture du pyrocarbone résulterait donc d'une compétition entre le dépôt de ces larges molécules, favorisant une forte anisotropie, et

l'incorporation de particules liquides ou solides formées en phase gazeuse, favorisant une texture isotrope. Son modèle lui permet d'expliquer le passage d'une texture de type laminaire à une texture isotrope.

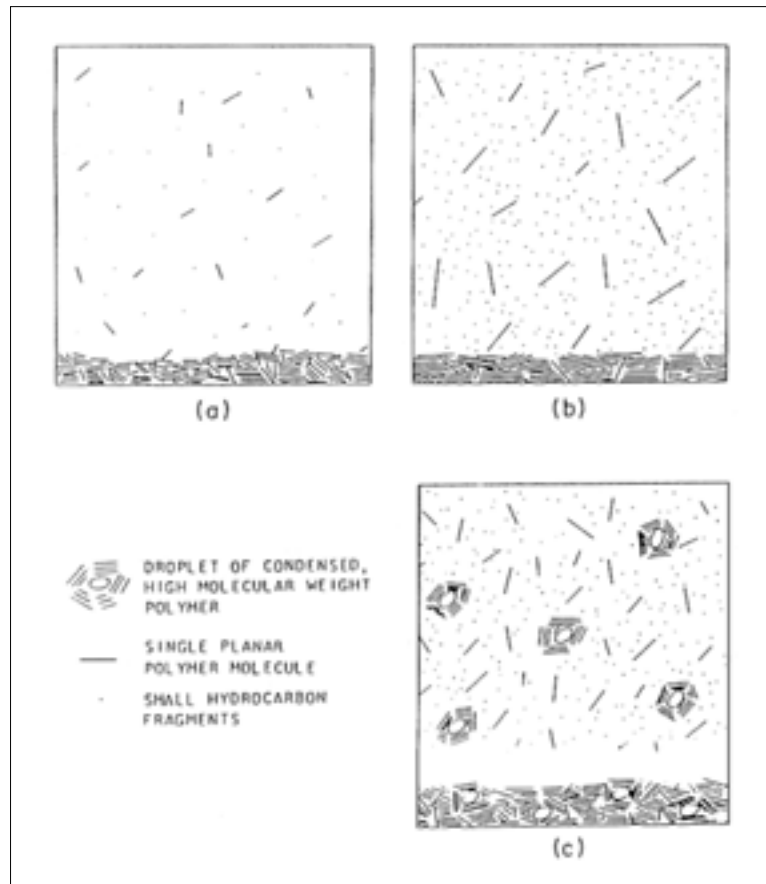


Figure 8 : Illustration des mécanismes de formation de différents types de pyrocarbone selon le modèle de Bokros [20] :

- Formation d'un pyrocarbone laminaire faiblement anisotrope
- Formation d'un pyrocarbone laminaire fortement anisotrope
- Formation d'un pyrocarbone isotrope

En 1960, Diefendorf réalise une série d'expériences sur le dépôt de pyrocarbone avec variation du paramètre pression [21]. Elles semblent mettre en évidence que les réactions en phase gazeuse jouent un rôle important dans le mode de croissance du pyrocarbone et la texture associée. Il interprète ses observations en proposant les mécanismes de formation suivants :

- Aux très basses pressions des gaz de pyrolyse, la croissance se fait latéralement, atome par atome, depuis le bord des plans de graphène ou éventuellement depuis les défauts. Diefendorf évoque la difficulté de générer de nouvelles couches.
- Aux pressions légèrement plus élevées, les réactions en phase gazeuse deviennent importantes. La nucléation de nouvelles couches se produirait grâce au dépôt de larges molécules polyaromatiques, la croissance depuis ces germes se faisant toujours atome par atome. Dans ce mode de dépôt, la structure est nettement mieux ordonnée que dans le précédent.
- Enfin, aux pressions plus élevées, des particules de suies se forment dans la phase gazeuse et viendraient s'incorporer dans le dépôt, perturber sa texture et abaisser sa densité.

Plus tard, Diefendorf a tenté de relier plus précisément l'effet de la composition de la phase gazeuse sur le type de texture de pyrocarbone déposé [22]. En travaillant à partir du précurseur méthane, il a distingué trois types de microtexture qu'il nomme : "low temperature", "laminar aromatic" et "isotropic sooty". Le dépôt du pyrocarbone "low temperature" est obtenu dans des conditions opératoires où la phase gazeuse a peu évolué, tandis que le dépôt du pyrocarbone "laminar aromatic" correspond à un état de maturation plus avancé ; dense et très anisotrope, il serait issu du dépôt de larges molécules aromatiques polycycliques (HAP). Mais ces dernières seraient également à l'origine de la formation des particules de noir de carbone, lesquelles favoriseraient les textures isotropes ou "isotropy sooty". Notons que son approche comporte de nombreuses similitudes avec celle de Bokros, mais en s'affranchissant de la notion de gouttelette.

Lorsque le pyrocarbone "laminar aromatic" est présent en milieu de réacteur, le pyrocarbone "low temperature" est présent en amont et le pyrocarbone "isotropic sooty" en aval. Ceci illustre clairement **l'influence des réactions homogènes sur l'apparition d'une texture donnée**. Par conséquent, Diefendorf insiste sur la nécessité de préciser la géométrie du réacteur et la position à laquelle l'observation est faite. Il insiste aussi sur le fait que **si, d'un point de vue thermodynamique, la présence d'un certain type d'espèces dans le gaz dépend de la température et de la pression, l'aspect cinétique est souvent primordial**. Par exemple, si l'on se place à une température comprise entre 900°C et 2000°C favorable à la stabilité des espèces aromatiques, elles peuvent ne pas se former si la pression et le temps de séjour du gaz en zone chaude sont trop faibles.

Lieberman et Pierson ont effectué des infiltrations de préformes fibreuses à partir du précurseur méthane, et avec un gradient de température (TG-CVI). Selon les régions où le dépôt est analysé, il mettent en évidence trois types de pyrocarbone [23,24] :

- le pyrocarbone "smooth laminar" ou laminaire lisse (LL),
- le pyrocarbone "rough laminar" ou laminaire rugueux (LR),
- Le pyrocarbone isotrope (ISO).

Ces trois types de texture sont rencontrés successivement, dans l'ordre LL-LR-ISO lorsque la température augmente. Cette évolution d'un pyrocarbone laminaire vers un pyrocarbone isotrope rejoint les travaux effectués précédemment par Bokros et Diefendorf. Mais Lieberman et Pierson ont caractérisé plus finement les pyrocarbures laminaires. L'observation en lumière polarisée met en évidence un premier type de pyrocarbone possédant un pouvoir réflecteur moyen. Les croix d'extinction ou "croix de Malte" étant larges et bien défini au bord (fig. 9a), ils le nomme donc pyrocarbone laminaire lisse. Puis la texture évolue de manière franche vers un pyrocarbone au pouvoir réflecteur élevé, donc plus anisotrope, avec des croix de Malte plus contrastées mais irrégulières (fig 9b). Ils le nomment pyrocarbone laminaire rugueux. Enfin, la dernière texture observée, le pyrocarbone isotrope, montre un pouvoir réflecteur quasi nul. La transition entre les microtexture LR et ISO est très progressive. Dans cette zone de transition, le pyrocarbone LR prend une texture granuleuse où les grains deviennent de plus en plus petits et de plus en plus nombreux au fur et à mesure que l'on tend vers la texture isotrope. Ceci est également en accord avec les observation de Bokros.

Ils supposent que la formation du pyrocarbone aurait lieu à partir de l'acétylène et du benzène. La microtexture obtenue dépendrait du rapport $R = C_2H_2 / C_6H_6$. Le pyrocarbone laminaire rugueux se formerait pour $5 < R < 20$, alors que les pyrocarbures laminaire lisse et isotrope se formeraient pour des valeurs de R respectivement inférieures et supérieures. Cependant, pour calculer la valeur de ce rapport, ils considèrent que la phase gazeuse est en équilibre thermodynamique, ce qui est loin d'être la cas dans les conditions classiques de la CVI, comme l'a fait remarquer Diefendorf !

Les travaux de Loll *et al.* [25, 26], effectués dans le cadre de l'I-CVI à partir du précurseur méthane, confirment les résultats de Pierson et Lieberman au niveau des types de microtextures. De plus, ils montrent que les pyrocarbures LL, LR et ISO se différencient également par leurs propriétés physiques (mécanique, thermique, électrique et magnétique). En particulier, ils montrent que **la texture LR se distingue des autres par une densité plus élevée et une bonne aptitude à la graphitisation**. Ceci est la conséquence de sa plus grande

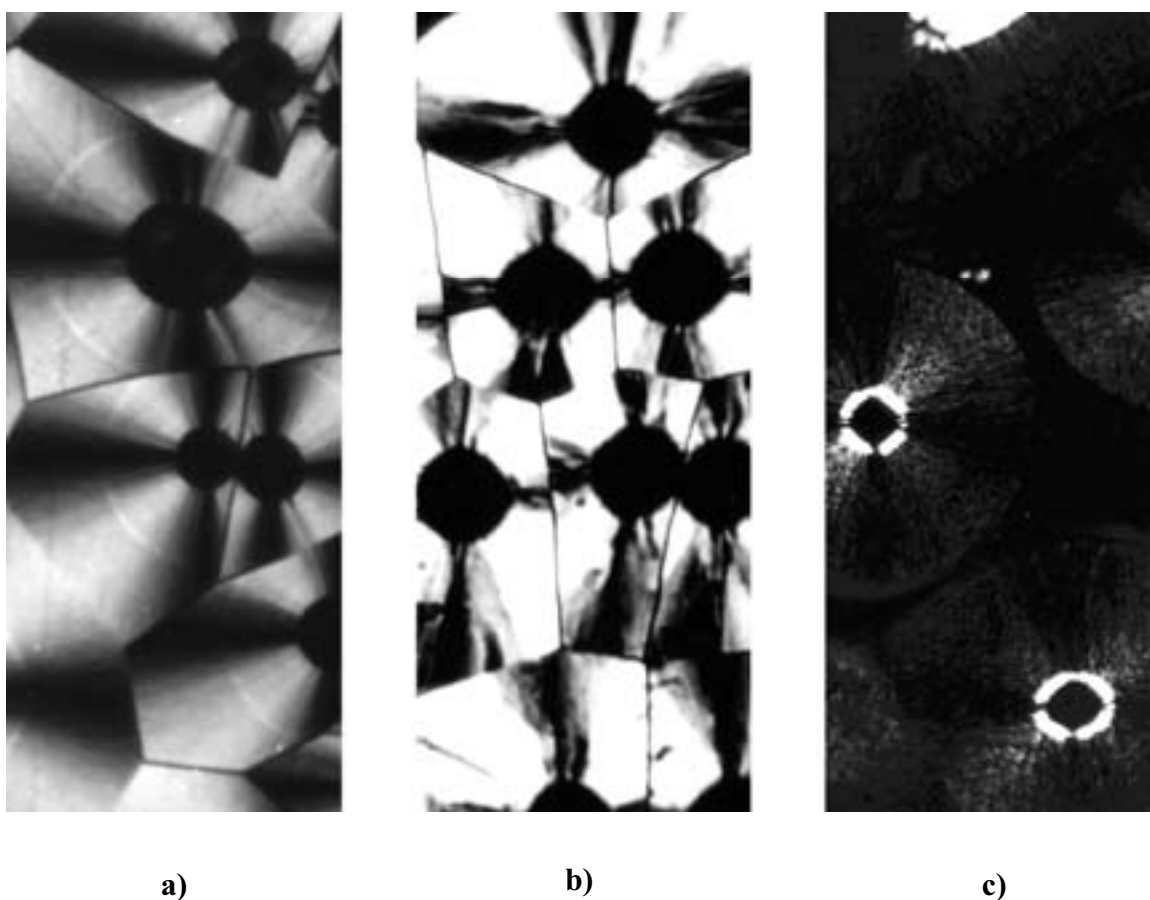


Figure 9 : Pyrocarbones laminaire lisse (a), laminaire rugueux (b) et isotrope (c) observés en microscopie optique en lumière polarisée [27].

anisotropie et de son meilleur degré d'organisation. **Le pyrocarbone LL n'est que partiellement graphitisable, et le pyrocarbone isotrope est non graphitisable.**

Entre temps, Tesner et son équipe ont continué leurs travaux. Ils fournissent un très grand nombre de résultats expérimentaux de dépôt de pyrocarbone effectués à partir de divers hydrocarbures précurseurs, en se concentrant uniquement sur les aspects de cinétique (sans corrélation avec les types de texture). Ils ont réalisé ces dépôts à des températures aussi basses que possible et supposent ainsi que les réactions homogènes sont négligeables. Dans ces conditions, le dépôt se ferait donc directement à partir de l'espèce introduite. Ainsi, ils en déduisent des lois de cinétique hétérogène en supposant une réaction d'ordre 1 par rapport à l'espèce précurseur [28]. Il semble alors que trois groupes d'hydrocarbures se distinguent :

- les hydrocarbures saturés (méthane, éthane et propane) avec des énergies d'activation associées élevées (272, 268 et 264 kJ/mol),
- les hydrocarbures insaturés (éthylène, propylène, butadiène et acétylène) avec des énergies d'activation associées relativement faibles (155,151, 142 et 138 kJ/mol),

- et les hydrocarbures aromatiques (benzène, naphthalène et anthracène) avec des énergies d'activation associées intermédiaires (230,222 et 218 kJ/mol).

Les travaux qui viennent d'être décrits ont apporté les premiers résultats fondamentaux sur la formation du pyrocarbone. Les grandes familles de pyrocarbone ont pu être identifiées (*cf.* tableau 1), ainsi que leurs propriétés, et les conditions plus ou moins favorables à leur obtention. Mais sur ce dernier point, les contradictions sont encore nombreuses. Les paramètres pression, température, temps de séjour du gaz en zone chaude, la nature du précurseur, et le rapport surface sur volume de la zone de dépôt semblent tous être des critères potentiellement prépondérants. Dans la littérature, ces paramètres sont rarement tous fournis, et rares sont les études réellement comparables. Certains auteurs ont établi des diagrammes d'existence des différents types de pyrocarbones en fonction de deux de ces paramètres [22,25,26], mais ceux-ci ne sont valables que pour des valeurs bien définies des autres paramètres.

Pyrocarbone (microtexture)	Angle d'extinction (Ae)	Aspect	Densité après graphitisation
Laminaire sombre	$4^\circ \leq Ae < 12^\circ$	Présence de cônes mononucléés - sombre	Inférieure au PyC LL (et peu graphitisable)
Laminaire lisse (LL)	$12^\circ \leq Ae < 18^\circ$	Présence de cônes mononucléés	$1,9 \leq d \leq 2$ graphitisation partielle
Laminaire rugueux (LR)	$18^\circ \leq Ae < 25^\circ$	Présence de cônes mononucléés	$2,1 \leq d \leq 2,2$ graphitisation complète
Laminaire granulé	$18^\circ \leq Ae < 25^\circ$	Présence de cônes polynucléés (\rightarrow grains)	Proche PyC LR graphitisation complète
Isotrope (Iso)	$0^\circ \leq Ae < 4^\circ$	Pas de cône	$d \approx 1,65$ très peu graphitisable

Tableau 1 : Synthèse des principaux types de pyrocarbones [25,26,40,55,56]

NB : La densité du graphite est de 2,27. Le rapport de la densité d'un pyrocarbone sur la densité du graphite fournit sa microporosité interne.

En fait, à ce stade, la chimie du pyrocarbone reste encore très mal connue, même si Bokros et Diefendorf ont proposé des mécanismes de formation très intéressants du point de vue qualitatif.

Dans la plupart des travaux qui suivent, les modèles proposés ne considèrent qu'un seul mécanisme de dépôt : soit à partir d'espèces aliphatiques, soit à partir d'espèces aromatiques.

Ces travaux sont présentés dans les deux sous-parties qui suivent, la première pour les modèles basés sur la chimisorption d'espèces aliphatiques (*cf.* IV.2.2), la deuxième pour les modèles basés sur le dépôt à partir du benzène et/ou d'espèces polyaromatiques (HAP) (*cf.* IV.2.3). Le benzène (C_6H_6) occupe une place particulière, car c'est en quelque sorte le motif de base pour un plan de graphène. C'est probablement ce qui a incité certains auteurs à considérer cette molécule comme précurseur direct du pyrocarbone.

Il faudra attendre des travaux plus récents pour retrouver des études plus globales et des modèles mixtes semblables à celui proposé par Diefendorf. Les modèles de ce type seront présentés dans une troisième et dernière sous-partie (*cf.* IV.2.4).

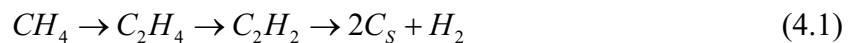
IV.2.2 Modèles basés sur la chimisorption d'espèces aliphatiques

En pétrochimie, dans le cadre du craquage des alcanes (propane, éthane), le dépôt du pyrocarbone sur les parois des réacteurs est un phénomène parasite. La littérature sur la cinétique de ces dépôts est abondante, mais l'aspect structural est malheureusement rarement envisagé. Certains auteurs envisagent un mécanisme de dépôt du pyrocarbone mettant en jeu des espèces insaturées ou radicalaires [29,30,31].

Murphy et Carroll [32] ont étudié la cinétique de dépôt du pyrocarbone à partir du précurseur acétylène (C_2H_2), toujours sans corrélation avec des analyses microtexturales. Ils ont déterminé une énergie d'activation apparente pour le dépôt de 278 kJ/mol et supposent que le précurseur ultime est C_2H_2 . De plus, ils confirment le rôle inhibiteur de l'hydrogène dans la cinétique de dépôt. Ils proposent un mécanisme de croissance du pyrocarbone par chimisorption des molécules de C_2H_2 sur les sites actifs à la surface du dépôt. Leurs expériences semblent montrer que le mécanisme de dépôt est d'ordre 0, et ils expliquent ceci par un phénomène de saturation des sites actifs. L'effet inhibiteur de l'hydrogène s'expliquerait par sa capacité à se chimisorber sur les mêmes sites actifs.

Frenklach a développé un modèle pour décrire la croissance des particules de noir de carbone [33]. Rappelons qu'il est fort probable que le mécanisme de croissance de ces particules soit identique aux processus hétérogènes mis en jeu dans le dépôt de pyrocarbone. De manière purement théorique, il transpose son mécanisme HACA, développé à l'origine pour décrire la croissance des hydrocarbures polyaromatiques (ou HAP) en phase homogène [34], en un processus hétérogène qui met en jeu la chimisorption de C_2H_2 sur des sites en configuration bateau. Le mécanisme HACA explique la croissance des HAP de la manière suivante : un noyau aromatique est activé par arrachage d'un hydrogène, ce qui permet l'addition d'une molécule d'acétylène. Puis un deuxième hydrogène est arraché en ortho du groupement éthynyl, ce qui permet la cyclisation et la formation d'un nouveau noyau aromatique.

Enfin, Bammidipati *et al.* [35] ont travaillé sur le dépôt CVD de pyrocarbone à partir de méthane. Ils ont déterminé expérimentalement la vitesse de dépôt du pyrocarbone en fonction du débit de CH_4 injecté. Ils ont ensuite considéré plusieurs modèles chimiques possibles, mettant en jeu divers espèces aliphatiques directement issues de la pyrolyse de CH_4 telles que C_2H_2 , CH_3 , C_2H_4 , C_4H_4 , toutes susceptibles de conduire au dépôt du pyrocarbone, ainsi que H_2 . Ces modèles ont été implémentés dans un code de CVD, avec des données cinétiques issues de la littérature pour les réactions homogènes. En recalant au mieux les cinétiques hétérogènes par rapport aux vitesses de dépôt expérimentales (technique des coefficients de collage), ils montrent que le modèle le plus représentatif est du type :



D'après ces calculs, l'acétylène serait donc le précurseur ultime du pyrocarbone.

IV.2.3 Modèles basés sur le dépôt à partir du benzène et/ou d'espèces polyaromatiques

Lors de la pyrolyse des hydrocarbures, Lahaye *et al.* [36] proposent un mécanisme proche de celui de Grisdale, dans lequel le dépôt parasite de pyrocarbone se forme à partir de gouttelettes issues de la condensation en phase gazeuse des HAP. Chen et Back soutiennent aussi cette thèse [37].

Lee *et al.* [38] ont étudié le carbone déposé dans des lits fluidisés à partir du précurseur propane (C_3H_8). Les conditions sont telles que le pyrocarbone obtenu est toujours de type isotrope. Ils obtiennent une énergie d'activation apparente pour le dépôt de 171 kJ/mol. Compte tenu de la morphologie des textures déposés, ils optent pour la théorie des gouttelettes, mais supposent également que des complexes aromatiques viennent se déposer directement à la surface, sur et entre les gouttelettes, comblant ainsi en partie les microporosités. Ils rejoignent donc les vues de Bokros.

Pour expliquer la formation de particules carbonées dans les milieux interstellaires, Keller propose également un processus de condensation des HAP [39]. Mais selon lui, ces ensembles de molécules ne sauraient être assimilés à des gouttelettes.

Mc Allister *et al.* se sont intéressés à l'infiltration de substrats fibreux à partir du propylène ou propène (C_3H_6) [40]. Ils montrent que la vitesse de dépôt augmente avec la température, le temps de séjour du gaz en zone chaude, et la concentration en C_3H_6 . L'énergie d'activation apparente obtenue est de 220 kJ/mol. Ils observent une transition LL \rightarrow LR quand le temps de séjour augmente, mais ne proposent qu'un seul mécanisme de dépôt. Le propène serait à

l'origine d'un processus de polymérisation, et à partir d'une certaine taille critique, les espèces formées pourraient conduire directement au dépôt.

Lucas et Marchand [41] ont analysé les espèces polyaromatiques à l'aide d'un chromatographe lors de la pyrolyse de CH_4 et ont essentiellement détecté du naphthalène, de l'acénaphthylène, du phénanthrène, de l'anthracène, du fluoranthène et du pyrène. Ils attribuent la croissance du pyrocarbone à ces espèces.

Fau-Canillac *et al.* [42] ont analysé la phase gazeuse issue de la pyrolyse du propane par spectrométrie de masse. Ils en déduisent que le benzène serait une espèce préférentielle pour le dépôt de pyrocarbone.

Quant à Lewis *et al.* [43], ils ont analysé les textures de pyrocarbones déposés dans des préformes densifiées par F-CVI. Ils montrent que le modèle empirique de Lieberman et Pierson conduit à des prévisions relativement fiables.

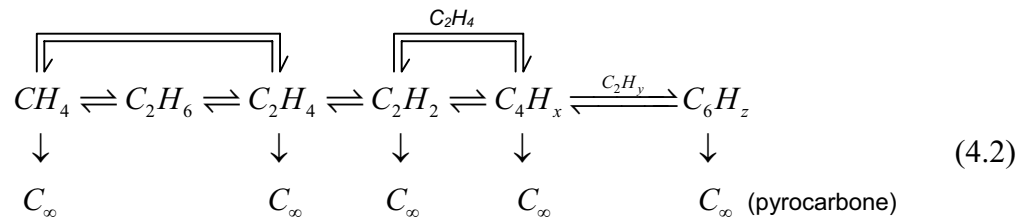
Enfin, Glasier *et al.* ont étudié le dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur éthane (C_2H_6), pour différents temps de séjour. Ils ont analysé les effluents condensés liquides à la sortie du réacteur à l'aide de la chromatographie et ont détecté de nombreuses espèces, et en particulier la présence de nombreux HAP. Dans un premier temps [44], ils associent la croissance du pyrocarbone à la présence de benzène, puis après avoir établi une corrélation entre la vitesse de dépôt du pyrocarbone et la quantité de HAP de petite taille tels que le styrène, l'indène et le fluorène, en fonction du temps de séjour, ils considèrent que les espèces de ce type seraient les précurseurs ultimes du pyrocarbone [45].

IV.2.4 Modèles mixtes

IV.2.4.a) Les travaux de Hüttinger *et al.*

Hüttinger et son équipe se sont intéressés à la CVD et à la CVI du pyrocarbone. Ils ont fourni un grand nombre de résultats expérimentaux, et diverses interprétations. Nous tentons d'en dégager les grandes lignes.

Benzinger *et al.* [46, 47] ont travaillé à partir du précurseur méthane. Ils soulignent l'importance des réactions homogènes qui conduisent à l'apparition d'espèces de plus en plus lourdes et de plus en plus réactives vis-à-vis du processus hétérogène, à mesure que le temps de séjour augmente. Ils pensent que les espèces aliphatiques peuvent former du pyrocarbone, mais que le benzène intervient de façon dominante. Dans ces travaux, l'aspect microtexture n'est pas abordé. Becker *et al.* [48,49,50,51] ont effectué des analyses de gaz par chromatographie en phase gazeuse à partir de nombreux précurseurs. Elles confirment les observations précédentes sur le rôle des réactions homogènes et l'importance du gaz précurseur, de sa pression partielle, du temps de séjour, de la température et du rapport surface sur volume de la zone de dépôt. A partir du méthane, le modèle proposé est le suivant :



Ils insistent également sur l'effet inhibiteur de l'hydrogène vis-à-vis du processus hétérogène, par sa capacité à se chimisorber sur les sites actifs à la surface du dépôt. Enfin, Hüttinger et son équipe se sont tout particulièrement intéressés à l'effet de la variation du rapport surface sur volume [51] :

- lorsque ce rapport est faible, les espèces légères sont peu consommées par les réactions hétérogènes de dépôt et la maturation de la phase gazeuse vers des espèces plus lourdes est favorisée. La vitesse de dépôt est élevée et le pyrocarbone obtenu, de type laminaire lisse, serait alors issu de ces espèces lourdes (en C_6 notamment, et éventuellement les HAP).
- Lorsque ce rapport est élevé, les espèces légères seraient largement consommées par les réactions hétérogènes de dépôt, et le pyrocarbone obtenu est de type laminaire rugueux. Dans ce cas, la vitesse de dépôt est faible, l'infiltration de préformes est donc favorisée.

IV.2.4.b) Les travaux effectués au LCTS

Les premiers résultats du LCTS sur les mécanismes de formation du pyrocarbone sont obtenus dans le cadre de la thèse de Dupel [52]. Il densifie par CVI pulsée des pores modèles de section rectangulaire, à partir des précurseurs CH_4 et C_3H_8 . Pour les faibles temps de séjour (ou durée de pulse), le pyrocarbone déposé est de type LL sur toute la longueur. Pour les temps de séjour plus longs, le pyrocarbone déposé est de type LR à l'entrée du pore, et l'on revient progressivement vers une texture LL en fond de pore. Pour Dupel *et al.* [53,54,55], ceci s'explique par l'existence de deux mécanismes de dépôt :

- I : lorsque la maturation de la phase gazeuse est peu avancée (faibles temps de séjour), ce sont les espèces légères (aliphatiques) qui conduisent au dépôt de pyrocarbone LL,
- II : lorsque la maturation de la phase gazeuse est avancée (longs temps de séjour), ce sont les HAP qui, par condensation sur la surface, conduisent au dépôt de pyrocarbone LR.

Les mécanismes I et II pourraient se produire simultanément, et plus le mécanisme II est prédominant, plus la texture du pyrocarbone obtenu est anisotrope. Par contre, le mécanisme I implique des vitesses de dépôt plus faibles et une meilleure uniformité du dépôt.

Un peu plus tard, Féron a étudié la CVD/CVI du pyrocarbone à partir du précurseur propane (C_3H_8) [56]. Il a déterminé expérimentalement les vitesses de dépôt de pyrocarbone pour une large gamme de température et de temps séjour. Une des courbes correspondantes est donnée à la figure 10. En calculant les énergies d'activation apparentes associées à ces dépôts, Féron *et al.* [57,58] en ont déduit l'existence de quatre domaines cinétiques (*cf.* fig. 11) :

- domaine 1 : les vitesses de dépôt sont très faibles mais augmentent en fonction du temps de séjour, le propane est en phase de décomposition,
- domaine 2 : La vitesse de dépôt se stabilise, le propane est entièrement décomposé. L'énergie d'activation apparente est de 175 kJ/mol.
- domaine 3 : La vitesse de dépôt augmente. L'énergie d'activation apparente varie entre 240 et 380 kJ/mol.
- domaine 4 : La vitesse de dépôt décroît. L'énergie d'activation apparente semble redescendre à 175 kJ/mol.

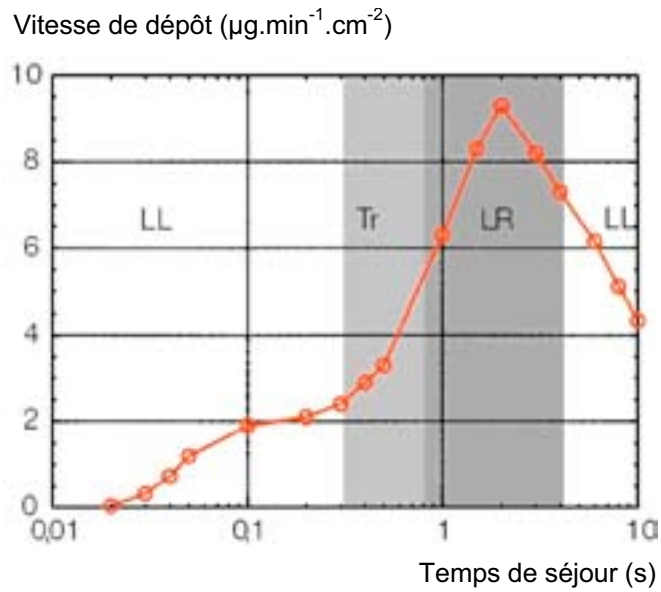


Figure 10 : Vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour à $P=2$ kPa et $T=1300$ K [56]

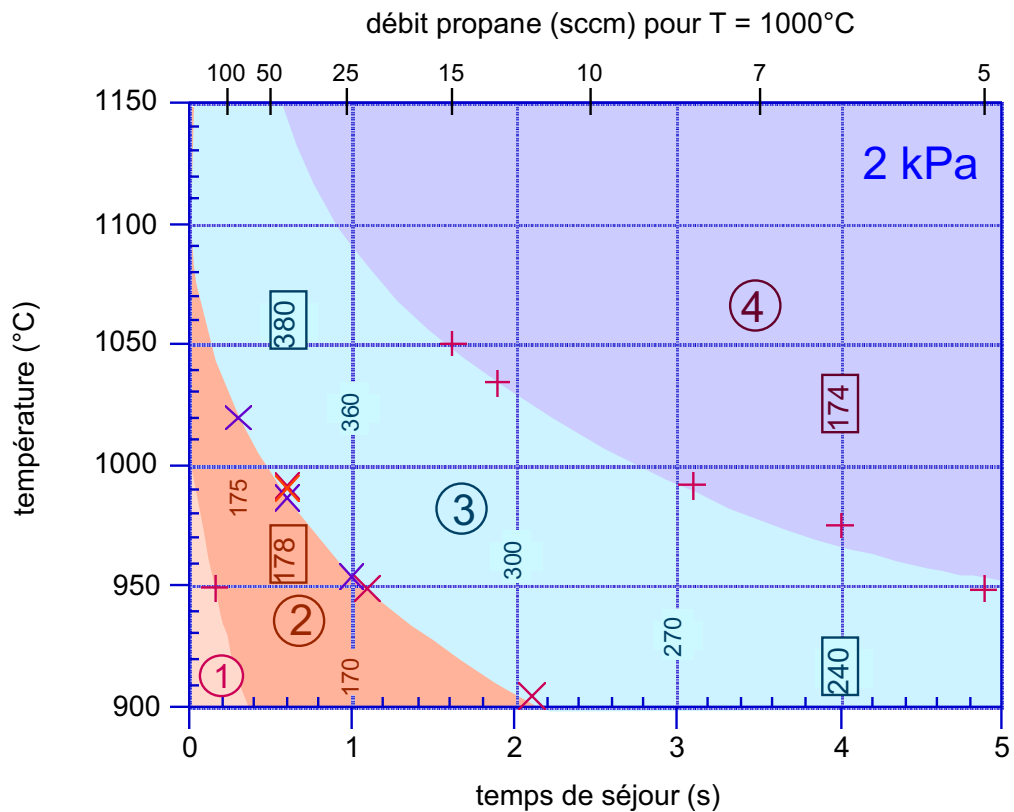


Figure 11 : Diagramme isobare ($P=2$ kPa) donnant les limites des différents domaines cinétiques et les énergies d'activation apparentes (kJ/mol) [56]

Des préformes de petite taille ont été densifiées dans des conditions correspondant à ces différents domaines, et l'analyse du pyrocarbone déposé montre que (fig. 10) :

- le domaine 2 correspond à un dépôt de pyrocarbone LL,
- à l'intérieur du domaine 3, le pyrocarbone transite vers un LR,
- on revient à un pyrocarbone LL dans le domaine 4.

En se basant sur ces résultats, Féron et Langlais [56,58] proposent le modèle chimique suivant :



A l'intérieur du domaine 1, le propane se décompose pour former des espèces *B* de type aliphatique. Ces espèces conduisent au dépôt du pyrocarbone LL (domaine 2) et également par maturation de la phase gazeuse à des espèces *C* polyaromatiques. Ces espèces *C* conduisent au pyrocarbone LR. Lorsque le temps de séjour est très long, les espèces *C* sont appauvries par le processus hétérogène, tandis que les espèces *B* sont encore présentes en grande quantité. On revient donc à un dépôt de pyrocarbone LL.

Notons que ce travail est particulièrement important dans le cadre de notre étude, car le modèle chimique qu'il propose servira de base aux développements qui vont suivre dans ce mémoire.

Les travaux de Lavenac [59] sont venus confirmer et approfondir ceux de Féron. Une analyse par spectrométrie infrarouge (IRTF) et par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse a permis de corréliser l'évolution de la composition de la phase gazeuse (*e.g.* formation de HAP à température et temps de séjour croissant) avec la transition microtexturale LL→LR. De plus, une étude sur substrat de HOPG a mis en évidence une nucléation lente et localisée (liée à la présence de sites réactifs) du pyrocarbone LL et une nucléation rapide et uniforme (indépendante de la présence de sites réactifs) du pyrocarbone LR. Une analyse de la composition et de la nanostructure (par microscopie électronique en transmission) a conduit à décrire le pyrocarbone LL comme constitué de couches carbonnées étendues mais très distordues et le pyrocarbone LR de couches carbonnées parallèles au plan d'anisotropie mais peu étendues.

Lavenac *et al.* [59,60] en viennent à la conclusion suivante : le pyrocarbone LL résulte majoritairement de processus de chimisorption d'espèces aliphatiques ou polycycliques issues d'une maturation limitée, alors que le pyrocarbone LR résulte principalement de processus de physisorption de HAP issus d'une forte maturation.

La compréhension des mécanismes de dépôt de pyrocarbone passe par une bonne connaissance des processus chimiques homogène (pyrolyse) et hétérogène (dépôt) mis en jeu à partir d'un précurseur gazeux. Le LCTS étudiant principalement le dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur propane, Descamps a décidé de concentrer ses efforts sur la compréhension du processus chimique homogène induit par ce précurseur, en abordant le problème sous l'angle de la modélisation [60]. Il a donc construit un modèle de chimie complexe pour la pyrolyse du propane à partir de toutes les données bibliographiques qu'il a pu réunir. Grâce à des méthodes de réduction classiques et fiables, un modèle comptant 40 espèces chimiques et 136 réactions a été obtenu. Concernant les espèces légères, les résultats de ces calculs ont pu être validés d'un point de vue semi-quantitatif par rapport aux analyses de phase gazeuse par spectrométrie infrarouge effectuées par Lavenac.

Les voies réactionnelles de décomposition du propane puis de maturation des espèces aliphatiques vers le benzène et les HAP sont résumées à la figure 12.

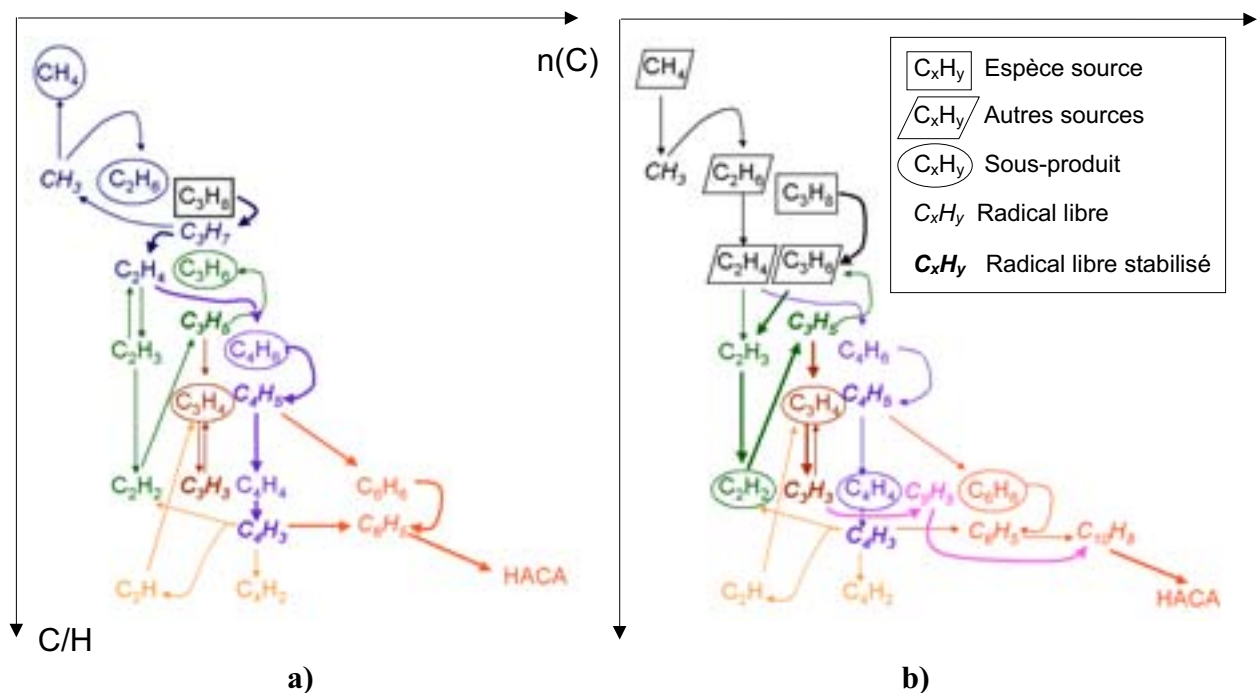


Figure 12 : Voies réactionnelles privilégiées pour la formation du benzène à partir du propane à $T=1100\text{ K}$ (a) et $T=1300\text{ K}$ (b) [60]

Parmi les différents chemins réactionnels envisagés pour expliquer la formation du benzène, deux d'entre eux semblent être privilégiés par Descamps *et al.* [62] :

- la dimérisation des radicaux propargyl (C_3H_3). La formation de ces radicaux ne découle pas directement d'une déshydrogénation du propane, mais passe par la formation d'espèces en C_2 . Cette voie est négligeable à basse température.

- une voie par les radicaux en C_4 (C_4H_5 et C_4H_3). Cette voie requiert également la présence d'espèces en C_2 .

Pour modéliser la formation des HAP, le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction, Condensation of Acetylene) de Frenklach [34] a été utilisé (*cf.* IV.2.2). Mais comme le fait remarquer Descamps, bien que ce modèle réactionnel soit le plus souvent évoqué pour expliquer la formation des HAP, des voies alternatives, et éventuellement plus rapides, passant par des radicaux stabilisés par résonance [63,64,65], pourraient également jouer un rôle prédominant.

Enfin, Descamps tente de corrélérer la composition de la phase gazeuse avec la courbe de vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour présentée à la figure 10.

Tout d'abord, en analysant les profils de pressions partielles des différentes espèces en fonction du temps de séjour (fig. 13), il montre que :

- l'acétylène et le benzène ont des profils de concentration similaires, si bien qu'il paraît difficile d'expliquer les transitions microtexturales sur la base de la compétition entre benzène et acétylène comme l'ont suggéré Lieberman et Pierson [23,24],
- les HAP ont des temps d'incubation importants. Ce phénomène est apparemment le seul qui puisse expliquer la forme des courbes de vitesses de dépôt et la transition microtexturale LL→LR. Les premiers de ce modèle HAP seraient donc bien à l'origine de la formation du pyrocarbone LR. Descamps rejoint ainsi les conclusions de Féron.

En choisissant le benzène comme espèce précurseur du pyrocarbone LL (mais il aurait tout aussi bien pu choisir l'acétylène), et le phénanthrène ($C_{14}H_{10}$, *cf.* annexe C.1 pour les formules développées) comme espèce précurseur du pyrocarbone LR en raison de son temps d'incubation adapté (correspondant à la fin du palier de vitesse de dépôt, où commence la transition microtexturale) et en utilisant un modèle de Langmuir, Descamps parvient à reproduire une partie de la courbe de vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour (fig. 14).

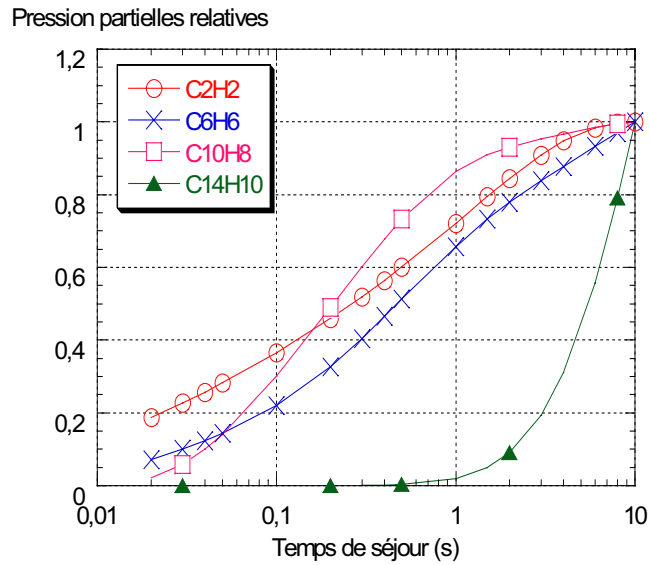


Figure 13 : Pressions partielles relatives de quelques espèces en zone chaude en fonction du temps de séjour [61]

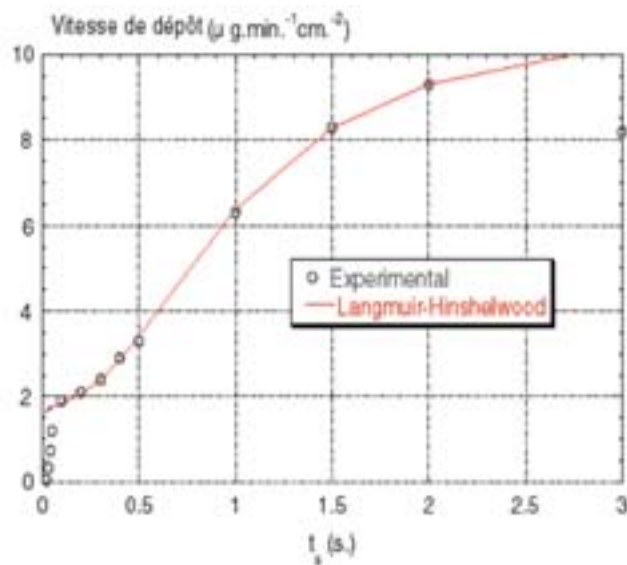


Figure 14 : Comparaison de la vitesse de dépôt expérimentale en fonction du temps de séjour à $P=2$ kPa et $T=1300$ K avec un modèle théorique de Langmuir [61]

On note que la décroissance de vitesse de dépôt dans le domaine 3 n'est pas reproduite. Descamps a supposé que l'effet des réactions hétérogènes sur la composition de la phase gazeuse était négligeable. En conséquence, ses calculs ne peuvent pas confirmer l'hypothèse de Féron qui explique cette décroissance par un appauvrissement en HAP de la phase gazeuse dû aux réactions hétérogènes. Descamps propose une autre hypothèse : il existerait une taille

de HAP optimale vis-à-vis du dépôt de pyrocarbone ; lorsque la maturation de la phase gazeuse est telle que ces HAP sont présent en quantité importante, la vitesse de dépôt est élevée, mais lorsque la maturation de la phase gazeuse est plus avancée et que les HAP sont plus développés, la vitesse décroît.

IV.2.5 Conclusion

De cette étude bibliographique, il ressort que la chimie du pyrocarbone est d'une grande complexité et reste encore incomplètement connue. Si les différents types de pyrocarbones sont relativement bien identifiés, la connaissance des processus chimiques menant à leur formation reste encore incertaine. Il semble que les différentes textures soient obtenues selon différents mécanismes, et c'est sans doute une des raisons pour lesquelles on peut trouver dans la littérature une grande variété de modèle chimiques différents.

Quoiqu'il en soit, deux grands types de modèles se dégagent : ceux qui attribuent la formation du pyrocarbone à la chimisorption d'espèce aliphatiques, et ceux qui considèrent que les précurseurs ultimes sont des HAP. Dans ce dernier cas, le mécanisme de dépôt n'est pas clairement établi : on invoque des processus de physisorption, de chimisorption, de condensation, etc ...

Les modèles les plus élaborés proposent plusieurs voies de formation menant chacune à un type de pyrocarbone. En particulier, le modèle de Féron *et al.* [58] explique la formation du pyrocarbone laminaire lisse par la chimisorption d'espèces aliphatiques et la formation du pyrocarbone laminaire rugueux par le dépôt de HAP dans une phase gazeuse dont la maturation est plus avancée.

Mais ce modèle reste essentiellement qualitatif. Le but est d'obtenir un modèle quantitatif, qui, implémenté dans un code de CVI, permette de prévoir les vitesses de dépôt et le type de pyrocarbone obtenu en fonction des conditions d'élaboration. Ce dernier point est particulièrement important puisque l'on cherche à déposer dans les préformes un type de texture bien particulier.

Nous partirons sur la base du modèle proposé par O. Féron pour tenter de développer un tel schéma cinétique.

IV.3 Etude thermique préliminaire du réacteur utilisé au LCTS

Le modèle chimique que nous proposons dans la suite de ce mémoire s'appuie en particulier sur des résultats expérimentaux obtenus par O. Féron [56,57,58], J. Lavenac [59,60] et H. Le Poche [66]. Ils ont tous utilisé un même réacteur, sur lequel nous serons amené à effectuer de nombreux calculs de transport réactif. Nous commençons donc par une présentation de ce réacteur et par une étude préliminaire centrée sur les aspects thermiques.

IV.3.1 Le réacteur de CVD/CVI

Le réacteur est constitué d'un tube en silice de 34 mm de diamètre et de 700 mm de longueur, disposé verticalement dans une enceinte en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau (fig. 15). Le système de chauffage est inductif. Le suscepteur en graphite, situé à mi-hauteur, chauffe le tube par rayonnement. Un thermocouple placé à l'intérieur du suscepteur, associé à un système de régulation, permet d'appliquer une température de consigne.

Le gaz est injecté en haut du tube, à un débit donné, à l'aide d'un débitmètre disposé en amont. A la sortie du réacteur, les gaz sont évacués par une pompe à vide. Une vanne et un manomètre permettent de contrôler la pression.

Le substrat (plot ou préforme), disposé au niveau de la limite inférieure de la zone chaude, est généralement maintenu par un fil de tungstène accroché à une microbalance, ce qui permet de contrôler la prise de masse.

Le temps de séjour correspond au temps de passage moyen des gaz dans la zone chaude. Il est estimé à l'aide de la relation suivante :

$$t_s = \frac{V}{Q_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}} \quad (4.4)$$

où :

- V est le volume de la zone chaude ($H \approx 10$ cm, $R=17$ mm),
- Q_0 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit total de gaz exprimé dans les conditions standards (*i.e.* $P_0=1$ atm et $T_0=300$ K),
- T est la température moyenne dans la zone chaude,
- P est la pression totale.

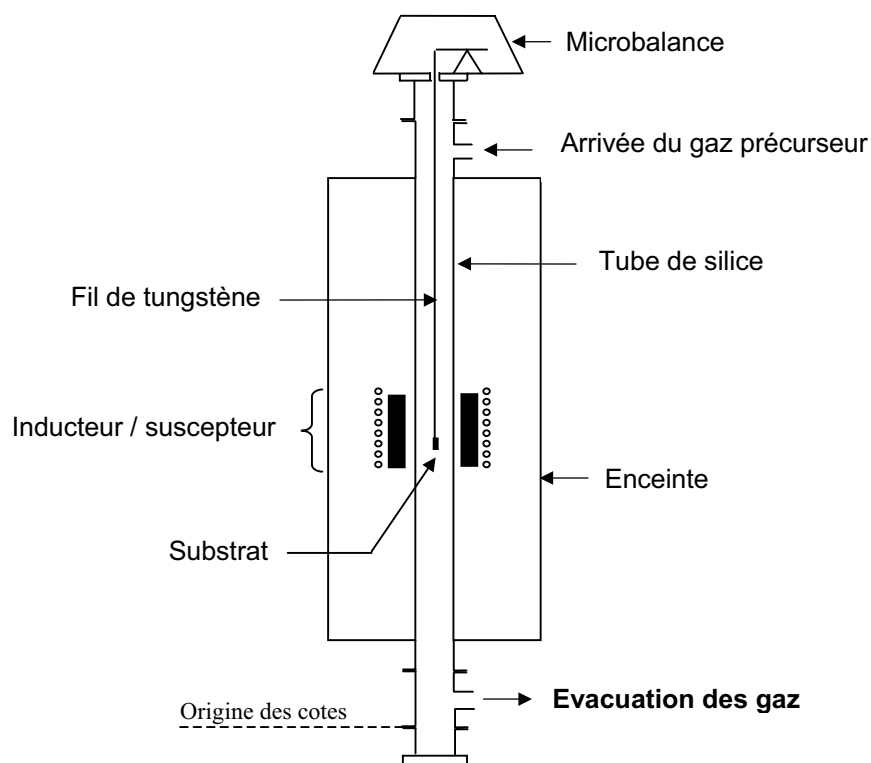


Figure 15 : Représentation schématique du réacteur

Notons que le temps de séjour ainsi calculé peut être assez éloigné du temps de séjour réel car il ne tient pas compte de la variation du nombre de moles lors de la décomposition du gaz précurseur dans la zone chaude. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Quelque soit le débit du gaz précurseur, on souhaite obtenir une zone chaude quasi isotherme, à une température T donnée, en jouant sur la température de consigne T_c . Mais en pratique, cela n'est pas toujours possible. En effet, si pour des débits modérés la conduction de la chaleur dans la phase gazeuse est suffisamment rapide pour permettre l'établissement d'un champ de température relativement constant en zone chaude, ce n'est plus le cas pour les forts débits. D'importants gradients de température s'établissent dans la phase gazeuse entre les parois chaudes et l'axe du four. Ce phénomène est particulièrement gênant car les cinétiques homogènes et hétérogènes varient très sensiblement en fonction de la température. Il nous a donc paru souhaitable d'effectuer une étude thermique préliminaire du réacteur, de manière à pouvoir estimer l'ampleur de ce phénomène pour différents débits ou temps de séjour.

IV.3.2 Profils de température expérimentaux

Des mesures ont été réalisées à l'aide d'un thermocouple placé au contact avec la paroi interne du réacteur, et également sur l'axe du réacteur, à différentes hauteurs, pour différents débits de propane, à une température de consigne T_c de 1053 °C, et une pression de 2 kPa [67].

Pour chaque débit, deux profils de température ont donc été effectués, un à la paroi, et un autre au centre du réacteur. Ce dernier est censé indiquer la température du gaz. Les trois débits différents utilisés : 1277 sccm, 365 sccm et 85 sccm, correspondent respectivement à des temps de séjour en zone chaude d'environ 0,02 s, 0,07 s et 0,3 s. Les mesures ont également été effectuées sous vide. Tous ces profils de température sont rassemblés à la figure 16.

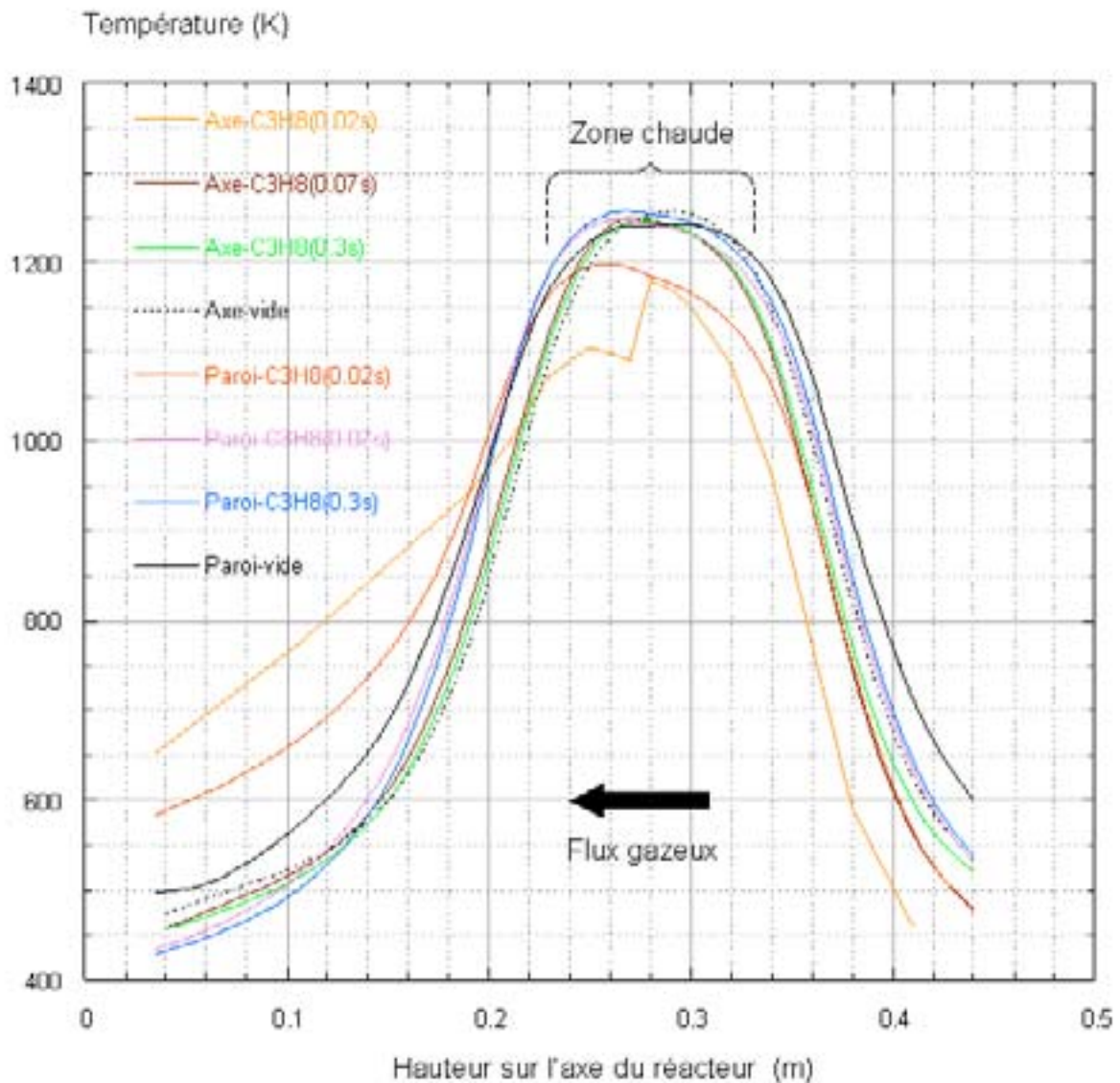


Figure 16 : Profils de température expérimentaux [67]

Le thermocouple est introduit par le haut du four et déplacé progressivement jusqu'à la position correspondant au maximum de température de la zone chaude, puis par le bas du four et déplacé jusqu'à cette même position. Cette procédure s'est avérée nécessaire pour éviter qu'un phénomène de conduction thermique à l'intérieur du thermocouple ne vienne perturber la mesure lorsqu'il traverse la zone chaude pour mesurer une zone plus froide.

Pour les moyens et longs temps de séjour (0,07 s et 0,3 s) les températures mesurées en zone chaude à la paroi et au centre du four sont proches. A la position correspondant au maximum de température ($H=0,275$ m), elles sont comprises dans un intervalle de 10 K.

Par contre, à très faible temps de séjour (0,02 s), l'écart est important : la température de paroi est 50 K plus haute que la température axiale en zone chaude. En outre, il est intéressant de constater que les deux demi-profilés déterminés sur l'axe du four ne se rejoignent pas au centre : on observe une différence de température de 100 K. Le fait que le thermocouple soit à co-courant dans un cas et à contre-courant dans l'autre conduit à cette différence de température mesurée. Il semble peu probable que ce soit la perturbation induite par le thermocouple sur l'écoulement, selon qu'il soit à co-courant ou à contre-courant, qui en soit à l'origine. Il semble en fait que l'on ne mesure pas vraiment la température du gaz au centre du four, mais plutôt le rayonnement des parois sur le thermocouple. Le gaz, plus froid, viendrait alors refroidir davantage le thermocouple lorsqu'il est à contre-courant que lorsqu'il est à co-courant. Ainsi, la température du gaz serait au moins 100 K plus basse que celle de la paroi.

On peut effectivement trouver dans la littérature des mises en garde concernant l'influence du rayonnement sur de telles mesures de température. Il nous a donc paru judicieux de réaliser une modélisation thermique du système four / gaz / thermocouple pour avoir une idée un peu plus précise de l'influence du rayonnement sur les mesures de température de gaz.

IV.3.3 Modélisation de la thermique du réacteur

Il s'agit donc de modéliser la thermique d'un gaz circulant par convection en régime laminaire dans un réacteur 2D-axisymétrique, couplé au rayonnement des parois sur un thermocouple disposé en son centre. Nous avons utilisé le code Flux-Expert qui dispose des outils nécessaires pour traiter ce type de problème.

IV.3.3.a) Propriétés et conditions aux limites

Les températures fixées aux parois du réacteur correspondent aux profils thermiques mesurés pour chaque débit considéré. Le flux gazeux à l'entrée du réacteur est représenté par un profil de vitesse parabolique. Pour l'émissivité des parois et du thermocouple, recouverts

de pyrocarbone, on a choisi une valeur de 0,96. Cette valeur élevée correspond en fait à l'émissivité d'un dépôt de noir de carbone. Le gaz a été considéré transparent au rayonnement. Le point le plus délicat concerne le choix d'un mélange gazeux représentatif. En effet, au cours de sa montée en température, le propane se décompose en différents gaz, et le mélange gazeux obtenu n'a plus du tout les mêmes propriétés de conductivité thermique que le propane pur. Ceci est illustré à la figure 17, où l'on a considéré plusieurs mélanges gazeux propane / dihydrogène et calculé leur évolution en température pour un temps de séjour de 0,02 s. Lorsqu'on utilise du dihydrogène pur, la température du gaz en zone chaude atteint pratiquement celle de la paroi à la position $H_0 = 0.275$ m (qu'on appellera position de référence). Lorsqu'on considère un mélange composé de 75 % de C_3H_8 et 25 % de H_2 (en proportions molaires), le gaz est plus froid de 400 K à la position de référence ! De plus, on remarque que ce mélange gazeux atteint son maximum de température presque 10 cm plus en aval.

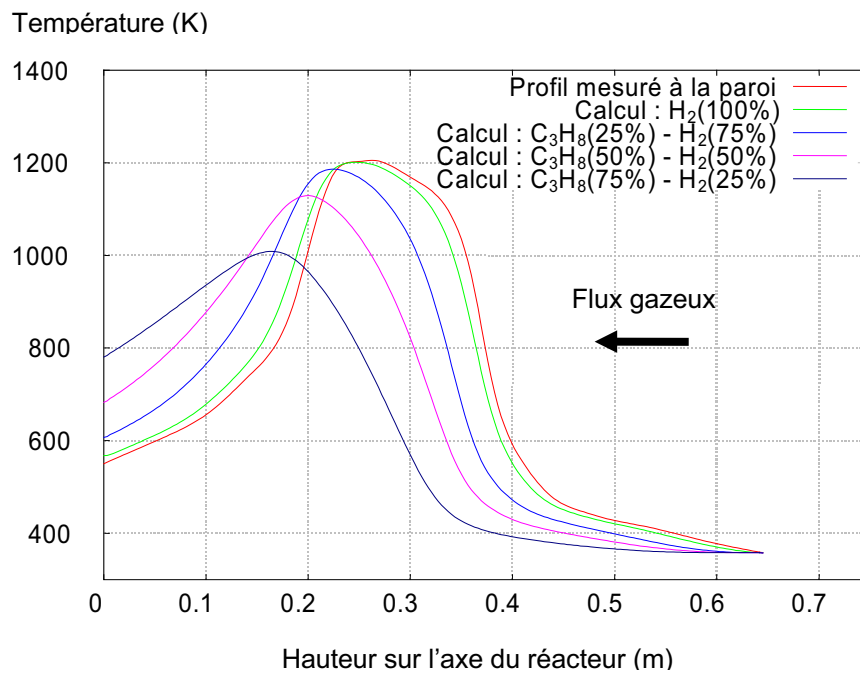


Figure 17 : Profils thermiques calculés le long de l'axe du four pour plusieurs mélange gazeux C_3H_8 / H_2 (proportions molaires) et un temps de séjour de 0,02 s.

Dans la suite, on considère une situation intermédiaire avec un mélange composé de 50 % de C_3H_8 et 50 % de H_2 . Il faut noter que ces calculs sont destinés à montrer des tendances, et non à fournir des résultats précis. Pour cela, il faudrait connaître précisément l'émissivité des parois et du thermocouple, ainsi que la composition du gaz en chaque point du réacteur.

IV.3.3.b) Couplage rayonnement / convection / conduction

On a considéré le rayonnement des parois du réacteur sur un thermocouple à contre-courant, puis sur un plot en graphite, disposés au centre de la zone chaude, couplé à la convection-conduction d'un mélange gazeux composé de 50% de C_3H_8 et 50% de H_2 , pour les temps de séjour suivants : 0,07 s et 0,02 s (fig. 18).

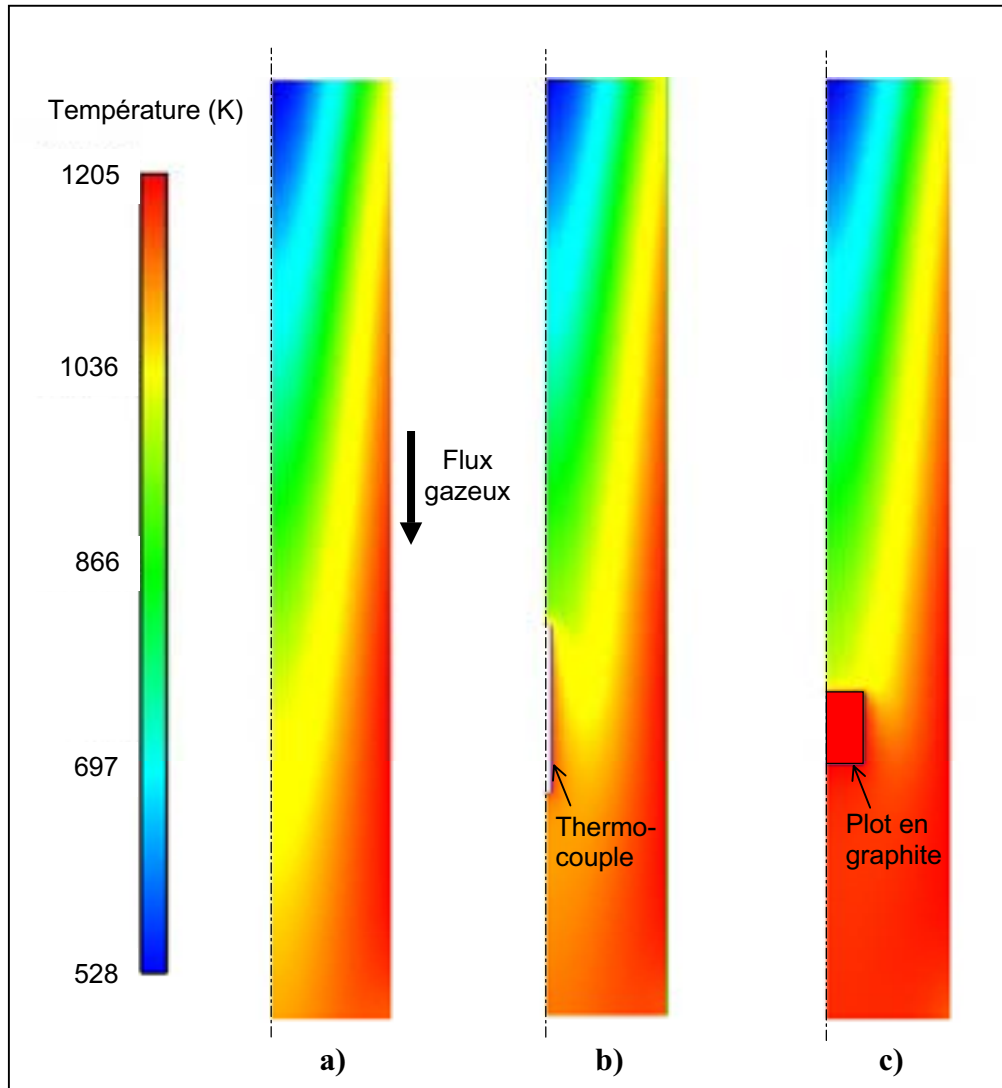


Figure 18 : Champs de température du gaz en zone chaude pour un temps de séjour de 0,02s :

a) Réacteur seul, b) Réacteur + thermocouple, c) Réacteur + plot en graphite

Les calculs montrent que le thermocouple est chauffé par le rayonnement des parois, et qu'il indique une température supérieure à celle du mélange gazeux environnant (fig. 18 et 19). Pour un temps de séjour de 0,07 s, la température calculée du gaz seul est de 1230 K à la position de référence, alors que la température calculée de l'extrémité du thermocouple est de 1250 K, soit quasiment égale à la température de la paroi (en fait légèrement supérieure, mais

cela ne peut qu'être dû à des incertitudes numériques). Et ceci est bien en accord avec les données expérimentales (fig. 19a). Pour un temps de séjour de 0,02 s, l'écart est beaucoup plus significatif : la température calculée du gaz seul est de 950 K à la position de référence, soit 250 K au dessous de la température de la paroi (1200 K), alors qu'à l'extrémité du thermocouple on calcule une température intermédiaire de 1120 K. Là encore, les calculs sont proches des données expérimentales : les mesures effectuées à contre-courant donnent une température d'environ 1100 K (fig. 19b).

Lorsqu'un plot en graphite est disposé en zone chaude (à $H = 0,265$ m), les calculs montrent qu'il est chauffé par le rayonnement des parois, tandis le gaz en amont est encore froid. L'écart est faible pour un temps de séjour de 0,07s, mais devient très conséquent pour un temps de séjour de 0,02 s : le flux gazeux à 1000 K arrive sur le plot dont la température est égale à celle des parois, soit 1200 K. La températures de 1150 K mesurée à la surface du plot (par un thermocouple disposé à l'intérieur de ce dernier dont le bout émerge à sa surface) est inférieure à celle calculée (fig. 20). On en déduit que soit l'effet du rayonnement est un peu surestimé par les calculs, soit le mélange gazeux est encore plus froid que celui considéré (avec 50 % de C_3H_8 et 50 % de H_2), et refroidit donc davantage le plot.

Quoi qu'il en soit, les calculs montrent clairement deux tendances :

- 1- L'effet du rayonnement des parois sur les mesures du thermocouple est très important. Le thermocouple indique une température intermédiaire entre celle du gaz et celle des parois.
- 2 - Aux très faibles temps de séjour ($< 0,07$ s), le gaz n'a pas le temps de se réchauffer et arrive en zone chaude à une température bien inférieure (de plusieurs centaines de Kelvin) à celle des parois et du plot en graphite.

Remarques :

- Expérimentalement, il est possible d'augmenter la température de consigne T_c jusqu'à obtenir la température souhaitée au niveau du thermocouple, même à très faible temps de séjour. On aura ainsi compensé l'effet de refroidissement du flux gazeux sur le thermocouple. Mais pour autant, le gaz sera toujours plus froid que le thermocouple puisque la température de ce dernier est en partie imposée par le rayonnement des parois. Il faudrait encore davantage augmenter T_c pour amener le flux gazeux à la bonne température moyenne, mais sans moyen de contrôle réel de la température vraie du gaz : cela semble impossible à maîtriser d'un point de vue expérimental.

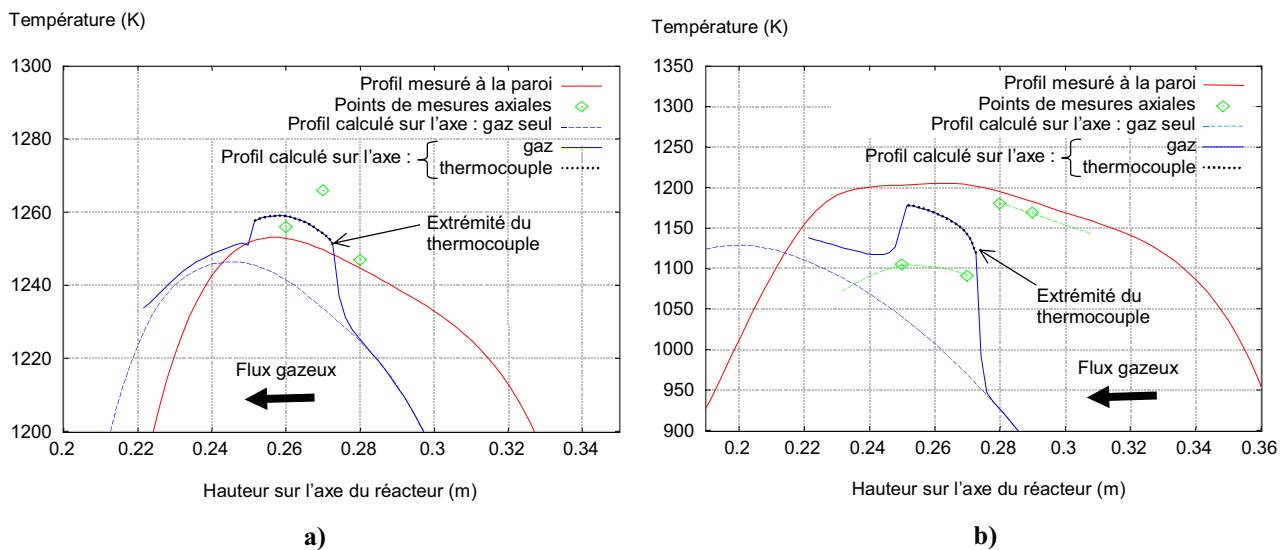


Figure 19 : Températures du gaz et du thermocouple sur l'axe du réacteur pour des temps de séjour de : a) 0,07 s – b) 0,02 s

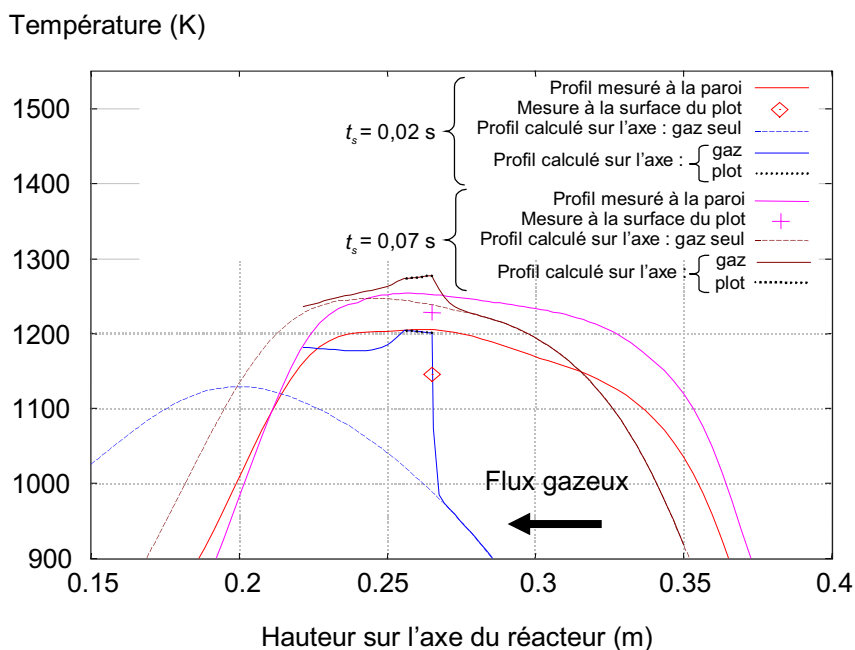


Figure 20 : Températures du gaz et du plot en graphite sur l'axe du réacteur pour des temps de séjour de 0,02 s et 0,07 s.

- Pour que le gaz se réchauffe davantage avant d'arriver en zone chaude, on pourrait utiliser un tube de diamètre inférieur. En effet, pour un temps de séjour donné (donc la vitesse moyenne du gaz restant la même), le volume de gaz à chauffer est moins important et donc la montée en température plus rapide. Ceci a été confirmé par un calcul où on a considéré un mélange gazeux composé de 75 % de C_3H_8 et 25 % de H_2 circulant à un temps de séjour de 0,02 s. Alors que ce cas est très défavorable pour la configuration actuelle (cf. fig. 17), l'écart n'est plus que de 25 K entre le gaz et la paroi lorsqu'on utilise un réacteur de 20 mm de diamètre.
- Les calculs ont également montré qu'en disposant un tube de 20 mm de diamètre (en alumine par exemple) au centre du réacteur, entre l'entrée et le début de la zone chaude, le gaz circulant entre les deux tubes, on peut le réchauffer de manière efficace (car on augmente de manière significative le rapport surface sur volume).

IV.3.4 Conclusion

Cette étude thermique a clairement mis en évidence la difficulté de contrôler la température du gaz en zone chaude pour les très faibles temps de séjours. L'important flux gazeux n'a pas le temps de se réchauffer, de larges gradients s'établissent en son sein entre l'axe et les parois du réacteur. De plus, le thermocouple disposé sur l'axe du réacteur a plutôt tendance à indiquer la température des parois que celle du gaz, en raison du rayonnement.

Au vu de ces résultats expérimentaux et numériques, valides pour une pression totale de 2 kPa, on peut raisonnablement considérer que la température de la phase gazeuse en zone chaude est bien maîtrisée pour des temps de séjour supérieurs à environ 0,1 s. Dans ce cas, les gradients radiaux au sein de la phase gazeuse sont très faibles, et le profil thermique axial vrai suit donc quasiment celui de la paroi.

IV.4 Détermination d'un modèle chimique simplifié pour le dépôt CVD de pyrocarbone

IV.4.1 Stratégie pour la détermination du modèle chimique

Choisie dans un souci de pragmatisme et de synthèse des travaux effectués au LCTS, la démarche retenue dans le cadre de ma thèse consiste à partir sur la base du modèle qualitatif proposé par Féron et Langlais, et de le compléter grâce à des indications données à la fois par l'expérience et par le calcul : nous nous appuyerons sur les études de cinétiques de dépôt CVD de Féron [56], sur des résultats expérimentaux obtenus par Lavenac [59], sur les calculs de chimie complexe de pyrolyse du propane effectués par Descamps [61]. On se référera également à des résultats expérimentaux obtenus par H. Le Poche [66], mais sachant que la soutenance de sa thèse est prévu ultérieurement, on ne révélera de ses travaux que ce qui est nécessaire à la compréhension de nos développements.

On tentera ainsi de déterminer des "espèces moyennes" sensées jouer un rôle prépondérant dans la chimie du pyrocarbone, ainsi que les réactions globales et les cinétiques associées.

On tentera également de recouper nos travaux avec ceux de la littérature extérieure au LCTS.

IV.4.2 Description qualitative des mécanismes de dépôt du pyrocarbone

Rappelons le schéma proposé par Féron et Langlais, issu d'études cinétiques sur la CVD de pyrocarbone à partir du précurseur propane [56]:



Le pyrocarbone laminaire lisse (PyC LL) est formé aux faibles temps de séjour par une ou plusieurs espèces légères de type *B* issues de la décomposition du propane, et le pyrocarbone laminaire rugueux (PyC LR) à des temps de séjour plus élevés par des espèces lourdes de type *C* correspondant à une maturation plus avancée de la phase gazeuse.

Les espèces *B*, sont supposées être de type aliphatique (en C_1 ou en C_2), et les espèces *C* de type polyaromatique.

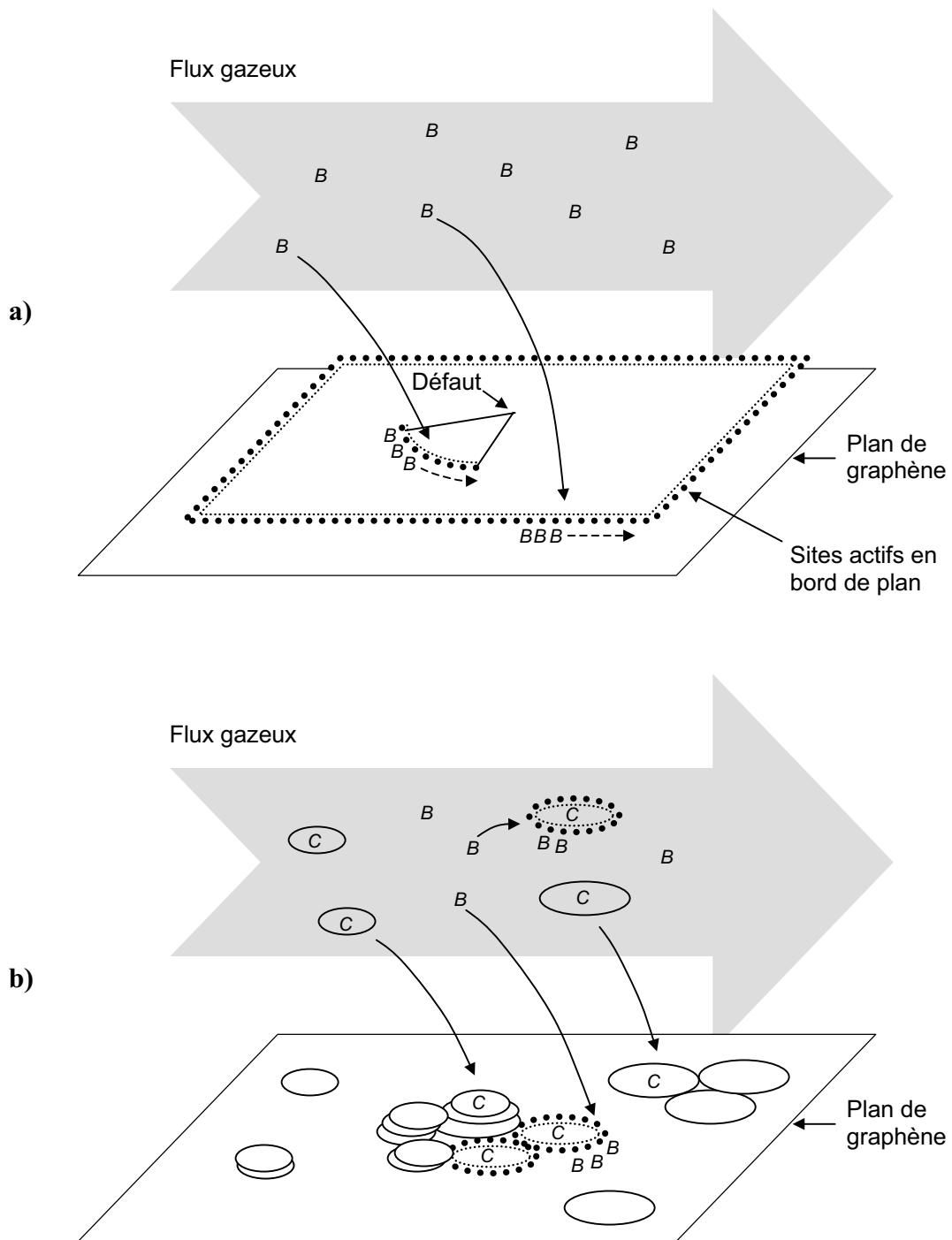


Figure 21 : Illustration des mécanismes supposés de croissance du pyrocarbone

- a) Chimisorption des espèces *B* – croissance latérale,
- b) Maturation de la phase gazeuse – physisorption / incorporation des espèces *C*.

Nous supposons que les espèces de type *B* viennent se chimisorber à la surface du dépôt, sur des sites actifs se trouvant principalement sur les bords des plans de graphène. On aurait donc une croissance latérale en bord de plan (fig. 21a). Les nouveaux plans pourraient se développer à partir des défauts, mais dans des directions quelque peu aléatoires, d'où une texture faiblement anisotrope.

Après une maturation de la phase gazeuse relativement longue, des espèces HAP de type *C*, issues des espèces *B*, seraient susceptibles de se physisorber parallèlement au plan de graphène, par interaction de Van der Waals avec ses orbitales π , et d'avoir dans cet état une certaine stabilité. Viendrait ensuite une phase d'incorporation au plan de graphène, grâce à un "soudage" de ces espèces physisorbées entre elles, directement ou par l'intermédiaire d'espèces *B*. Ce mode de dépôt permettrait une orientation préférentielle bien meilleure que le précédent, et donc une plus forte anisotropie.

IV.4.3 Détermination des espèces moyennes et des réactions globales

IV.4.3.a) Introduction d'une pression seuil pour le dépôt des HAP

Ce schéma simplifié, tel qu'il est présenté, ne peut rendre compte des paliers observés sur les courbes de vitesse de dépôt aux faibles temps de séjour, dans le domaine 2 (*cf.* fig. 11), correspondant au dépôt de PyC LL. Ce type de palier est visible à la figure 10 ($P = 2$ kPa, $T = 1027^\circ\text{C}$) et s'étend encore davantage à la figure 22 ($P = 2$ kPa, $T = 950^\circ\text{C}$) entre 0,3 s et 1 s de temps de séjour.

On peut concevoir que la vitesse de dépôt du pyrocarbone devienne constante après la décomposition complète du propane, à condition que les espèces *C* ne soient pas encore apparues. Ce serait donc le temps nécessaire à l'incubation des espèces *C* qui permettrait l'existence de ces paliers. Le temps d'incubation des HAP est bien réel, comme le montrent par exemple certains résultats de Lavenac, obtenus par la spectrométrie IRTF [59] : l'absorbance mesurée du phénylacétylène reste nulle jusqu'à environ 0,1 s de temps de séjour, puis augmente brutalement (fig. 23). Pour des espèces plus lourdes, ce temps d'incubation peut être bien entendu beaucoup plus long. De plus, il faut envisager que les espèces intermédiaires entre les espèces de type *B* et les espèces de type *C* soient peu ou pas du tout réactives vis-à-vis du processus hétérogène.

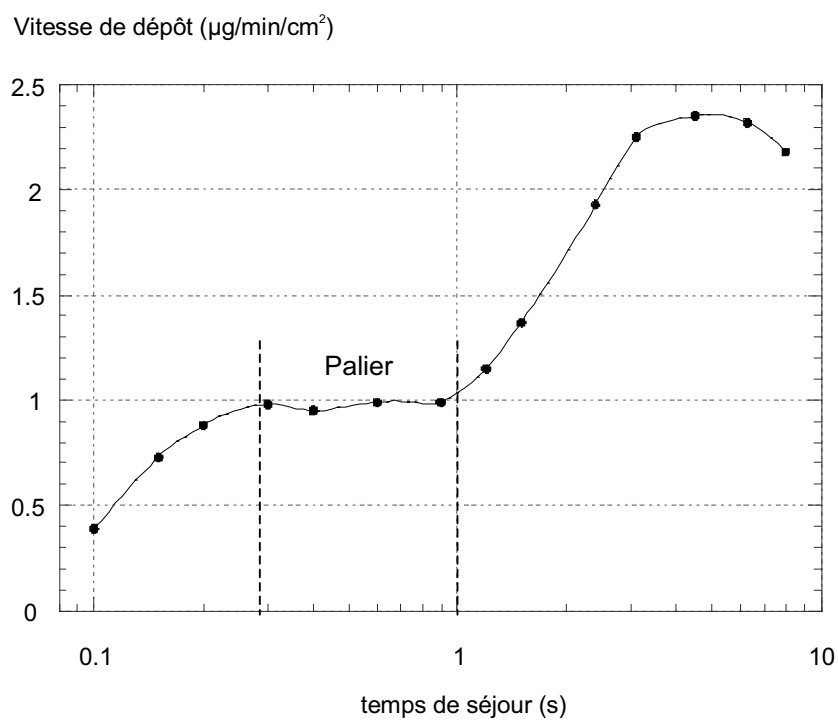


Figure 22 : Vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour à $P=2$ kPa et $T=950$ °C [56]

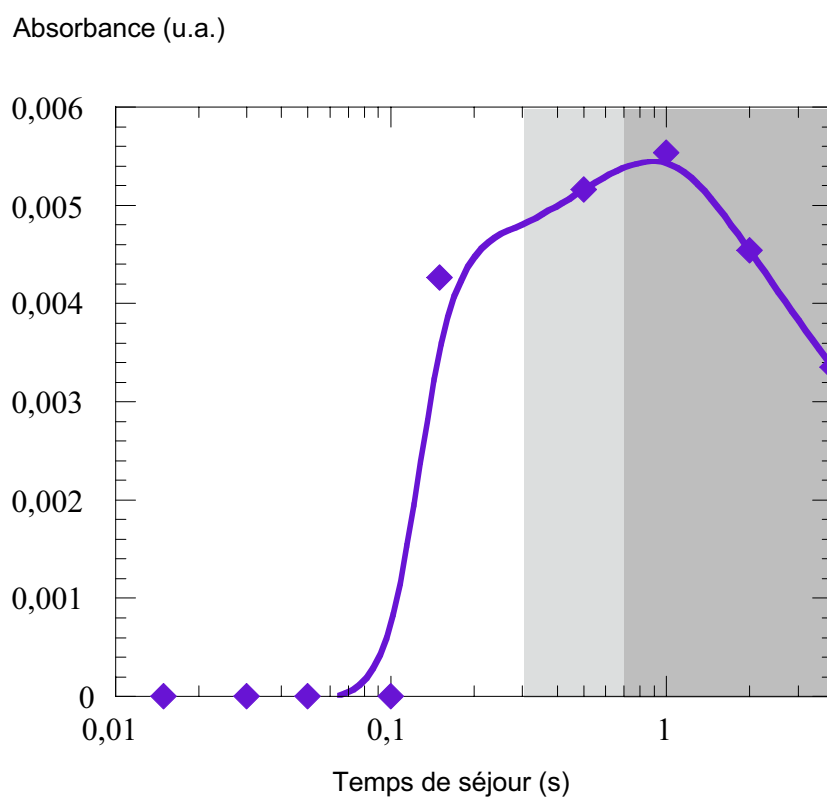
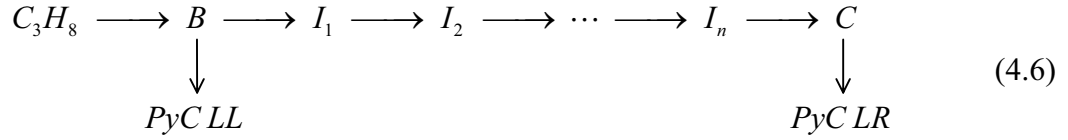
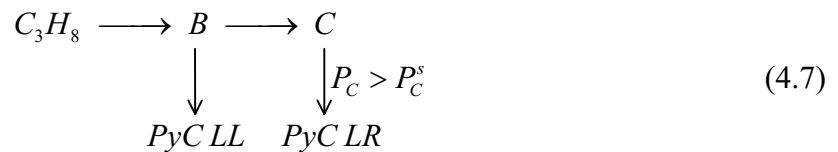


Figure 23 : Absorbance du phénylacétylène (C_8H_6) mesurée par spectrométrie IRTF en fonction du temps de séjour à $P = 2$ kPa et $T = 1000$ °C [59]

Il serait donc nécessaire d'incorporer plusieurs espèces intermédiaires (ou espèces tampon), inertes en termes de réaction hétérogène, entre les espèces de type B et les espèces de type C pour tenir compte des temps d'incubation de ces dernières :



Ce type de situation nous écarte de notre objectif qui est d'aboutir à un modèle chimique relativement simplifié, comprenant peu d'espèces chimiques. On se passera donc de ces espèces intermédiaires, mais on pourra néanmoins simuler leur effet en considérant que les espèces de type C ne commencent à conduire au dépôt du PyC LR qu'au dessus d'une certaine pression partielle seuil P_C^s . Ainsi, la quantité d'espèces C formée au dessous de la pression P_s^B reste inerte et joue en quelque sorte un rôle de réservoir d'espèces intermédiaires virtuelles. Une fois que ce réservoir est rempli, ce qui prend un certain temps, que nous appellerons temps d'incubation, l'excédent d'espèces C formé conduit au dépôt de PyC LR. On peut donc ainsi revenir au schéma initial, affecté d'une pression seuil P_C^s pour la réaction hétérogène de dépôt des espèces C :



Et la cinétique R_C de la réaction hétérogène de dépôt des espèces C prend alors la forme suivante : $R = k \cdot (C_C - P_C^s / RT)^n$, où k est la constante cinétique, C_C la concentration de C , et n l'ordre réactionnel.

IV.4.3.b) Choix des espèces représentatives et des réactions globales

Il s'agit maintenant de choisir des espèces moyennes représentatives des groupes d'espèces B et C .

Intéressons-nous tout d'abord à la décomposition du propane. Cette décomposition rapide se produit entre l'entrée du four et la zone chaude, pendant la phase de montée en température. Dans les conditions où nous travaillons, ($P = 2$ kPa, $T > 900$ °C et $t_s > 0,1$ s), on peut raisonnablement supposer qu'à l'entrée de la zone chaude, le propane soit déjà quasiment totalement décomposé. Ceci est illustré par des calculs 1D de chimie complexe de pyrolyse du propane effectué par Descamps (fig. 24).

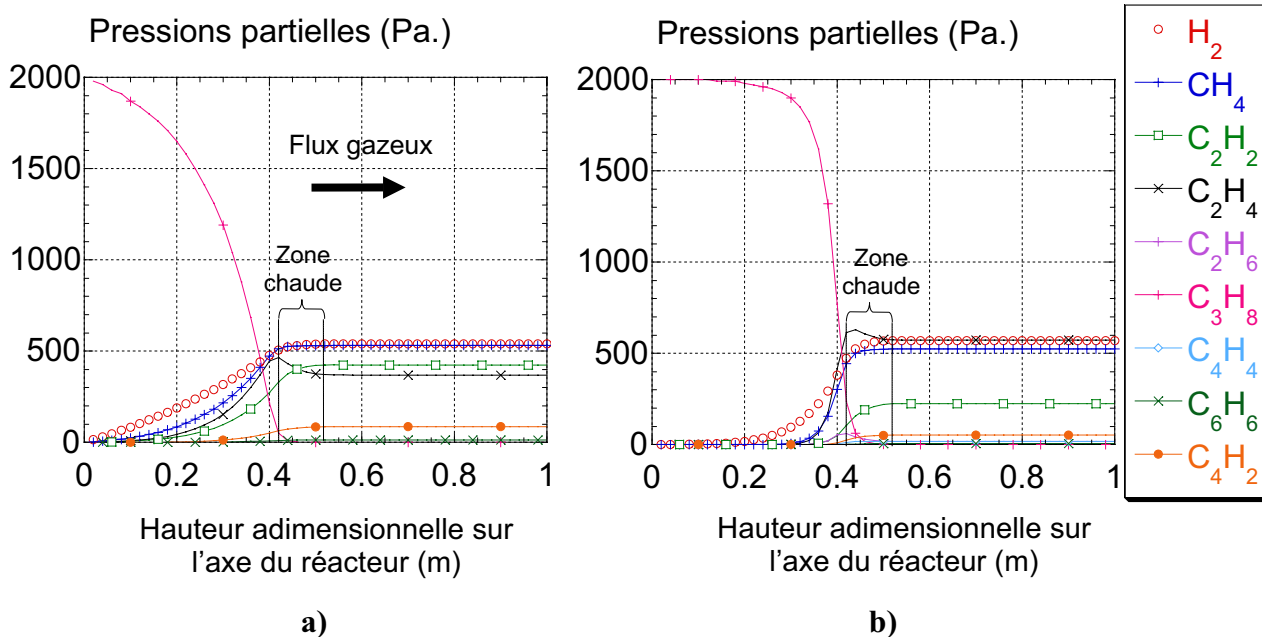


Figure 24 : Pressions partielles des espèces majoritaires le long du réacteur (origine des cotes : entrée des gaz), avec : $P = 2 \text{ kPa}$, $T = 1027^\circ\text{C}$ et : a) $t_s = 2,3 \text{ s}$ - b) $t_s = 0,23 \text{ s}$ [61]

Après analyse des calculs effectués par Descamps, pour une large gamme de température (827°C - 1027°C) et pour une large gamme de temps de séjour ($0,1 \text{ s} - 4 \text{ s}$), on remarque que la phase gazeuse issue de la décomposition du propane est essentiellement composée d'espèces aliphatiques en C_1 et en C_2 , et d'hydrogène, selon les proportions molaires suivantes :

- 75 % d'espèces aliphatiques (espèces du type C_2H_x et CH_4),
- 25 % d'hydrogène (H_2).

Les autres espèces, en C_nH_x (avec $n > 2$), sont minoritaires.

Nous pouvons effectuer un regroupement d'espèces (ou "lumping") en considérant une seule espèce moyenne représentative des espèces aliphatiques. Cette espèce, du type C_2H_x , est donc issue de la réaction globale de décomposition suivante :



Les coefficients stœchiométriques ont été choisis de manière à correspondre aux proportions molaires données précédemment. Et donc, pour assurer la conservation de la masse, **on est amené à choisir $C_2H_{14/3}$ comme espèce moyenne représentative des espèces aliphatiques.**

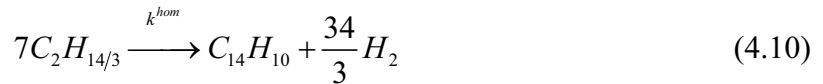
Dans la suite, on supposera que la majorité des espèces aliphatiques sont susceptibles de conduire à un dépôt de pyrocarbone, et donc que l'espèce moyenne $C_2H_{14/3}$ est représentative du groupe d'espèces de type *B*. De plus, on considèrera que la déshydrogénation des molécules est complète lors des processus de dépôt. Ceci est justifié car les travaux de Lavenac [59] ont mis en évidence par analyse ERDA une proportion d'atomes d'hydrogène comprise seulement entre 1 et 4 % dans les pyrocarbones laminaires.

On obtient donc la réaction globale (*het1*) suivante pour le dépôt du PyC LL :

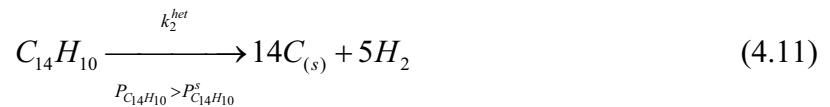


Pour le choix de l'espèce représentative du groupe *C*, on peut à nouveau se référer aux calculs de Descamps [61]. **Le temps d'incubation nécessaire à la formation du phénanthrène ($C_{14}H_{10}$) fait de ce dernier un bon candidat** : à $P = 2$ kPa et $T = 1027^\circ\text{C}$, il commence à se former à partir d'un temps de séjour d'environ 0,4 s (fig. 13), ce qui correspond à peu près à la fin du palier de vitesse de dépôt (fig. 10). Notons que cette molécule est la plus lourde qui soit prise en compte dans les calculs de Descamps. Dans notre modèle, elle représentera à la fois elle-même, et celles, plus lourdes et également de type *C*, qui en sont issues.

La réaction globale de maturation (*hom*) des espèces *B* vers les espèces *C* est donc la suivante :



Et la réaction globale (*het2*) conduisant au PyC LR s'écrit :



Nous supposons que le processus de dépôt des espèces *C* ne modifie en rien le processus de dépôt des espèces *B*, autrement dit que les cinétiques (*het1*) et (*het2*) sont totalement indépendantes. Cela est compatible avec le mécanisme que nous proposons au § IV.4.2.

IV.4.3.c) Cinétiques et microtextures associées

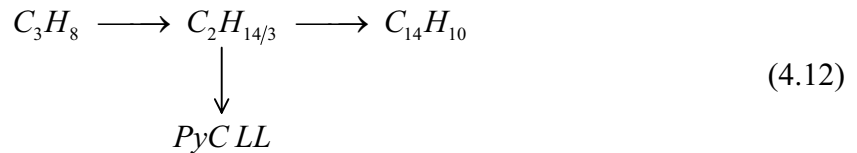
Dans la suite, on adoptera la terminologie suivante pour désigner les différents types de microtextures en fonction des angles d'extinction mesurés :

- pour $10^\circ \leq Ae < 14^\circ$: PyC LL,
- pour $14^\circ \leq Ae < 18^\circ$: PyC LTr (pour pyrocarbone laminaire de transition),
- pour $Ae \geq 18^\circ$: PyC LR.

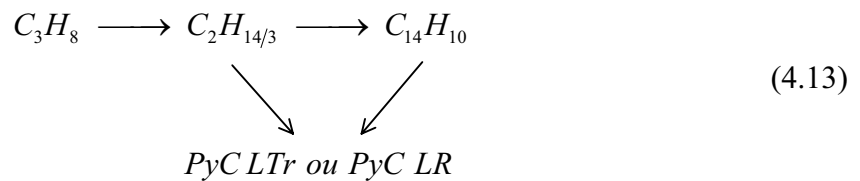
D'après les travaux de Féron, la formation du PyC LL résulte uniquement du processus de dépôt des espèces légères. Lorsque les espèces lourdes commencent à se former et à conduire au dépôt, on obtient un PyC LTr, et lorsqu'elles sont présentes en suffisamment grande quantité, on obtient un PyC LR. Selon le mécanisme qualitatif proposé au § IV.4.2, nous considérerons que la formation du PyC LTr et du PyC LR résulte à la fois du dépôt des espèces légères et du dépôt des espèces lourdes.

En toute rigueur, on devrait donc formuler le modèle de la manière suivante :

- Si $P_C < P_C^*$:



- Si $P_C > P_C^*$:

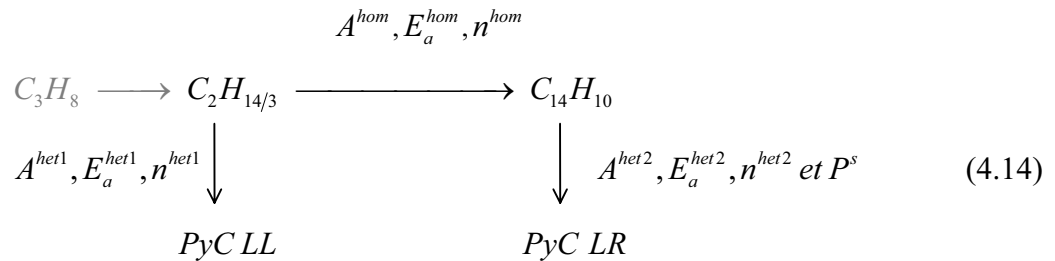


Mais, compte tenu du rôle prédominant qu'exercent les espèces de type *B* pour la formation du PyC LL, et les espèces de type *C* pour la formation du PyC LR, nous conserverons la notation (4.7).

IV.4.3.d) Paramètres cinétiques

Il s'agira donc de déterminer les paramètres cinétiques associés aux réactions globales du modèle. Nous nous intéresserons uniquement aux cinétiques hétérogènes (*het1*) et (*het2*) et à la cinétique de maturation de la phase gazeuse (*hom*). La réaction de décomposition du propane étant très rapide et quasiment achevée avant l'entrée du gaz en zone chaude dans les conditions où nous nous plaçons ($P = 2$ kPa, $T > 900$ °C et $t_s > 0,1$ s), elle n'a que très peu d'influence sur les processus de dépôt et de maturation de la phase gazeuse, qui, eux, sont limitants.

Les paramètres cinétiques à déterminer sont les énergies d'activations (E_a^i), les facteurs pré-exponentiels (A^i) et les ordres réactionnels (n^i) :



Dans les développements qui vont suivre, on essaiera tout d'abord de déduire directement à partir des données expérimentales obtenues au LCTS et de la littérature la valeur de certains de ces paramètres. Ensuite, on effectuera à l'aide de calculs 1D un ajustement du modèle sur les courbes de cinétique de dépôt CVD de Féron, ce qui devrait permettre d'évaluer indirectement la valeur des autres paramètres cinétiques.

IV.4.4 Données cinétiques issues des travaux effectués au LCTS et de la littérature

IV.4.4.a) Processus de maturation de la phase gazeuse

Tout d'abord, les espèces aliphatiques en C_2 réagissent pour conduire à la formation du benzène (voie en C_3 et voie en C_4 selon Descamps – cf. IV.2.4.b)). Ces mécanismes sont relativement bien connus.

Le mécanisme conduisant à la formation des HAP est plus incertain. Dans la littérature, on privilégie généralement le mécanisme HACA [34], qui consiste en additions successives de molécules d'acétylène autour des cycles déjà formés (cf. IV.2.4.b)), menant ainsi à la formation de nouveaux cycles. Mais d'autres voies de formations des HAP ont été identifiées, faisant intervenir notamment des radicaux benzyl ou propargyl stabilisés par résonance [63,64,65]. Dans la littérature, on s'accorde généralement à penser que plusieurs voies de formation coexistent.

Il pourrait être intéressant de dégager une étape limitante de ce long processus de maturation, et d'en déduire ainsi des informations sur la cinétique globale (*hom*). Si l'on part sur la base du mécanisme HACA, il semble que l'étape limitante soit la réaction d'addition de l'acétylène à un cycle aromatique : cette réaction aurait une énergie d'activation d'environ 45 kJ/mol [34]. Mais pour autant, on ne peut en déduire que la réaction globale aurait cette même énergie d'activation. Car dans ce type de mécanisme, qui met en jeu des réactions en série, la dépendance en température du taux de production d'une réaction particulière est déterminée

non seulement par sa propre énergie d'activation, mais aussi par les concentrations des espèces réactives, elles-mêmes dépendantes de la température et donc des énergies d'activation des réactions précédentes. On ne peut pas non plus en déduire que l'énergie d'activation globale est la somme des énergies d'activation de chaque réaction élémentaire, l'effet cumulé n'est pas additif. En fait, on peut simplement en déduire que la réaction globale (*hom*) aurait une énergie d'activation supérieure à 45 kJ, et peut-être beaucoup plus élevée.

Enfin, on sait que les mécanismes menant à la formation du benzène mettent en jeu des réactions bimoléculaires, soit donc d'ordre 2 par rapport aux espèces aliphatiques. Quant au mécanisme HACA, il est d'ordre 1 par rapport à l'acétylène. On peut donc en déduire que l'ordre de la réaction globale (*hom*) par rapport à l'espèce aliphatique moyenne $C_2H_{14/3}$ devrait être proche de 2.

IV.4.4.b) Processus hétérogènes de dépôt

Le diagramme de Féron-Langlais (Fig. 11) apporte des informations intéressantes sur les énergies d'activation mises en jeu lors des processus de dépôt de pyrocarbone. Il met en évidence plusieurs domaines d'énergie d'activation, correspondant soit au dépôt du PyC LL, soit au dépôt des PyC LTr ou LR. Mais il convient de considérer ces valeurs avec prudence : ce sont des énergies d'activation apparentes, qui peuvent intégrer les processus homogènes.

Le domaine 1 correspond à des temps de séjour très faibles pour lesquels le propane n'est pas encore totalement décomposé en zone chaude, et donc à des vitesses de dépôt croissantes en fonction du temps de séjour. Dans le domaine 2, la vitesse de dépôt de PyC LL est quasi constante en fonction du temps de séjour, à température donnée. Il est donc raisonnable de supposer qu'ici la chimie homogène n'influence pas la vitesse de dépôt. L'énergie d'activation apparente mesurée, qui est d'environ 175 kJ/mol, serait donc bien celle de la réaction hétérogène globale (*het1*).

De plus, les travaux expérimentaux de Le Poche [66,68] montrent que la cinétique hétérogène est très peu dépendante de la pression totale à l'intérieur du domaine 2. On aurait donc une cinétique hétérogène (*het1*) d'ordre quasi nul par rapport aux espèces réactives. On peut supposer que ceci soit dû à une saturation des sites actifs par les espèces aliphatiques à la surface du dépôt. Et par là même, on viendrait confirmer l'hypothèse d'une cinétique de dépôt indépendante de la chimie homogène à l'intérieur de ce domaine.

Selon les interprétations qui viennent d'être faites, la cinétique (*het1*) est entièrement déterminée. Effectivement, par ajustement sur les vitesses de dépôts expérimentales, on peut déterminer la valeur de A^{het1} , et on obtient finalement :

$$\begin{cases} A^{het1} = 209,24 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \\ E_a^{het1} = 175 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ n^{het1} = 0 \end{cases} \quad (4.15)$$

Le domaine 3 correspond au dépôt du PyC LTr et du PyC LR. On constate que les énergies d'activations apparentes mesurées sont élevées et varient à l'intérieur de ce domaine (entre 240 et 380 kJ/mol). Elles semblent constantes en fonction de la température, mais diminuent lorsque le temps de séjour augmente.

Si l'on considère que les espèces menant à ces dépôts sont issues de la maturation de la phase gazeuse, on peut montrer que l'énergie d'activation apparente est fonction à la fois de l'énergie d'activation de la cinétique homogène (*hom*), de l'énergie d'activation de la cinétique hétérogène (*het2*), et de l'état d'avancement de ces réactions, autrement dit du temps de séjour (*cf.* annexe C.2). Mais il ne paraît guère possible d'en déduire directement des indications réellement fiables sur les valeurs de E_a^{hom} et E_a^{het2} .

Quant aux travaux expérimentaux de Le Poche [66,68], ils montrent que la cinétique de dépôt du pyrocarbone dans le domaine 3 est d'un ordre apparent de 1,8 par rapport à la pression totale. Selon l'idée que l'on se fait du mécanisme de dépôt du PyC LR à partir des HAP de type C, l'ordre réactionnel de (*het2*) devrait être de 1 par rapport aux espèces C. Mais, ces dernières étant issues d'une lente maturation de la phase gazeuse, l'ordre apparent de la cinétique de dépôt par rapport à la pression totale doit intégrer ce processus. L'ordre apparent de 1,8 pourrait en fait correspondre à l'ordre réactionnel de la cinétique (*hom*) par rapport aux espèces B. Et ceci est d'ailleurs cohérent avec les conclusions du paragraphe précédent (ordre de (*hom*) proche de 2).

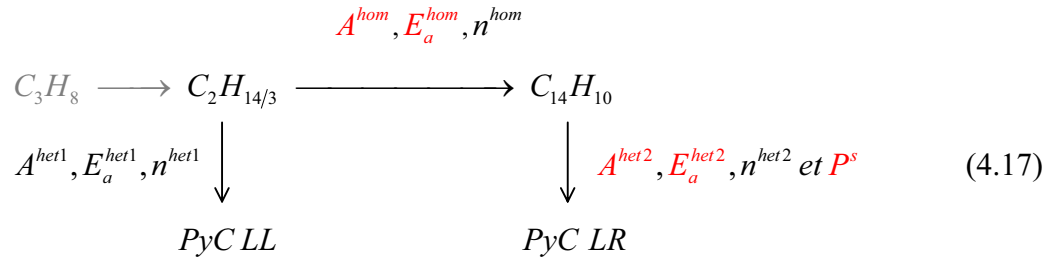
Pour la suite, on prendra donc :

$$\begin{cases} n^{hom} = 1,8 \\ n^{het2} = 1 \end{cases} \quad (4.16)$$

IV.4.5 Ajustement du modèle chimique sur les cinétiques de dépôt CVD

IV.4.5.a) Définition du problème

Si certains paramètres cinétiques ont pu être déduits des résultats expérimentaux obtenus au LCTS, d'autres demeurent indéterminés (en rouge) :



L'étape suivante de notre démarche consiste à implémenter ce modèle chimique dans un code de CVD, et de tenter ainsi de déterminer les paramètres cinétiques manquants de manière à ce que les vitesses de dépôt calculées s'alignent sur les vitesses de dépôt expérimentales.

Le dispositif expérimental utilisé au LCTS a déjà été présenté à la figure 15 : un plot en graphite est situé en fin de zone chaude, et la prise de masse est mesurée en temps réel (grâce à une microbalance). Sa géométrie est axisymétrique, mais en négligeant le transport radial, il est possible d'effectuer les calculs en 1D. Dans ce cas, les réactions hétérogènes doivent être homogénéisées :

$$k^{homi} = k^{heti} \frac{S}{V} \quad (4.18)$$

où V est le volume de la zone réactionnelle et S la surface accessible au flux gazeux (parois du four + plot en graphite). Notons que la surface du plot en graphite est négligeable par rapport à la surface des parois du four. Ainsi, on obtient un rapport S/V de 118 m^{-1} dans toute la zone chaude.

Les équations de transport réactif en milieu libre (*cf.* II.2.2) ont été implémentées en 1D et en couplage fort dans le logiciel de calcul FlexPDE. En 1D et en écoulement laminaire établi, les équations de Navier-Stokes ne sont plus nécessaires : le transport convectif se résume à l'équation de continuité. On doit par contre veiller à tenir compte de la consommation (et production) de masse par les réactions hétérogènes (homogénéisées) dans l'équation de continuité. Les équations de conservation des espèces ont été implémentées rigoureusement, en utilisant la méthode de bifurcation pour le calcul des coefficients de diffusion multicomposants, mais en négligeant la diffusion thermique (peu importante dans les fours à

parois chaudes). Enfin, des conditions de Danckwerts ont été appliquées à l'entrée du réacteur (cf. annexe A.2).

Pour des raisons évoquées au § IV.4.3.b), on décide d'ignorer le processus de décomposition du propane. On injecte directement en entrée de four le mélange gazeux résultant : 75% de $C_2H_{14/3}$ et 25% de H_2 , soit 1500 Pa de $C_2H_{14/3}$ et 500 Pa de H_2 . Insistons sur le fait que cette simplification aura peu d'effet sur la précision des calculs, puisque la réaction de décomposition du propane se fait tôt, en amont de la zone chaude, et qu'elle est très rapide par rapport à la réaction globale de maturation (*hom*) qui suit.

Sachant que pour 1 mole de propane, on obtient environ 2 moles de produits gazeux, on montre que la vitesse (ou le débit volumique) du fluide double lors de cette décomposition (l'écoulement étant quasi incompressible). Le mélange gazeux doit donc être injecté à l'entrée du four à une vitesse double de celle du propane. Il convient d'ailleurs de tenir compte de ce processus de décomposition lorsqu'on estime le temps de séjour du mélange gazeux en zone chaude. Si θ est le rapport entre le nombre de moles final et le nombre de moles initial, le temps de séjour vrai t'_s en zone chaude s'exprime ainsi :

$$t'_s = \frac{V}{\theta \cdot Q_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P}} = \frac{t_s}{\theta} \quad (4.19)$$

Ici, on a donc un temps de séjour vrai t'_s environ deux fois plus faible que le temps de séjour t_s habituellement estimé selon (4.4). Dans la suite, dans un souci de compatibilité avec les travaux antérieurs, on conservera t_s comme référence.

IV.4.5.b) Résultats des calculs

Il a été possible de déterminer des cinétiques (*hom*) et (*het2*) telles que l'ajustement sur les courbes de vitesses de dépôt CVD soit bon pour une large gamme de températures et de temps de séjour (fig. 25). L'aptitude de notre modèle de base à reproduire les résultats expérimentaux est déjà en soit un résultat important. Par contre, ces calculs n'ont pas permis de déterminer un jeu de paramètres (A^{het2} , E_a^{het2} , P^s , A^{hom} et E_a^{hom}) unique, dans le sens où, comme on va le voir, de multiples solutions permettent une reproduction correcte de l'expérience.

Un premier essai a été effectué en fixant pour (*het2*) une énergie d'activation E_a^{het2} faible, de 10 kJ/mol. Il faut ensuite choisir la valeur du facteur pré-exponentiel A^{het2} . Une fois que la cinétique (*het2*) est entièrement définie, il apparaît qu'un unique jeu de paramètres (A^{hom} et

E_a^{hom} et P^s) permet un ajustement correct, mais dont la qualité dépend de la valeur de A^{het2} . Comme on peut le constater à la figure 25, le coefficient de corrélation entre les vitesses de dépôt expérimentales et les vitesses de dépôts calculées en fonction du temps de séjour, à 950°C et à 1035°C, passe par un maximum pour une valeur donnée de A^{het2} .

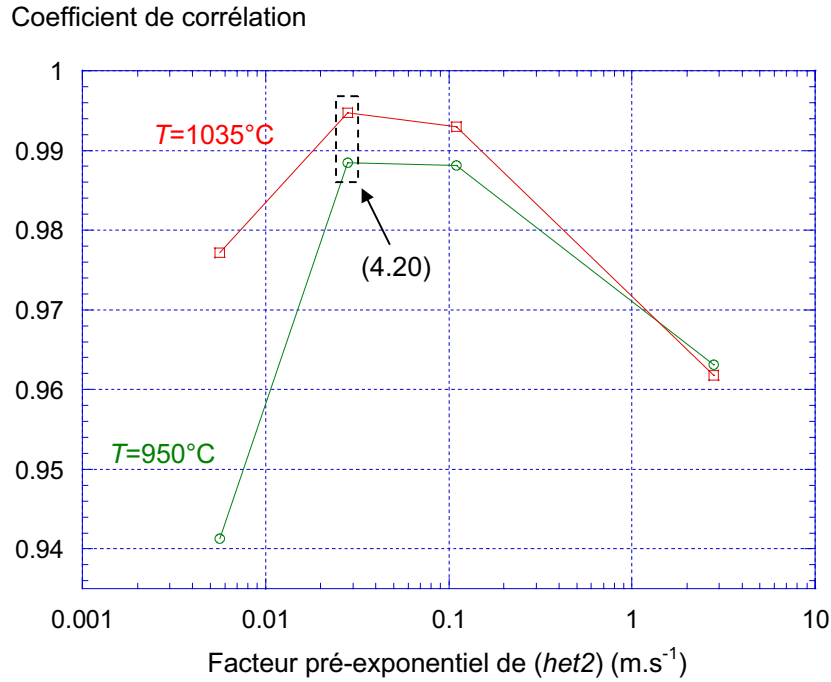
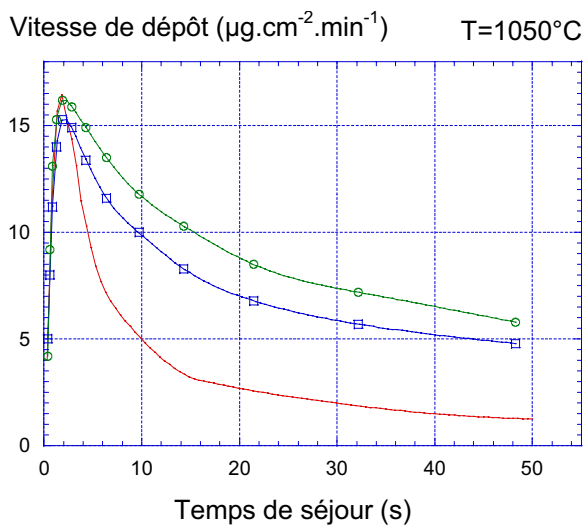
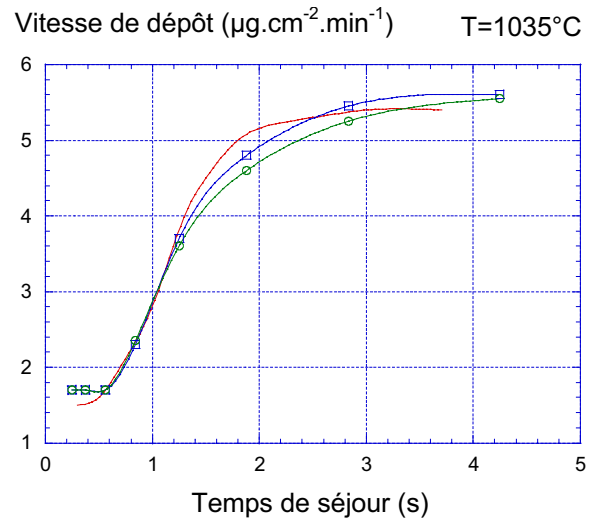
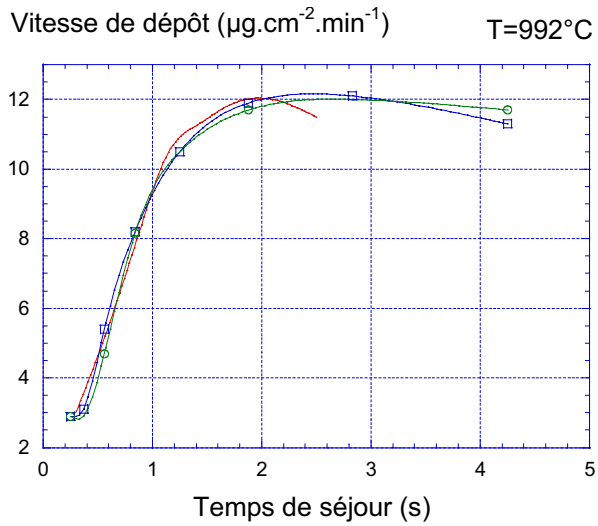
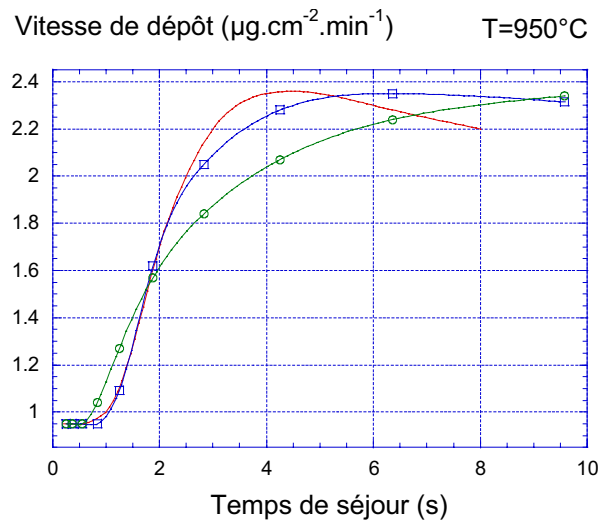
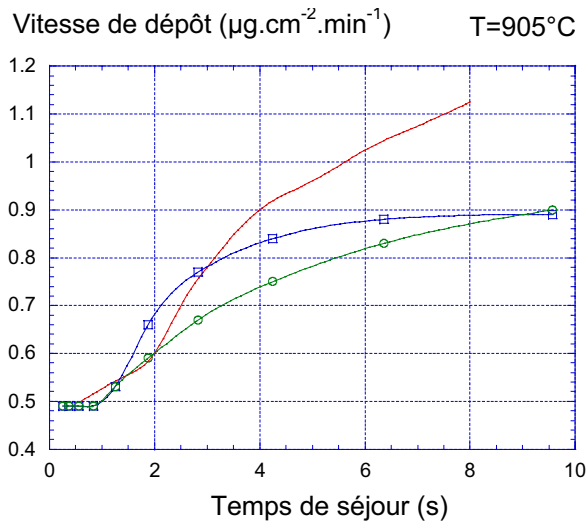


Figure 25 : Coefficient de corrélation entre les vitesses de dépôt expérimentales et les vitesses de dépôts calculées en fonction du temps de séjour, à 950°C et à 1035°C, selon la valeur choisie pour A^{het2} , pour $E_a^{het2} = 10$ kJ/mol

Lorsque E_a^{het2} vaut 10 kJ/mol, le jeu de constantes cinétiques optimal est donc le suivant :

$$\begin{cases} k^{hom} = 5,48 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-390000/RT) \\ k^{het2} = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-10000/RT) \\ P^s = 204,571 - 0.36249 \cdot T + 1,6052 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \end{cases} \quad (4.20)$$

Comme on peut le constater à la figure 26, les paliers, les domaines de vitesse de dépôt croissante, les maxima de vitesse de dépôt et les domaines de vitesse de dépôt décroissante sont assez bien reproduits pour une large gamme de température et de temps de séjour. Les différences principales sont observées à 905°C aux forts temps de séjour, où la vitesse de dépôt est sous-estimée, et à 1050°C aux forts temps de séjour où la vitesse de dépôt est surestimée.



- Vitesse de dépôt expérimentale
- Vitesse de dépôt calculée - $E_a^{het2} = 10 \text{ kJ/mol}$
- Vitesse de dépôt calculée - $E_a^{het2} = 230 \text{ kJ/mol}$

Figure 26 : Ajustement du modèle sur les vitesses de dépôt CVD expérimentales en fonction du temps de séjour et de la température avec $E_a^{het2} = 10 \text{ kJ/mol}$ et $E_a^{het2} = 230 \text{ kJ/mol}$

On a déterminé pour E_a^{hom} une valeur élevée de 340 kJ/mol. Cela n'est pas surprenant compte tenu des arguments développés au § IV.4.4.a).

Les valeurs déterminées pour la pression seuil augmentent, avec la température, de 0,3 à 6 Pa.

Un deuxième essai a été effectué en choisissant pour (*het2*) une énergie d'activation élevée de 230 kJ/mol (le choix de cette valeur particulière prendra son sens au chapitre suivant).

Là encore, le coefficient de corrélation entre les vitesses de dépôt expérimentales et les vitesses de dépôts calculées en fonction du temps de séjour passe par un maximum pour une valeur donnée de A^{het2} (fig. 27). Mais ce maximum est atteint pour des valeurs différentes de A^{het2} selon la température considérée (950°C ou 1035°C)

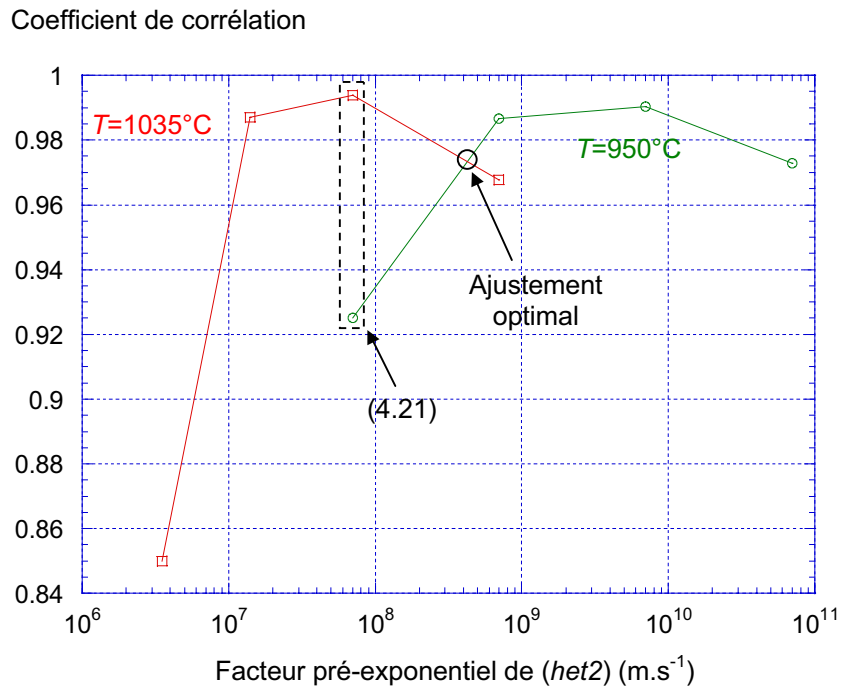


Figure 27 : Coefficient de corrélation entre les vitesses de dépôt expérimentales et les vitesses de dépôts calculées en fonction du temps de séjour, à 950°C et à 1035°C, selon la valeur choisie pour A^{het2} , pour $E_a^{het2} = 230$ kJ/mol

La valeur optimal pour A^{het2} , de $4 \cdot 10^{-8} m \cdot s^{-1}$, se situe à l'intersection des deux courbes (fig. 27). Cependant, pour des raisons qui apparaîtront au chapitre suivant, nous retiendrons les résultats issus d'un jeu de paramètres légèrement décalé (fig. 26 et 27) :

$$\begin{cases} k^{hom} = 29,9 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-320000/RT) \\ k^{het2} = 7 \cdot 10^7 \cdot \exp(-230000/RT) \\ P^s = 119,143 - 0,20786 \cdot T + 9,0728 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \end{cases} \quad (4.21)$$

Par rapport au cas précédent, l'énergie d'activation E_a^{hom} , de 320 kJ/mol, a légèrement diminuée. Les valeurs déterminées pour la pression seuil varient entre 0,23 et 2,9 Pa. Son augmentation en fonction de la température est proche du cas précédent.

D'une manière générale, on peut faire un certain nombre de remarques. La vitesse de dépôt du PyC LR dépend de la pression partielle de $C_{14}H_{10}$ au voisinage du plot. Lorsque le temps de séjour augmente, la cinétique (*hom*) en produit davantage, et la vitesse de dépôt commence par augmenter. Mais, $C_{14}H_{10}$ étant consommé par la réaction hétérogène (*het2*) sur les parois du four dans toute la zone chaude, il existe un temps de séjour à partir duquel la tendance s'inverse, et la vitesse de dépôt commence à décroître au niveau du plot. Selon les calculs, la forme des courbes de vitesse de dépôt de PyC LR s'explique donc par une compétition entre les cinétiques (*hom*) et (*het2*).

Quelque soit la valeur fixée pour E_a^{het2} , il est possible d'effectuer un recalage correcte du modèle sur l'expérience. La valeur de E_a^{het2} étant fixée, le recalage est optimale pour une certaine valeur de A^{het2} , où disons un certain ordre de grandeur de A^{het2} . Le cas semble plus favorable pour les faibles valeurs de E_a^{het2} , où les valeurs optimales de A^{het2} ne varient pas en fonction de la température.

Quant à la valeur obtenue pour E_a^{hom} , elle est nécessairement élevée : entre 300 et 400 kJ/mol. Elle ne décroît que légèrement lorsqu'on augmente E_a^{het2} . D'après les calculs, ceci s'explique par le fait que la cinétique (*hom*) est limitante pour le dépôt du PyC LR, son activation thermique est donc contrôlé principalement par E_a^{hom} (mais pas totalement, E_a^{het2} a tout de même une influence notable).

Notons que ces calculs 1D ont été validés par des calculs 2D-axisymétriques effectués sous Fluent. En fait, il existe un léger décalage entre les résultats obtenus en 2D-axi. et en 1D, mais la variation qui en résulte sur les jeux de paramètres optimaux est mineure (*cf.* annexe C.3).

IV.4.6 Résultats complémentaires

Dans le but d'analyser l'effet de la masse de l'espèce C sur les cinétiques obtenues par recalage, un calcul a été réalisé en considérant une espèce beaucoup plus lourde, le coronène

($C_{24}H_{12}$), à la place de $C_{14}H_{10}$. Diffusant plus difficilement, nous pensons que les paramètres cinétiques optimaux auraient pu en être modifiés. En fait, il s'avère que les résultats obtenus avec $C_{24}H_{12}$ sont quasi identiques à ceux obtenus avec $C_{14}H_{10}$, en terme de valeurs pour les constantes cinétiques et d'allure des courbes de vitesse de dépôt associées. Seule les pressions seuil sont modifiées, mais de manière tout à fait logique, puisqu'elles doivent vérifier la relation suivante :

$$\frac{P_{C_{24}H_{12}}^s}{P_{C_{14}H_{10}}^s} = \frac{M_{C_{14}H_{10}}}{M_{C_{24}H_{12}}} \quad (4.22)$$

Ainsi, le réservoir d'espèces intermédiaires contient toujours "la même quantité de carbone".

Enfin, comme on l'a déjà évoqué, les travaux expérimentaux de Le Poche indiquent un ordre global de 1,8 par rapport à la pression totale pour la vitesse de dépôt du PyC LR. On a supposé que la réaction hétérogène (*het2*) est d'ordre 1 par rapport à l'espèce *C*, ce qui paraît le plus vraisemblable, et on a introduit un ordre réactionnel de 1,8 par rapport à l'espèce moyenne *B* pour la réaction homogène globale (*hom*). Les calculs montrent qu'ainsi, on obtient effectivement un ordre global de 1,8 par rapport à la pression totale.

IV.5 Conclusion

En partant sur la base du modèle qualitatif de Féron et Langlais et des études de cinétiques dépôt effectuées au LCTS, nous avons développé une approche quantitative de la chimie du dépôt de pyrocarbone. Nous avons déterminé des espèces moyennes et des réactions globales représentatives de cette chimie, et tenté d'ajuster les paramètres cinétiques associé de manière à ce que les calculs s'accordent sur l'expérience. Le modèle de base a montré sa capacité à rendre compte des cinétiques de dépôt de pyrocarbone pour une large gamme de température, de temps de séjour et même de pression. Toutefois, nous n'avons pu déterminer un unique jeu de paramètres cinétiques optimal. Une indétermination subsiste quant aux valeurs des énergies d'activation de la réaction globale de maturation de la phase gazeuse vers les espèces polyaromatiques et de la réaction hétérogène de dépôt de ces dernières. Des résultats expérimentaux supplémentaires sont nécessaires pour lever cette indétermination, et c'est ce que nous nous proposons de faire dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE IV

- [1] P. Delhaès, "les matériaux carbonés", *Introduction aux matériaux composites 2-Matrices métalliques et céramiques*, chap. 16, édité par R. Naslain, CNRS & IMC, Paris (1985)
- [2] R.O. Grisdale, A.C. Pfister, W. van Roosbroeck, "Pyrolytic Film Resistors : Carbon and Borocarbon", *Journal of Bell System Technology*, **30**, 271 (1951)
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley, "C60 : Buckminsterfullerène", *Nature*, **318**, 162 (1985)
- [4] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [5] F. Tombrel et J. Rappeneau, "Préparation et structure des pyrocarbone", *Les Carbones – Dixième partie : Les pyrocarbones*, chap. 25, édité par A. Pacault, Masson (1965)
- [6] J.C. Bokros, "The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed", *Carbon*, **3**, 17 (1965)
- [7] R.D. Heidenreich, N.M. Hess, et L.L. Ban, *J. Appl. Crystallogr.*, **1**, 1 (1968)
- [8] F. Tombrel et J. Rappeneau, "Propriétés physiques des pyrocarbone", *Les Carbones – Dixième partie : Les pyrocarbones*, chap. 26, édité par A. Pacault, Masson (1965)
- [9] H. Bockhorn (ed.), *Soot Formation in Combustion : Mechanisms and Models*, Springer Verlag, Berlin (1994)
- [10] R.E. Franklin, "Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables", *Mémorial des Services Chimiques de l'état*, Tome 37, 2^{ème} Fascicule, 173 (1951)
- [11] J. Goma & M. Oberlin, "Graphitization of thin carbon films", *Thin Solid Films*, **65**, 221 (1980)
- [12] A. Oberlin, "Carbonization and graphitization", *Carbon*, **22**, 521 (1984)

- [13] L.F. Coffin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 473 (1964)
- [14] L. Trognon, "Elaboration, densification et caractérisation de préformes fibreuses modèles pour la validation d'un code de CVI du pyrocarbone", Rapport de stage LCTS-Snecma, stage ingénieur EEIGM (2001)
- [15] R. O. Grisdale, "The formation of black carbon", *Journal of Applied Physics*, **24**, 1082 (1953)
- [16] P.A. Tesner, *Proc. of 7th symposium combustion London (GB)*, New-York : Academic Press., 546 (1959)
- [17] T.J. Hirt et H.B. Palmer, "Kinetics of deposition of pyrolytic carbon films from methane and carbon suboxyde T.J.", *Carbon*, **1**, 65 (1963)
- [18] H.B. Palmer et T.J. Hirt, " The activation energy for the pyrolysis of methane", *J. Physical Chemistry*, **67**, 709 (1963)
- [19] J.C. Bokros, "Variation in the cristallinity of carbons deposited in fluidized beds", *Carbon*, **3**, 201 (1965)
- [20] J. C. Bokros, " Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon", *Chemistry and Physics of Carbon*, édité par P.L. Walker Jr., M. Dekker, New York, **5**, 1 (1969)
- [21] R.J. Diefendorf, "The deposition of pyrolytic graphite", *J. Chim. Phys.*, **57**, 815 (1960)
- [22] R.J. Diefendorf, "Deposition of pyrolytic carbons", *Reactivity of solids*, J. W. Mitchell, R.C. de Vries, P. Cannon eds., 461 (1969)
- [23] P. Lieberman et H.O. Pierson, "Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites", *Carbon*, **12**, 233 (1974)
- [24] H.O. Pierson et P. Lieberman, "The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers", *Carbon*, **13**, 159 (1975)
- [25] P. Loll, P. Delhaes, A. Pacault et A. Pierre, "Diagramme d'existence et propriétés de composites carbone-carbone", *Carbon*, **15**, 383 (1977)

- [26] P. Loll, *Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone déposés en phase vapeur*, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n° 240 (1976)
- [27] F. Doux, *Analysis Magazine*, **22**, 31 (1994).
- [28] P.A. Tesner, "Kinetics of pyrolytic carbons formation", *Chemistry and Physics of Carbon*, édité par P.A. Thrower, M. Dekker, New York, **19**, 65 (1984)
- [29] K.M. Sundaram et G.F. Froment, "Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane", *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 635 (1979)
- [30] R. Zou, Q. Lou, H. Liu et F. Niu, "Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2528 (1987)
- [31] L.F. Albright et J.C. Marek, "Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 755 (1988)
- [32] D.B. Murphy et R.W. Carroll, "Kinetics and mechanism of carbon film deposition by acetylene pyrolyses", *Carbon*, **30** (1), 47 (1992)
- [33] M. Frenklach, "On surface growth mechanism of soot particles", *Proc. of Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, A.R. Burgess, F.L. Dryer et N. Peters eds., 2285 (1996)
- [34] M. Frenklach et J. Warnatz, "Detailed modeling PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame", *Combust. Sci. And Tech.*, **51**, 265 (1987)
- [35] S. Bammidipati, G.D. Stewart, J. Richard Elliot Jr., S.A. Gokoglu, et M.J. Purdy, "Chemical Vapor Deposition of Carbon on Graphite by Methane Pyrolysis", *AIChE Journal*, **42**, 3123 (1996)
- [36] J. Lahaye, P. Badie & J. Ducret, "Mechanism of carbon formation during steamcracking of hydrocarboils", *Carbon*, **15**, 87 (1977)
- [37] C.J. Chen et M.H. Back, "The simultaneous measurement of the rate of formation of carbon and of hydrocarbon products in the pyrolyses of methane", *Carbon*, **17**, 175-180 (1979)

- [38] J.Y. Lee, J.H. Je, et H.S. Kim, "A study of the properties of pyrolytic carbons deposited from propane in a tumbling and stationary bed between 900 and 1230°C", *Carbon*, **21**, 523 (1983)
- [39] R. Keller, "Polyaromatic hydrocarbons and the condensation of carbon in stellar winds", *Polycyclic aromatic hydrocarbons and astrophysics*, A. Leger, L.B. d'Hendecourt et N. Boccara eds., D. Reidel, Dordrecht, 387 (1987)
- [40] P. Mc Allister, J.F. Hendricks et E.E. Wolf, "The infiltration of carbon fiber felts and composites by pyrolytic carbon deposition from propylene", *Carbon*, **28** (4), 579 (1990)
- [41] P. Lucas et A. Marchand, "Pyrolytic carbon deposition from methane : an analytical approach to the chemical process", *Carbon*, **28** (1), 207 (1990)
- [42] F. Fau-Canillac, F. Carrere, A. Reynes, C. Valhas et F. Maury, " Mass spectroscopy study of the gas phase during the chemical vapor deposition of pyrolytic carbon", *J. de Physique IV*, **5**, 89 (1995)
- [43] J.S. Lewis, W.J. Lackey et S. Vaidyaraman, "Model for prediction of matrix microstructure for carbon/carbon composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI ", *Carbon*, **35**, 103 (1997)
- [44] G.F. Glasier, P.D. Pacey, "Formation of pyrolytic carbon during the pyrolysis of ethane at high conversions", *Carbon*, **39**, 15 (2001)
- [45] G.F. Glasier, R. Filfil, P. Pacey, "Formation of polycyclic hydrocarbons with pyrolytic carbon deposition", *Carbon*, **39**, 497 (2001)
- [46] W. Benzinger, A. Becker et K.J. Hüttinger, "Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 1. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering", *Carbon*, **34** (8), 957 (1996)
- [47] W. Benzinger & K.J. Hüttinger, " Chemical vapour infiltration of pyrocarbon: 1. Some kinetic considerations", *Carbon*, **34** (12), 1465-1471 (1996)

- [48] A. Becker et K.J. Hüttinger, "Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 2. pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime", *Carbon*, **36**, 177 (1998)
- [49] A. Becker et K.J. Hüttinger, "Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 3. pyrocarbon déposition from propylene and benzene in the low temperature regime", *Carbon*, **36**, 201 (1998)
- [50] A. Becker et K.J. Hüttinger, "Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 4. pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime", *Carbon*, **36**, 213 (1998)
- [51] A. Becker et K.J. Hüttinger, "Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 5. influence of reactor volume/deposition surface area ratio", *Carbon*, **36**, 225 (1998)
- [52] P. Dupel, "CVD/CVI pulsée du pyrocarbone - Application aux matériaux composites thermostructuraux", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°927 (1993)
- [53] P. Dupel, R. Pailler et F. Langlais, "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross sections: Part 1- Study of the pulsed process deposition", *J. Mater. Sci.*, **29**, 1341 (1994)
- [54] P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat et R. Naslain, "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross sections: Part 2- Study of the infiltration", *J. Mater. Sci.*, **29**, 1056 (1994)
- [55] P. Dupel, X. Bourrat et R. Pailler, " Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse CVI", *Carbon*, **33** (9), 1193 (1995)
- [56] O. Féron, "CVD-CVI du pyrocarbone. Analyse in-situ de la phase gazeuse. Etudes cinétiques et structurale", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1867 (1998)
- [57] O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, J. Thébault, "Analysis of the gas phase by in-situ FTIR spectrometry and mass spectrometry during the CVD of pyrocarbon from propane", *Carbon*, **37**, 1343 (1999)

- [58] O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, "On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane", *Carbon*, **37**, 1355 (1999)
- [59] J. Lavenac, "CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure.", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°2274 (2000)
- [60] J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron et R. Naslain, "...", *Compos. Sci. And Technol.*, **61**, 339 (2001)
- [61] C. Descamps, "Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone", Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, n° 2166 (1999)
- [62] C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais et J. Lavenac, "Correlation Between Homogeneous Propane Pyrolysis and Pyrocarbon Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, 695 (2001)
- [63] M.B. Colket, *21st Symp. (Int.) on Combustion / The Combustion Institute*, Pittsburg, PA, 851 (1986)
- [64] A. D'Anna, A. Violi et A. D'Alessio, "Formation of high molecular mass structures in premixed flames", *Third International Conference ICE. Experiments and modeling*, ASME, New York (1997)
- [65] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi et S.M. Senkan, "Modeling of aromatic and polycyclic hydrocarbons formation in premixed methane and ethane flames", *Combust. Sci. And Tech.*, **116-117**, 211 (1996)
- [66] H. Le Poche et F. Langlais, "Mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires par voie gazeuse à partir du précurseur propane – Influence de la pression de dépôt", 11^{ème} journée Grand Sud-Ouest de la SFC, ENSCPB, Bordeaux (2001)
- [67] H. Le Poche, Rapport interne, 00-01-HLP (2000)
- [68] H. Le Poche, Rapport interne, 00-02-HLP (2000)

V DENSIFICATION DE MILIEUX POREUX MODELES PAR DU PYROCARBONE ET AMELIORATION DU MODELE CHIMIQUE

Au chapitre précédent, nous avons déterminé un modèle chimique apte à rendre compte avec une bonne précision du dépôt CVD de pyrocarbone dans une large gamme de conditions. Ce modèle doit être maintenant testé et validé par rapport à des résultats expérimentaux de CVI. En outre ceci devrait nous permettre de lever les indéterminations sur les valeurs de certains paramètres cinétiques.

Les préformes utilisées dans l'industrie sont des milieux poreux beaucoup trop complexes pour servir de base à une première étape de validation du modèle chimique de dépôt de pyrocarbone. Nous travaillerons donc avec des milieux poreux "modèles", constitués d'empilement de monofilaments cylindriques, que nous avons élaborés nous-mêmes.

Les phases d'élaboration, de densification et de caractérisation de ces milieux poreux modèles, effectuées en grande partie dans le cadre du stage de L. Trognon [1], en collaboration avec H. Le Poche et F. Langlais, ont demandé un travail long, délicat et quelquefois fastidieux ; elles seront résumées en premier lieu.

Ensuite, nous proposons une interprétation qualitative et quantitative de ces résultats, qui permettra d'améliorer la connaissance de la chimie du pyrocarbone et notre modèle cinétique simplifié.

V.1 Elaboration des milieux poreux modèles

Les milieux poreux que nous souhaitons utiliser pour cette étude doivent posséder une structure simple et régulière, dont les paramètres structuraux sont connus ou peuvent être déterminés aisément. Les corps de ce type sont appelés milieux poreux modèles. Nous souhaitons également que ces milieux poreux aient une taille et une surface volumique conséquente. On espère ainsi qu'il y ait une interaction importante, liée à la diffusion et au dépôt, entre la phase gazeuse en milieu libre et la phase gazeuse en milieu poreux, comme c'est probablement le cas lorsqu'on densifie des préformes industrielles. Un unique pore modèle, par exemple, ne pourrait provoquer un tel effet.

Les milieux poreux modèles que nous recherchons doivent donc posséder les qualités suivantes :

- une structure simple et régulière,
- peu de défauts,
- une surface volumique importante,
- un nombre conséquent de pores,
- des pores de faible diamètre (<100 μm),
- un matériau stable et inerte dans les conditions de CVI du pyrocarbone.

Nous n'avons pas trouvé dans le commerce de milieux poreux qui puissent correspondre à ces critères. Il existe bien des matériaux de type "nid d'abeille", en alumine par exemple, qui s'en approchent, mais dont la taille des pores est encore trop importante (plusieurs centaines de μm) pour que le transport convectif classique y soit vraiment négligeable : on ne serait pas dans de réelles conditions de CVI.

Quant aux matériaux de type "mousse", ils possèdent des réseaux poreux encore trop complexes pour permettre une détermination aisée des paramètres structuraux.

Nous avons donc décidé d'élaborer nous-mêmes des milieux poreux modèles. Pour ce faire, deux solutions étaient envisageables : réaliser des empilements compacts de sphères, ou bien de cylindres. Nous avons donc étudié leur faisabilité.

Concernant les sphères, elles doivent être de faible diamètre ($<200 \mu\text{m}$), et résister aux hautes températures. Ce qui ne laisserait, d'après nos investigations, que la possibilité d'utiliser des billes en alumine. Il est apparu très difficile de se procurer des échantillons de billes en alumine "monodisperse" (c'est-à-dire de diamètre faiblement dispersé). Ce problème aurait éventuellement pu être résolu par des opérations de tamisage, mais après réflexion, nous avons préféré nous orienter vers l'autre solution. On trouvera une étude bibliographique sur les empilements compacts de sphères dans [1].

Pour réaliser des empilements de cylindres, nous disposions de monofilaments de SiC à âme de tungstène de $108 \mu\text{m}$ de diamètre, fournis par Snecma. De diamètre très faiblement dispersé ($\pm 2 \mu\text{m}$), ils se sont révélés convenir parfaitement à ce que nous recherchions. Nous avons donc tenté d'empiler ces monofilaments, en se rapprochant autant que possible de l'empilement compact parfait (fig. 1).

Cette opération a été faite à la main. Nous n'avons pas trouvé de technique plus efficace. Les monofilaments ont ainsi été disposés à l'intérieur d'un tube en graphite de 5 mm de diamètre intérieur et de 8 cm de longueur (fig. 2). Puis un liant fourni par Snecma a été introduit à l'intérieur des pores de cet empilement. Cette dernière opération a donné une cohésion à l'empilement des monofilaments et a permis de tronçonner le tube, à l'aide d'une scie à fil diamanté, en morceaux de 1 cm de longueur. Les tronçons ont ensuite été disposés dans un four, à environ 500°C , sous un balayage d'argon, pour éliminer le liant. Les résidus étaient infimes (le liant a été choisi en fonction de cette contrainte). Un fond en graphite a été fixé avec de la colle carbone sur une des extrémités de chaque tronçon. Enfin, une opération de finition a consisté à rajouter des morceaux de monofilaments dans les lacunes des empilements, de manière à obtenir la meilleure compacité possible. Toutes ces opérations, de mise au point longue et parfois extrêmement délicate, sont plus amplement détaillées dans le rapport de stage de Trognon [1].

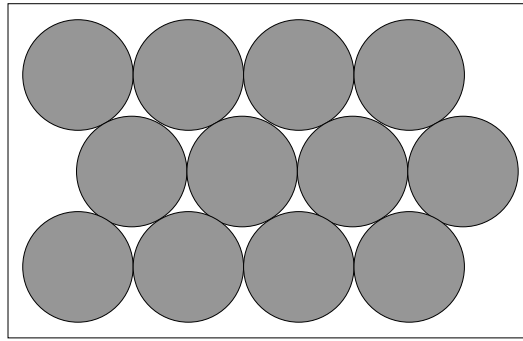


Figure 1 : empilement compact de cylindres

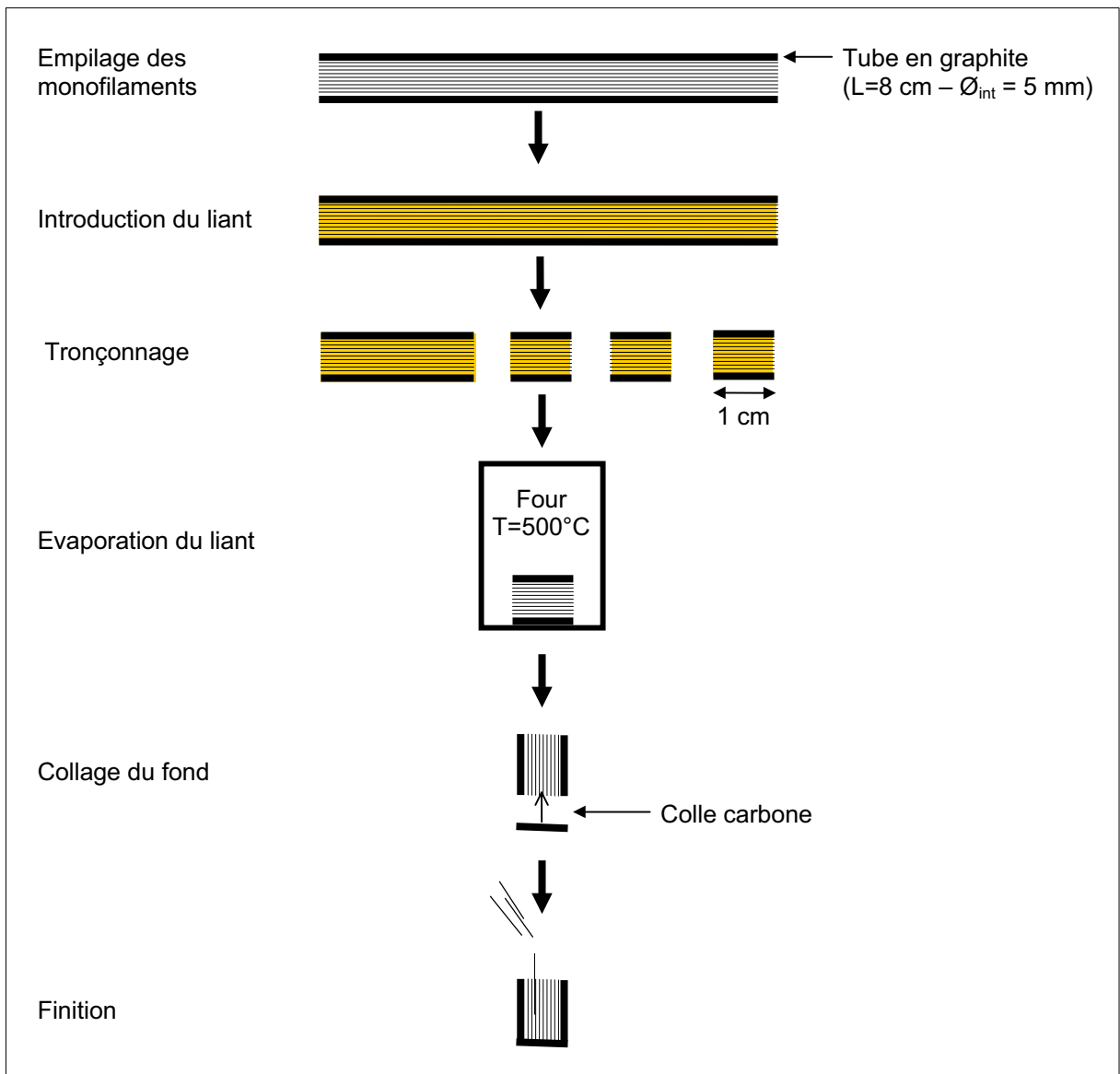


Figure 2 : Méthode d'élaboration des milieux poreux modèles

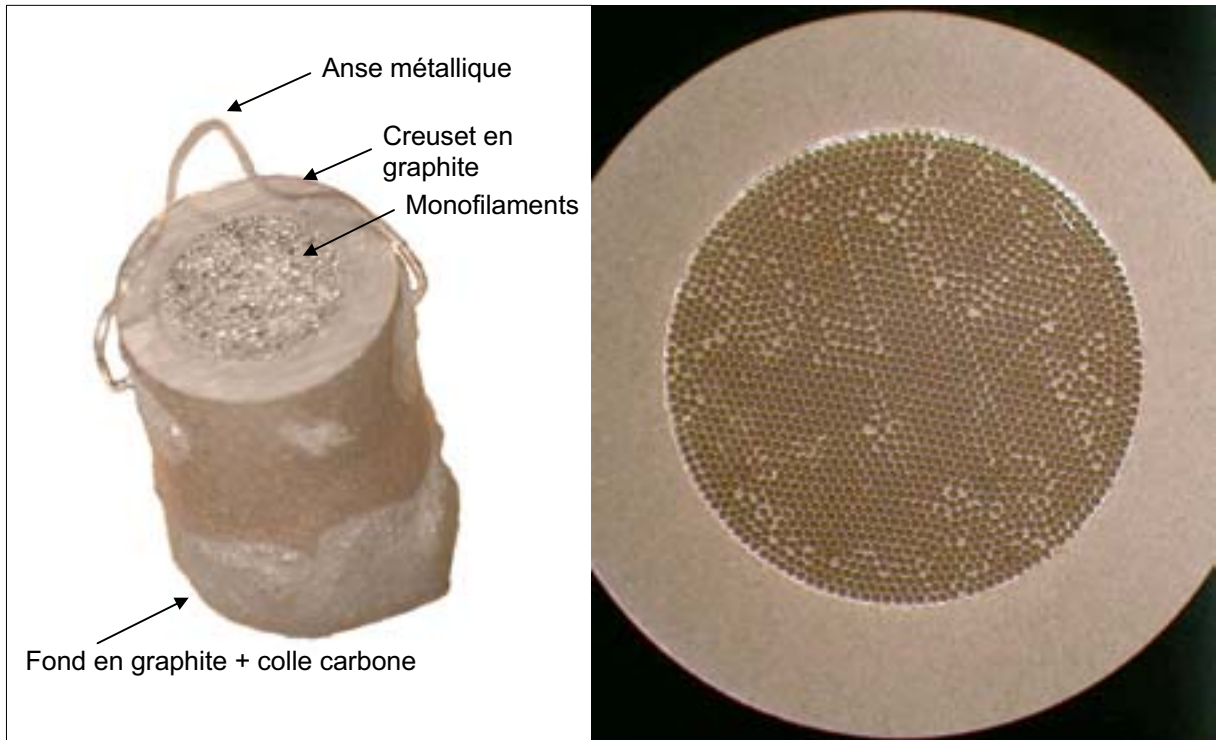


Figure 3 : Milieu poreux modèle - Vue d'ensemble (a) et vue de dessus (b)

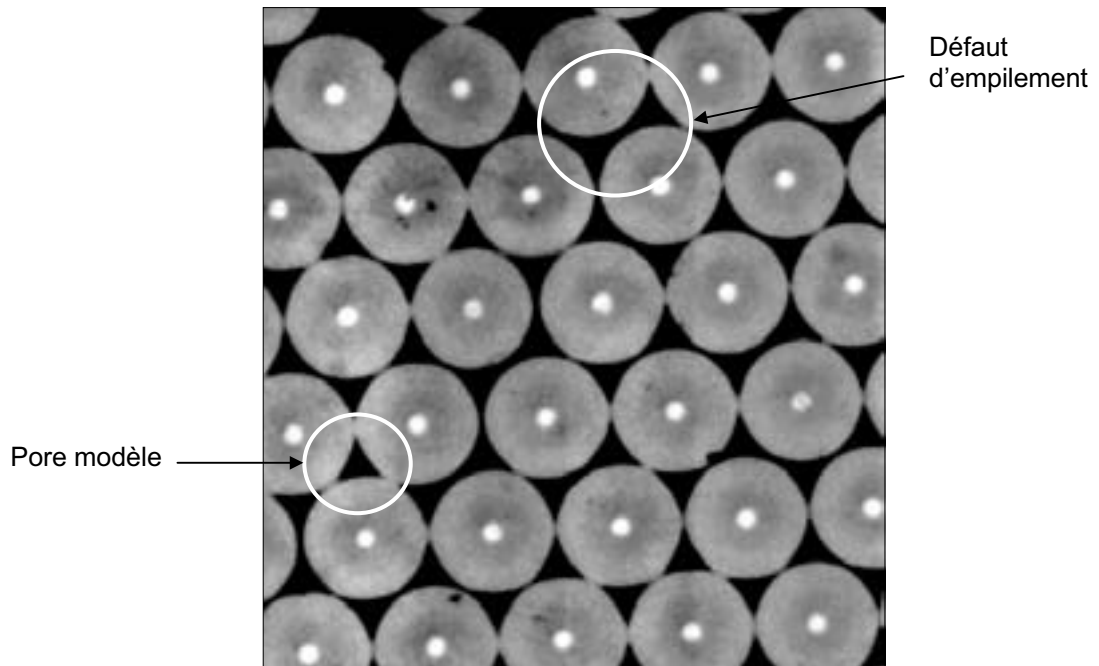


Figure 4 : Gros plan sur l'empilement des monofilaments

Une anse métallique, destinée à servir d'accroche au fil de tungstène relié à la microbalance a été ajoutée sur chacun de ces milieux poreux modèles, prêts, ainsi, à être densifiés (fig. 3a).

Les empilements de monofilaments ainsi obtenus sont loin d'être parfaitement compacts. Cela dit, ils contiennent de nombreux pores bien délimités par trois contacts en triangle, que nous appellerons pores modèles, et les défauts importants sont peu nombreux (fig. 3b et 4).

V.2 Paramètres structuraux des milieux poreux modèles

Dans la suite, après l'analyse des résultats expérimentaux, nous serons amenés à réaliser des calculs de densification de ces milieux poreux modèles.

La plupart de ces calculs porteront uniquement sur la densification de pores modèles (parfaits). Dans ce cas, nous aurons besoin de connaître les lois d'évolution des paramètres structuraux des pores modèles.

Quelques calculs porteront sur la densification de milieu poreux modèles entiers. Dans ce cas, il sera nécessaire de déterminer les lois d'évolution des paramètres structuraux homogénéisés du milieu poreux modèle, constitué de pores modèles et de pores non modèles (défauts d'empilement). Ce travail est présenté en annexe D.

V.2.1 Porosité et surface volumique d'un pore modèle

A l'état initial, on obtient analytiquement que :

$$\begin{cases} \varepsilon_0 = 1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \\ \sigma_{v,0} = \frac{2\pi}{d_f\sqrt{3}} \end{cases} \quad (5.1)$$

où d_f est le diamètre des fibres (soit 108 μm).

Ce qui donne une porosité initial ε_0 de 0,0931 et une surface volumique initiale $\sigma_{v,0}$ de 33590 m^{-1} .

Lorsqu'un dépôt se forme autour des fibres, sur la surface interne du pore, ces paramètres évoluent. On peut raisonnablement considérer que l'épaisseur de dépôt reste constante dans un plan transverse (fig. 5).

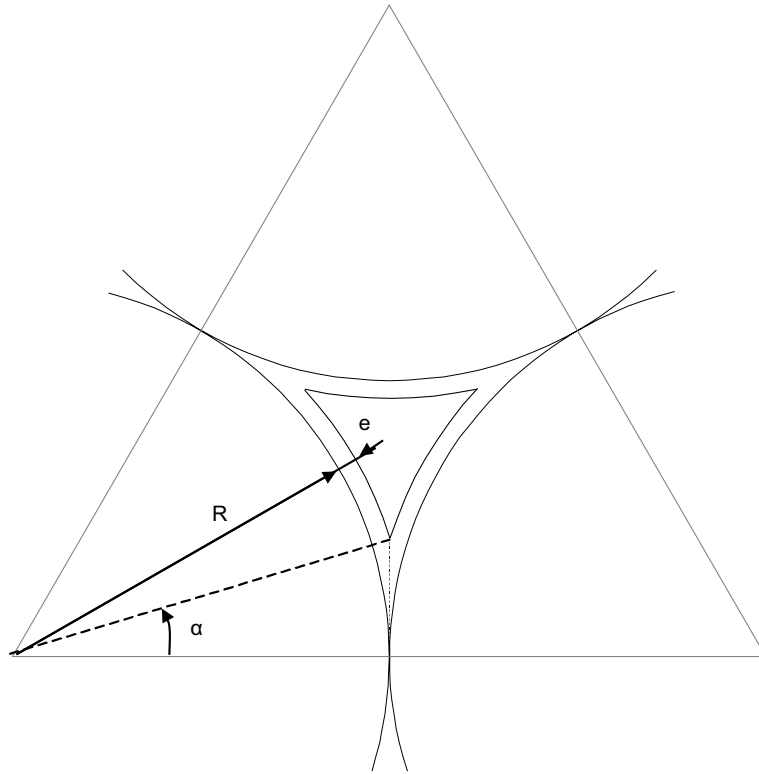


Figure 5 : Géométrie d'un pore modèle et du dépôt dans un empilement compact de fibres

D'un point de vue analytique, il est pratique d'exprimer l'évolution de la porosité et de la surface volumique en fonction de l'épaisseur de dépôt :

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{3} \left[\left(\frac{R_f}{R_f + e} \right)^2 \left(\frac{\pi}{6} - \alpha \right) + \frac{R_f}{R_f + e} \sin \alpha \right] \quad (5.2)$$

$$\sigma_v = \frac{\pi - 6\alpha}{\sqrt{3}} \cdot \frac{R_f + e}{R_f^2} \quad (5.3)$$

$$\text{avec : } \alpha = \arccos \frac{R_f}{R_f + e}$$

Ces lois sont représentées à la figure 6. Notons que le pore modèle atteint le seuil de percolation pour une épaisseur de dépôt de 8,35 μm (soit 15,46 % du rayon du filament de SiC).

Pour les calculs de densification, il est nécessaire de connaître la loi d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité. Mais la complexité des formulations rend la tâche difficile (sinon impossible) à effectuer analytiquement.

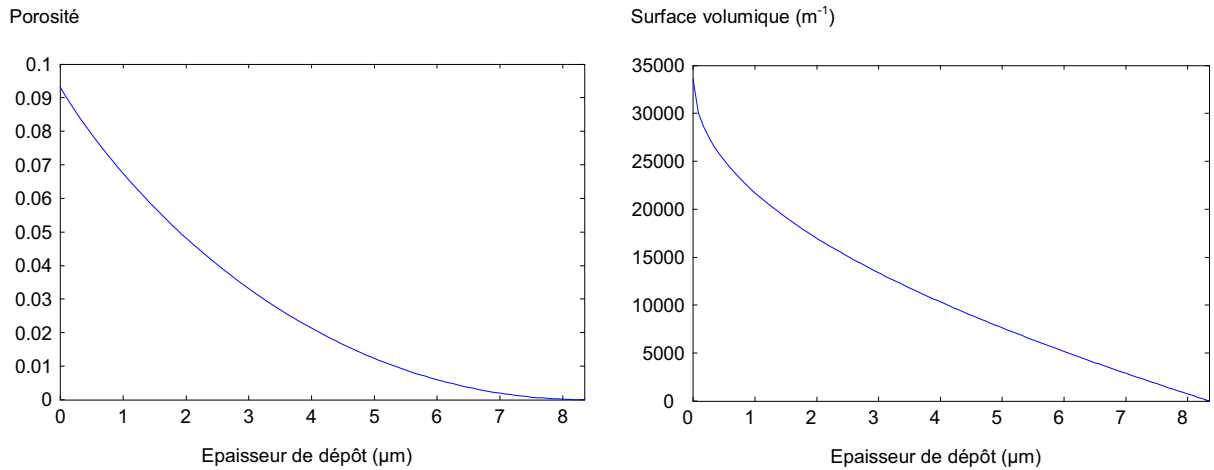


Figure 6 : Evolution de la porosité et de la surface volumique d'un pore modèle en fonction de l'épaisseur de dépôt

Nous avons eu recours à une fonction de lissage permettant d'estimer l'épaisseur de dépôt e en fonction de la porosité, avec une très bonne corrélation (fig. 7) :

$$e = \frac{ab + c \varepsilon^d}{b + \varepsilon^d} \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} a = 8,3227 \\ b = 1,0022 \\ c = -29,8129 \\ d = 0,5332 \end{cases} \quad (5.4)$$

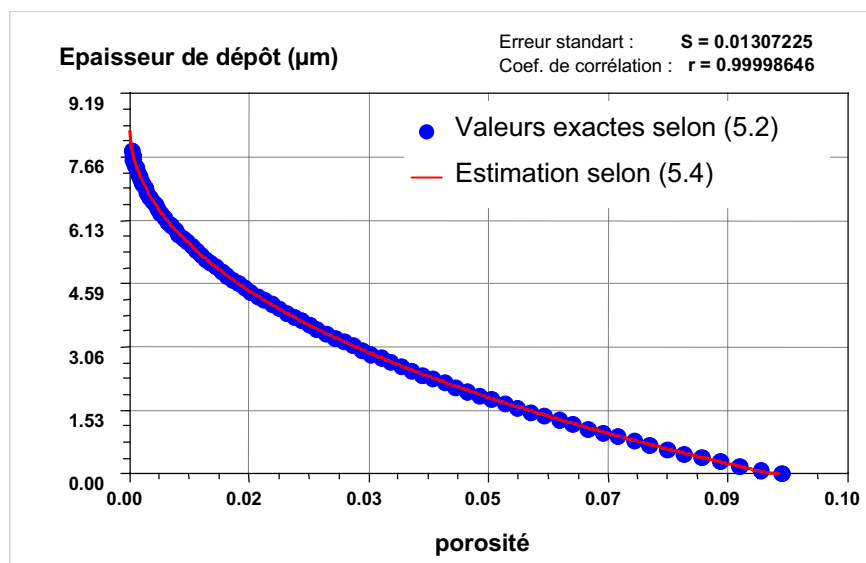


Figure 7 : Epaisseur de dépôt en fonction de la porosité selon (5.2) et estimée selon (5.4)

Grâce à (5.2) et (5.4), on obtient une loi approchée très précise de la surface volumique en fonction de la porosité (fig. 8).

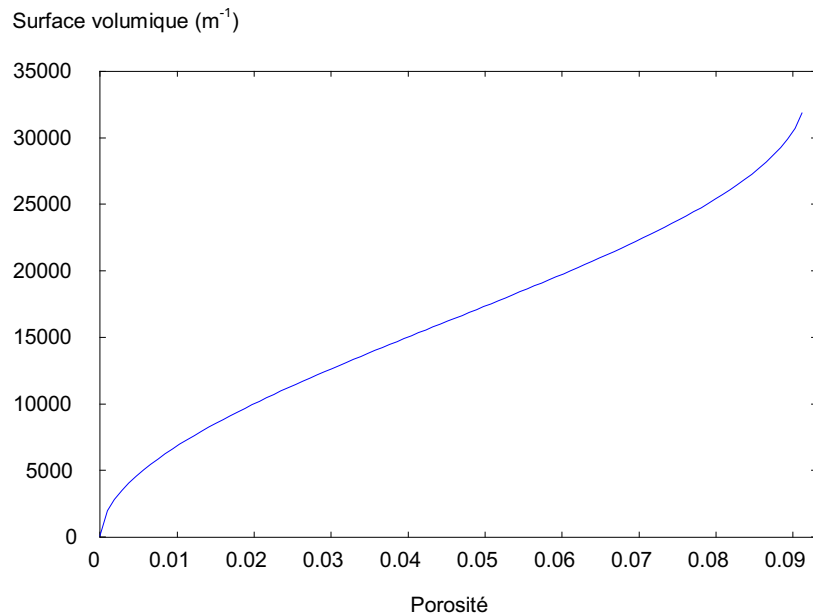


Figure 8 : Evolution de la surface volumique en fonction de la porosité pour un pore modèle

V.2.2 Les tortuosités dans un pore modèle

Pour les calculs de densification, on supposera que dans un pore modèle, rectiligne, le transport transverse est négligeable. Les seules tortuosités requises sont donc axiales.

Dans un pore rectiligne, quelle que soit la géométrie de sa section, la tortuosité binaire axiale est égale à 1. Ce n'est pas le cas de la tortuosité de Knudsen, car le type de diffusion à laquelle elle est associée dépend de la géométrie de la section du pore, même lorsque ce dernier est rectiligne. Par exemple, on conçoit que la fréquence des chocs des molécules sur les parois d'un pore diffère selon que sa section est circulaire ou triangulaire.

Pour les géométries très simples, il est possible de calculer analytiquement la tortuosité de Knudsen. Pour un pore cylindrique, on montre qu'elle est égale à 1. Dans les autres cas, on doit avoir recours à des techniques numériques de type Monte-carlo (cf. II.1.2). C'est donc ce qui a été fait, avec l'aide de O. Coindreau, en utilisant un outil spécifique développé par G. Vignoles [2]. Ainsi, nous avons obtenu une loi d'évolution de la tortuosité de Knudsen en fonction de la porosité pour notre pore modèle (fig. 9). La géométrie de la section du pore modèle change à mesure que l'épaisseur de dépôt augmente (elle finit par tendre vers un triangle équilatéral), et donc la valeur de la tortuosité de Knudsen change également.

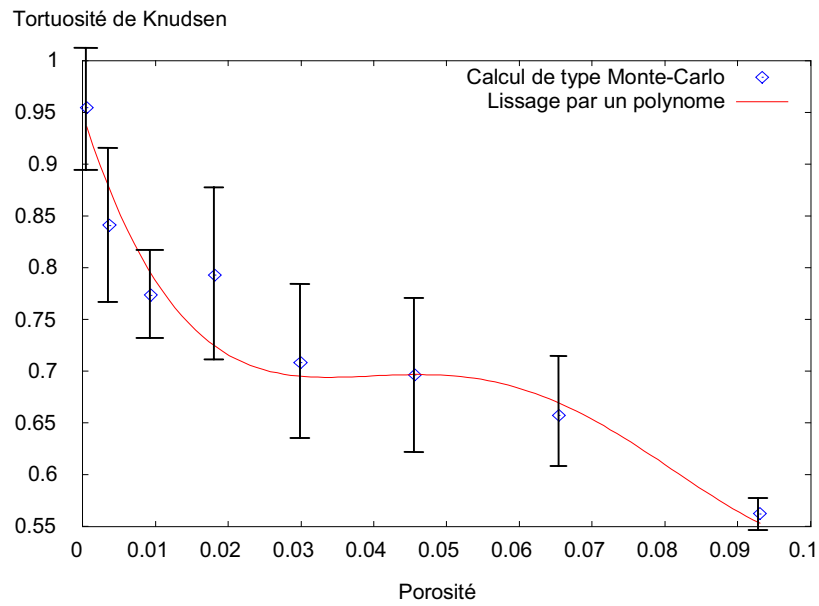


Figure 9 : Evolution de la tortuosité de Knudsen dans un pore modèle en fonction de la porosité

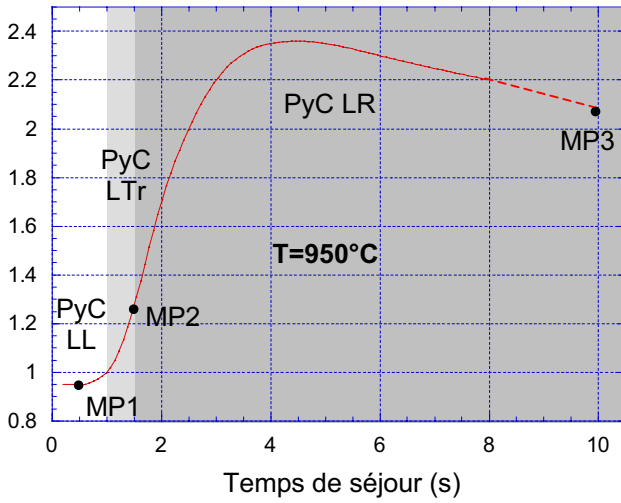
V.3 Conditions de densification des milieux poreux modèles

Comme pour les travaux précédents, ces densifications ont été réalisées à partir du précurseur propane, à une pression totale de 2 kPa. Les conditions de température et de temps de séjour utilisées sont données au tableau I, et reportées sur les courbes de vitesses de dépôt CVD à la figure 10.

Milieu poreux	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5
Température (°C)	950	950	950	1035	1035
Temps de séjour (s)	0,5	1,5	10	0,25	2
Durée de densification (h)	19	18,97	21,83	3	3,05

Tableau I : Conditions et durées des densifications

Vitesse de dépôt ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)



Vitesse de dépôt ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)

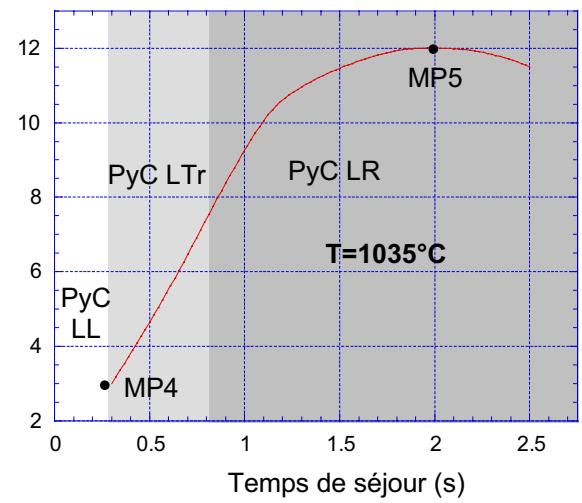


Figure 10 : Conditions de densifications des milieux poreux modèles reportées sur les courbes de vitesse de dépôt de CVD

Trois milieux poreux modèles (MP1, MP2 et MP3) ont été densifiés à 950°C, et deux (MP4 et MP5) à 1035°C. Selon les travaux de Féron [3], les conditions utilisées pour MP1 et MP4 correspondent à un dépôt de surface de PyC LL et celles utilisées pour MP2, MP3 et MP5 à un dépôt de surface de PyC LR. Mais bien sûr, cela ne présume en rien des textures qui seront observées dans la profondeur des échantillons.

V.4 Caractérisation des dépôts

V.4.1 Méthodes de caractérisation

Il s'agit de mesurer les épaisseurs des pyrocarbones déposés autour des fibres, le long des pores, et d'analyser leurs microtextures.

Initialement, on polit la surface poreuse de l'échantillon perpendiculairement aux fibres, de manière à observer par microscopie optique les épaisseurs de dépôt (fig. 11) et les angles d'extinction en lumière polarisée (fig. 12). La décroissance de l'épaisseur de dépôt s'étant révélée très importante juste sous la surface, l'observation suivante doit être réalisée à une très faible profondeur. Pour ce faire, la surface poreuse de l'échantillon est abrasée de quelques dizaines de micromètres. Après polissage, on effectue de nouvelles observations en microscopie optique, et ainsi de suite ...

Plus en profondeur, à environ 1 mm sous la surface, la décroissance de l'épaisseur de dépôt devient beaucoup plus faible. L'échantillon est alors découpé par une scie à fil diamanté, toujours perpendiculairement aux fibres, en tranches de un à deux millimètres, sur les faces desquelles sont effectuées les nouvelles observations. Lorsque l'épaisseur de dépôt devient trop faible ($< 1 \mu\text{m}$), les mesures deviennent difficiles et peu précises.

En fait, les observations en microscopie optique sont effectuées sur un demi-échantillon. L'autre moitié est analysée au microscope électronique à balayage (MEB). Dans ce cas, le milieu poreux est abrasé mais non poli. Lors de l'abrasion, l'ensemble fibre / matrice est arraché sous l'effet des chocs et des contraintes. Le faciès de "microrupture" résultant est différent en fonction du type de texture de dépôt, on peut donc en analyser l'évolution le long des pores. Le faciès de rupture typique d'un PyC LR présente un aspect feuilleté, avec des strates parallèles à la surface de la fibre (fig. 12b). Il témoigne de sa forte anisotropie. Au contraire, le faciès de rupture typique d'un PyC LL possède une morphologie sans relief particulier, témoignant de sa faible anisotropie (fig 12a). Ces observations MEB permettent également de mesurer les épaisseurs de dépôt avec précision, même lorsqu'elles sont très faibles.

Finalement, on obtient le profil d'épaisseur de dépôt le long des pores, ainsi que l'évolution des angles d'extinction et de la microtexture.

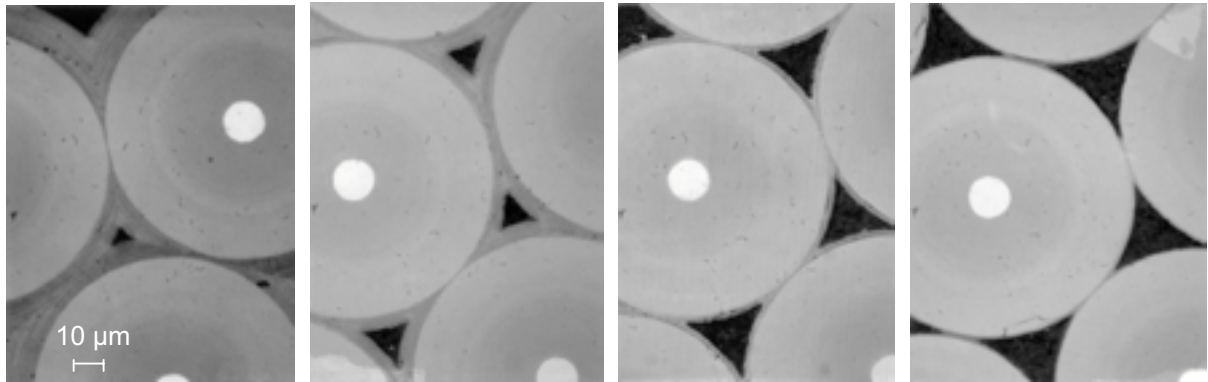
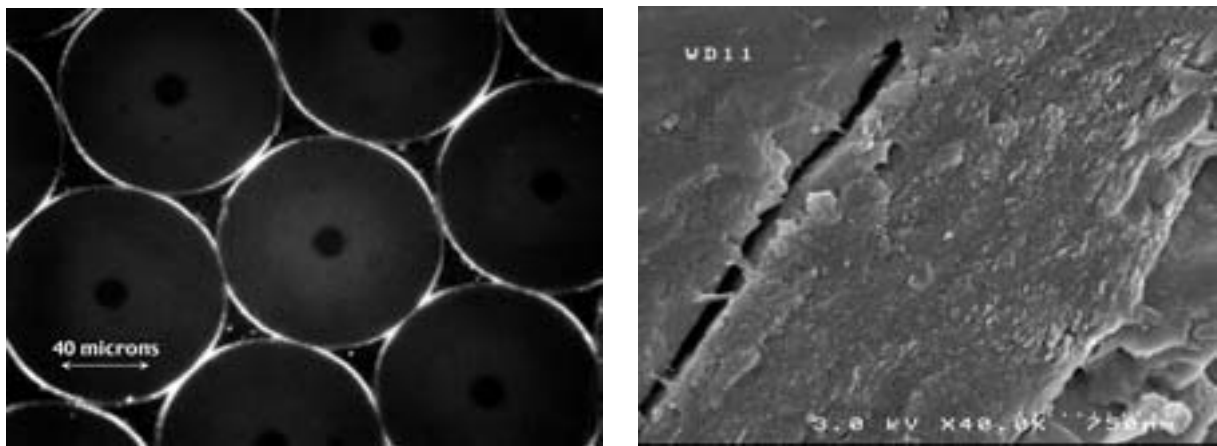
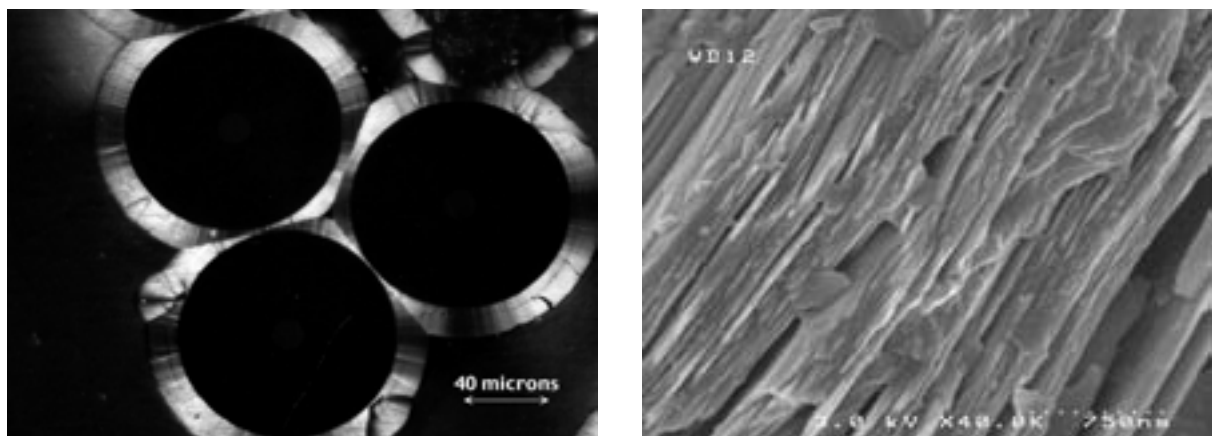


Figure 11 : Dépôt de PyC à diverses profondeurs dans un milieu poreux modèle (G : x100)



a)



b)

Figure 12 : Dépôts de pyrocarbone observés en lumière polarisée et faciès de rupture :

- a) Typiques d'un PyC LL
- b) Typiques d'un PyC LR

V.4.2 Epaisseurs et angles d'extinction

L'essentiel des mesures effectuées à l'intérieur des pores modèles est rassemblé aux figures 13 et 14.

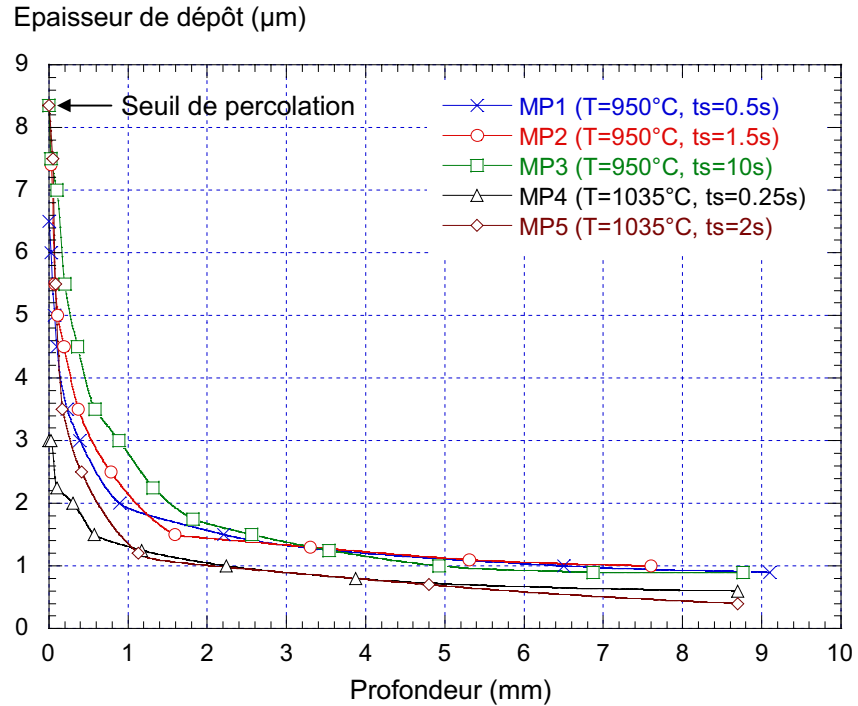


Figure 13 : Epaisseurs de dépôt mesurées dans les milieux poreux modèles

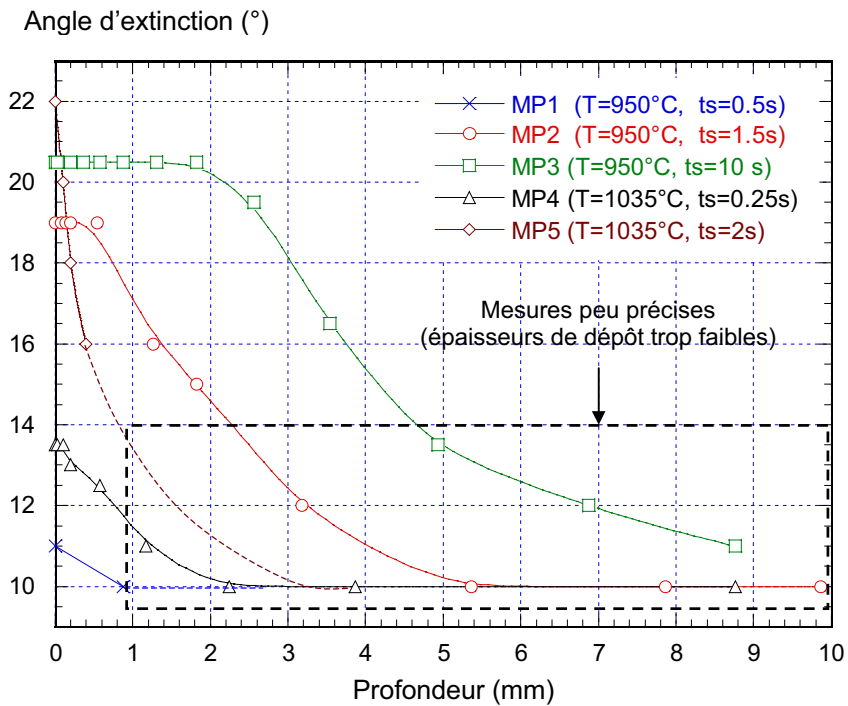


Figure 14 : Angles d'extinction mesurés dans les milieux poreux modèles

On rappelle que les pores modèles se bouchent pour une épaisseur déposée de 8,35 μm (on dit encore qu'ils ont atteint le seuil de percolation). Suivant les conditions et les temps de densification, certains milieux poreux ont vu leur pores modèles percoler (MP2, MP3 et MP5) et d'autres pas (MP1 et MP4). Lorsque les pores sont bouchés, le PyC continue à se déposer en surface. Les épaisseurs de dépôt de surface données dans la suite correspondent à une épaisseur moyenne sur toute la surface de l'échantillon. (naturellement, elles peuvent être bien supérieures à 8,35 μm). Quant aux angles d'extinction mesurés en surface, il correspondent au PyC déposé autour du sommet des fibres (et donc juste à l'entrée des pores).

V.4.3 Description des milieux poreux modèles densifiés à faibles temps de séjour (MP1 et MP4)

En surface de MP1, on mesure une épaisseur de dépôt moyenne de 6,5 μm , correspondant parfaitement à celle que l'on aurait obtenu en CVD. A l'intérieur des pores modèles, on observe une forte décroissance jusqu'à environ 1 mm de profondeur, puis on passe assez brusquement à une décroissance beaucoup plus lente (fig. 15). Ce type de profil, qui présente donc une sorte de "rupture de pente" est inattendu, pour ne pas dire assez curieux. Nous reviendrons sur cette particularité un peu plus tard.

Les conditions de densification de MP1 sont telles que l'on s'attend à obtenir un dépôt de PyC LL. C'est effectivement le cas à l'entrée du milieu poreux ($A_e \leq 11^\circ$), mais plus en profondeur la mesure est difficile voire impossible car l'épaisseur de dépôt devient trop faible (fig. 14). Sur les photos MEB, on observe une anisotropie peu marquée à l'entrée de MP1 (fig. 16a), et semble-t-il encore moins marquée au fond (fig 16b). Peut-être la microtexture tend-elle à devenir isotrope. Mais il convient de rester prudent quant à ces observations de faciès de rupture, somme toute assez subjectives. Une analyse TEM pourrait éclaircir ce point.

Les mesures effectuées sur MP4 vont dans le même sens. Comme pour MP1, on observe une forte décroissance à l'entrée du pore (jusqu'à environ 0,6 mm) puis une décroissance beaucoup plus lente (fig. 15). En surface, l'angle d'extinction nous place à la limite entre le domaine du PyC LL et du PyC LTr ($A_e = 13,5^\circ$), conformément à ce qui était attendu, et l'épaisseur de dépôt, de 3 μm , correspond parfaitement à celle qu'on aurait obtenu en CVD. En profondeur, les angles d'extinction semblent tendre vers 10° , mais les épaisseurs déposées y sont trop faibles pour permettre des mesures précises (fig. 14).

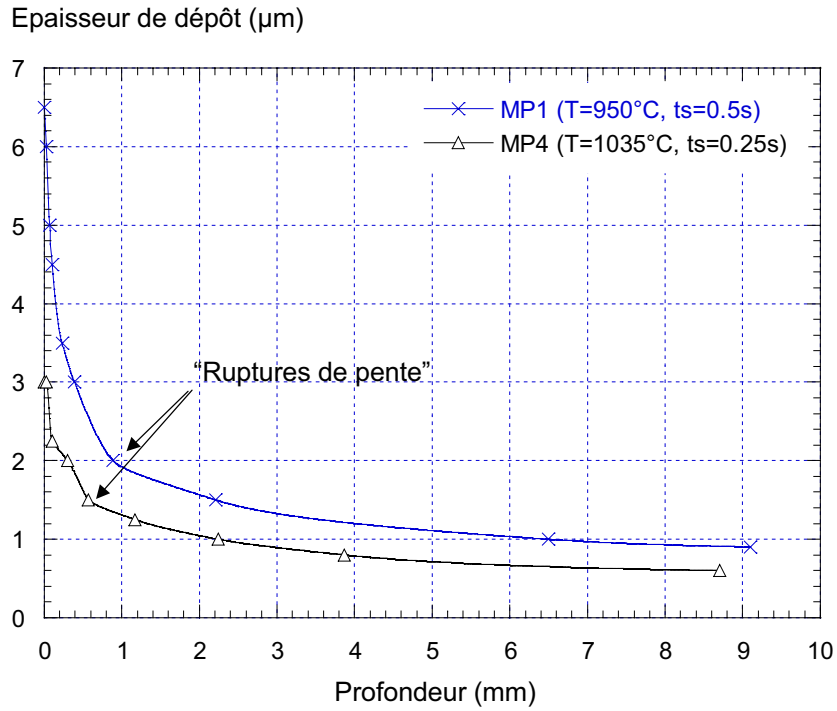


Figure 15 : Epaisseurs de dépôt mesurées dans MP1 et MP4

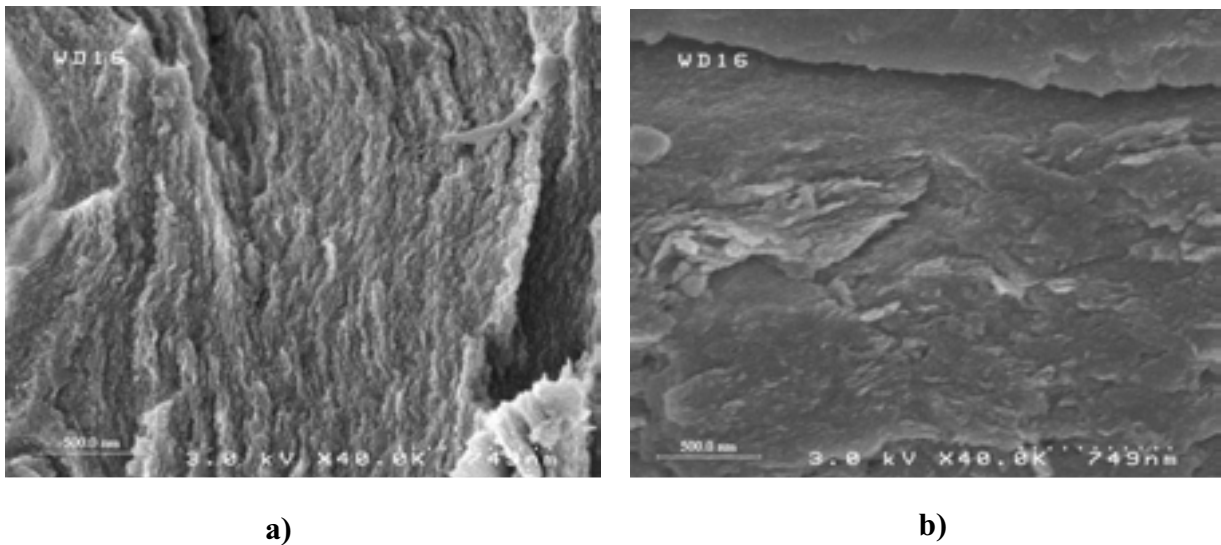


Figure 16 : Clichés MEB des faciès de rupture des dépôts situés en surface de MP1 (a) et au fond de MP1 (b)

V.4.4 Description des milieux poreux modèles densifiés aux temps de séjour moyens (MP2 et MP5)

En surface de MP2, on mesure une épaisseur de dépôt moyenne de 9,5 µm, proche de celle que l'on aurait obtenu en CVD (8,5 µm). Dans la profondeur de l'échantillon, on retrouve toujours le profil typique avec rupture de pente (à environ 1,5 mm de profondeur)

(fig. 17). Le PyC déposé en surface est de type LR ($A_e=19^\circ$). Puis l'angle d'extinction décroît régulièrement jusqu'à des valeurs typiques du PyC LL ($A_e=10^\circ$ en fond de de MP2) (fig. 14). L'observation au MEB des faciès de rupture confirme ces résultats [1] : l'anisotropie de la texture est très marquée en surface, puis diminue progressivement, et l'on retrouve une morphologie typique de laminaire lisse dès 2 mm de profondeur (fig. 18). Il est intéressant de constater que l'évolution de ces faciès de rupture est très régulière, et il semble donc qu'il existe une certaine continuité dans l'évolution de la microtexture.

Pour MP5, l'épaisseur du dépôt en surface, de 15 μm , est curieusement plus importante que celle qu'on aurait normalement obtenu en condition CVD (11 μm). Une légère variation de température de la zone chaude (de +15 $^\circ\text{C}$) pourrait éventuellement expliquer ce résultat. Dans les pores modèles, la rupture de pente (à environ 1 mm) intervient moins en profondeur que pour MP2 (fig. 17).

Les conditions de densification de MP5 sont telles que l'on s'attend à obtenir un dépôt de PyC LR. C'est effectivement le cas à l'entrée du milieu poreux ($A_e=22^\circ$), puis une sévère décroissance est observée jusqu'à 0,5 mm ($A_e=16^\circ$), et plus en profondeur la mesure est très difficile car l'épaisseur de dépôt devient trop faible (fig. 14). La transition microtexturale LR / LTr ($A_e=18^\circ$) intervient également moins en profondeur que pour MP2 (fig.17). L'évolution des faciès de rupture, tout à fait similaire au cas précédent, semble indiquer que l'on retrouve en profondeur un PyC LL.

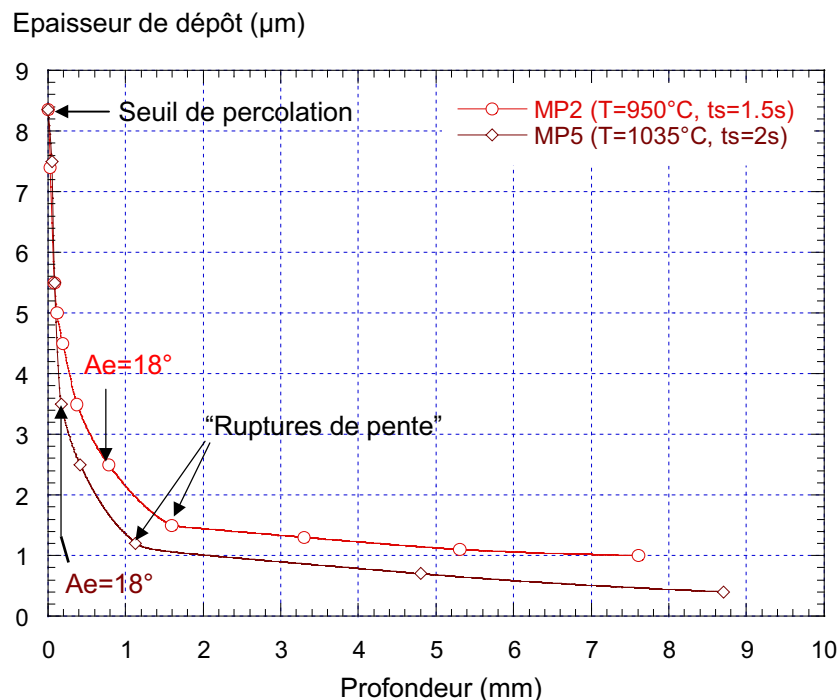


Figure 17 : Epaisseurs de dépôt mesurées dans MP2 et MP5

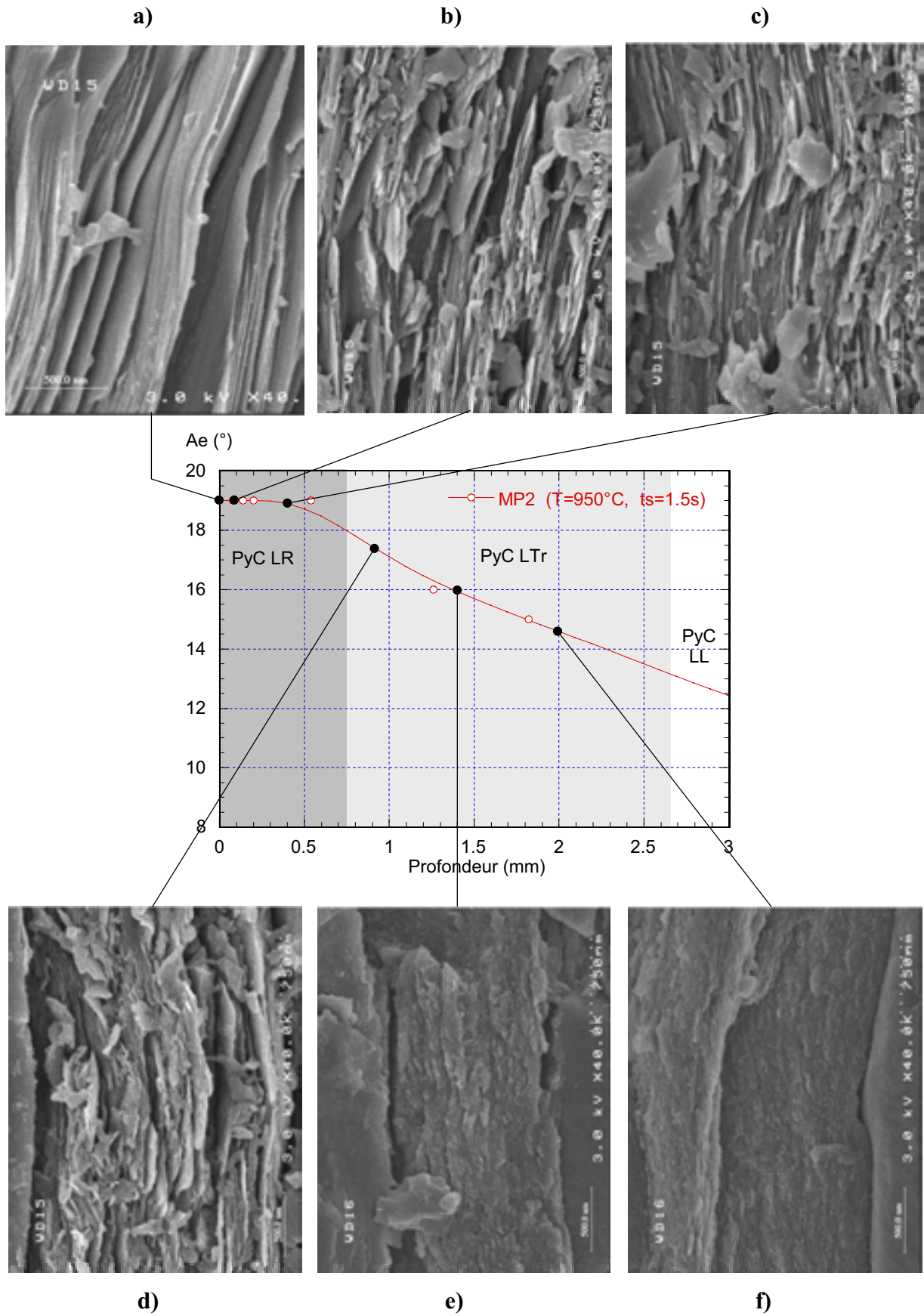


Figure 18 : Clichés MEB des faciès de rupture des dépôts situés à différentes profondeurs dans MP1 : entrée (a) - 0,1 mm (b) - 0,4 mm (c) - 0,9 mm (d) - 1,4 mm (e) - 2 mm (f)

V.4.5 Milieu poreux modèle densifié à temps de séjour élevé (MP3)

L'épaisseur du dépôt de surface (12 μm) est proche de celle qu'on aurait obtenu en conditions CVD (13 μm), et conformément à ce qui était attendu, l'angle d'extinction de surface correspond à du PyC LR ($A_e=20,5^\circ$).

Les angles d'extinction et les épaisseurs de dépôt décroissent plus lentement que dans les autres cas. La rupture de pente du profil d'épaisseur de dépôt ne se produit qu'à 2 mm de profondeur, la transition LR / LTr ($A_e=18^\circ$) qu'à 3 mm, et le retour dans le domaine du PyC LL ne se produit pas avant 5 mm de profondeur.

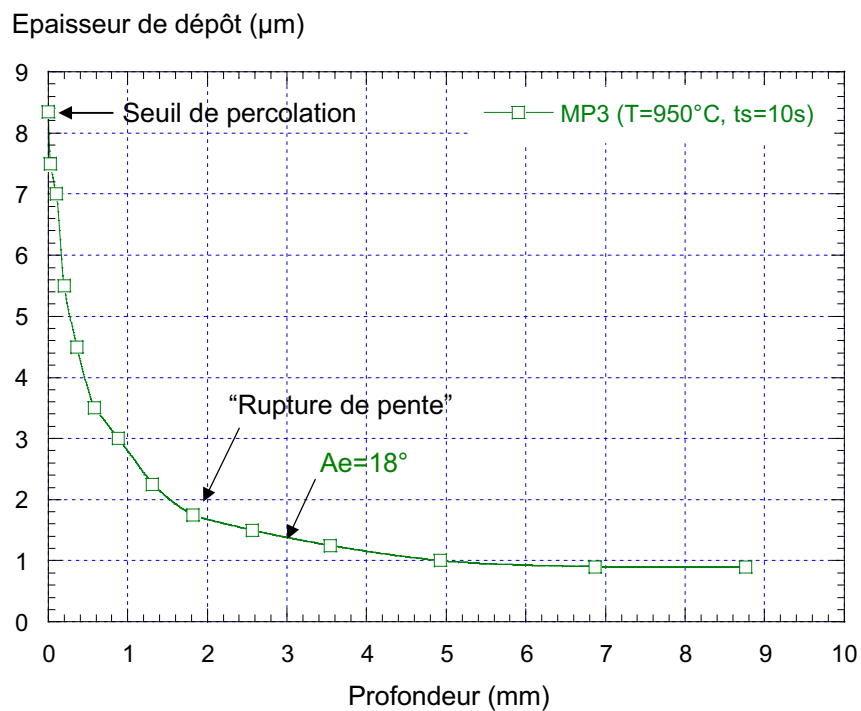


Figure 19 : Epaisseurs de dépôt mesurées dans MP3

V.5 Interprétations qualitatives des résultats

V.5.1 Absence de palier pour le dépôt du PyC LL

Dans les conditions de dépôt de PyC LL, les vitesses de dépôt CVD présentent des paliers non seulement en fonction du temps de séjour, mais aussi en fonction de la pression totale, comme l'on montré les travaux de H. Le Poche (*cf.* IV.4.4.b)). On en avait donc déduit un ordre réactionnel apparent quasi nul pour la cinétique de dépôt des espèces légères de type *B*, et supposé qu'il était lié à un phénomène de saturation des sites actifs à la surface du dépôt. Or, compte tenu de ces considérations, nous devrions observer des épaisseurs de dépôt constantes à l'intérieur des milieux poreux modèles densifiés dans les conditions de faibles temps de séjour (MP1 et MP4). Mais ce n'est pas le cas : les épaisseurs de dépôt ne cessent de décroître à l'intérieur des pores modèles.

On pourrait expliquer cette absence de palier par un appauvrissement important des espèces *B*, lié à l'importante surface volumique que présentent ces milieux poreux modèles. En effet, dès que les espèces *B* ne sont plus en concentration suffisante pour saturer tous les sites actifs, l'ordre réactionnel n'est plus nul : il tend vers 1, et à mesure que *B* s'appauvrit dans la profondeur des pores, l'épaisseur déposée diminue. Mais l'épaisseur de dépôt de PyC LL mesurée en surface correspond à celle que l'on aurait obtenue en CVD (avec un rapport surface sur volume bien moindre) : on peut donc en déduire que les espèces *B* ne sont encore quasiment pas appauvries à l'entrée des milieux poreux modèles. Elles le sont probablement à l'intérieur des pores puisque l'épaisseur de dépôt décroît, mais on devrait tout de même observer la présence d'un palier, ne serait-ce qu'en entrée de pore. D'autant plus qu'en conditions de CVD la vitesse de dépôt de PyC LL reste constante lorsque la pression totale varie de 2 à 0,5 kPa (*cf.* IV.4.6), ce dont on peut déduire que les espèces *B* devraient s'appauvrir d'un facteur au moins supérieur à 4 pour ne plus saturer tous les sites actifs.

Il apparaît donc ici une contradiction avec les hypothèses que nous avons posées dans le chapitre précédent quant à la cinétique de dépôt des espèces de type *B*.

V.5.2 Présence des ruptures de pente

Il s'agit maintenant d'expliquer le phénomène de "rupture de pente" présent sur les profils d'épaisseurs de dépôt, observé dans toutes les conditions. Signalons tout d'abord que ce phénomène a été reporté également dans quelques travaux issus de la littérature sur la CVI du pyrocarbone : une étude de Dupel et *al.* sur la densification de pores modèles, en CVI pulsée, à partir du précurseur propane [4] (fig. 20) et une étude de Park et *al.* sur la densification en I-CVI d'une préforme fibreuse à partir du précurseur méthane [5] (fig. 20). Mais ces auteurs n'ont pas évoqué ni discuté la présence de ce phénomène.

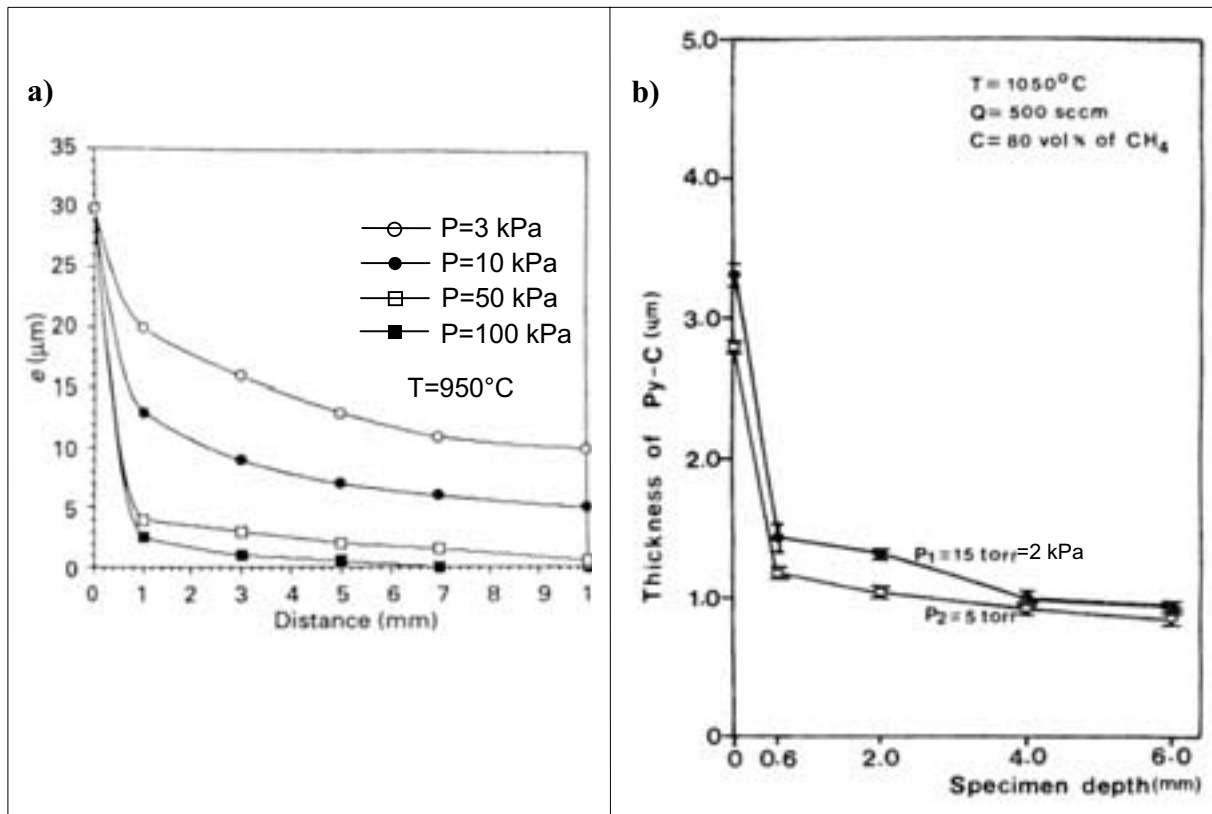


Figure 20 : Profils d'épaisseur de dépôt de pyrocarbone avec rupture de pente
 (a) CVI pulsée à partir du précurseur propane [4]
 (b) I-CVI à partir du précurseur méthane [5]

Considérons MP1 et MP4, densifiés dans des conditions correspondant à la formation de PyC LL. Supposons alors que le dépôt de pyrocarbone soit issu d'une espèce B avec un ordre réactionnel égal à 1. Dans ce cas, la concentration de l'espèce B devrait prendre la forme d'une chaînette (*cf.* II.1.1) le long d'un pore, ainsi que le profil d'épaisseur de dépôt (notons que les courbes de type chaînette ne présentent pas de ruptures de pente). En fait, ceci n'est vrai qu'à l'état initial, lorsque les pores ont encore un diamètre constant. Au fur et à mesure de la densification, le diamètre du pore diminue davantage vers l'entrée, et la concentration de l'espèce B s'écarte peu à peu de la forme d'une chaînette. En fin de densification, le faible diamètre d'entrée du pore limite le transport diffusif, et le dépôt est très largement favorisé à l'entrée. On pourrait penser que ce phénomène soit à l'origine des ruptures de pentes observées dans MP1 et MP4. Pourtant, la plupart des travaux (expérimentaux et de modélisation) portant sur la densification de pores modèles dans la littérature (SiC ...) ne mettent généralement pas en évidence de rupture de pente. Les profils d'épaisseur déposés sont généralement très proches de chaînettes, même lorsque le seuil de percolation a été atteint. De plus, contrairement à ceux de MP1, les pores modèles de MP4 sont encore loin de la percolation. (fig. 15). Or, la rupture de pente est déjà très nette le long des pores modèles

de MP4. Tout cela suggère que l'effet de "rupture de pente" n'est pas dû aux limitations de transport liées à la fermeture de l'entrée des pores, mais à un autre phénomène. On pourrait imaginer qu'il s'agisse d'un phénomène de turbulence localisé à l'entrée des pores, qui vienne y favoriser le dépôt. Mais les ruptures de pentes ont lieu trop profondément à l'intérieur des pores pour ce soit le cas, et les pores modèles densifiés par Dupel et *al.* (fig. 20), en CVI pulsée, présentent aussi des profils d'épaisseurs de dépôt avec ruptures de pente, bien que les conditions hydrodynamiques y soient fort différentes. On arrive donc à la conclusion qu'il s'agit probablement d'un phénomène d'origine purement chimique.

Lorsque les conditions de dépôt sont telles que l'on obtient un PyC LR à l'entrée des pores (MP2, MP3 et MP5), la rupture de pente est toujours présente, mais sans corrélation évidente avec la cinétique globale (*het2*) de dépôt des espèces C, puisqu'elle peut être située à un endroit où le dépôt est de type LR (MP3), de type LTr (MP2) ou de type LL (MP5). Le phénomène de rupture de pente ne serait donc lié qu'au dépôt des espèces de type B. On peut alors envisager plusieurs hypothèses pour en expliquer l'origine :

- 1- une inhibition de la cinétique (*het1*) par l'hydrogène en concentration croissante le long des pores,
- 2- un ordre réactionnel de la cinétique de dépôt (*het1*) supérieur à 1,
- 3- un effet thermique lié à l'enthalpie de la réaction (*het1*)
- 4- deux espèces ou deux groupes d'espèces B_1 et B_2 participent au dépôt du PyC LL selon deux cinétiques globales différentes.

Il n'est pas du tout évident que les deux premières hypothèses puissent expliquer la présence des ruptures de pente. Dans la partie suivante, des calculs de densification de pores modèles permettront de le constater.

Selon la troisième hypothèse, la chaleur générée par la réaction de dépôt conduirait à un gradient thermique important et donc à la rupture de pente. Mais la conductivité thermique importante de la partie solide du poreux (>93%) ne favorise pas la formation d'un tel gradient. Par contre, il est clair que la troisième hypothèse permet de l'expliquer : on obtient des profils d'épaisseur de dépôt qui sont la somme de deux courbes de type chaînette et qui peuvent présenter des ruptures de pente.

Au niveau qualitatif, il est difficile d'aller plus loin dans les interprétations de ces résultats. Il serait intéressant en particulier de pouvoir relier l'évolution des profils d'épaisseur de dépôt aux différents types de microtextures obtenus, mais il paraît hasardeux de le faire sous l'angle qualitatif, car les phénomènes mis en jeu dans le transport réactif sont très intriqués et dépendent de nombreux facteurs. La suite du développement sur la compréhension des processus de dépôt de pyrocarbone s'appuiera donc sur des calculs de densification. Nous espérons en même temps pouvoir lever les indéterminations sur certains paramètres cinétiques de notre modèle chimique.

V.6 Modélisation de la densification des milieux poreux modèles et amélioration du modèle chimique

V.6.1 Stratégie de modélisation et approche numérique

Considérons un profil d'épaisseur de dépôt Π_e à l'intérieur d'un pore modèle, obtenu après un temps t_{dens} de densification, et supposons que ce dépôt est issu d'un précurseur ultime E_u donné, grâce à une réaction d'ordre 1 dont la constante cinétique k^{het} est inconnue. Alors, la connaissance de Π_e pour un t_{dens} donné permet de remonter, par un calcul de densification, aux valeurs uniques de la constante cinétique k^{het} et de la pression partielle d'entrée de E_u à l'entrée du four (ou du pore modèle). Cette démarche peut être encore possible, nous le verrons, lorsque le dépôt est issu de plusieurs précurseurs ultimes, selon différentes cinétiques.

C'est une méthode inverse d'identification, analogue à celle utilisée dans le chapitre précédent pour effectuer le recalage des cinétiques globales sur les vitesses de dépôt expérimentales.

Pour certains calculs, on utilisera l'approche 2D-axisymétrique présentée au chapitre II, avec un couplage entre le milieu libre et le milieu poreux homogénéisé (*cf.* annexe D pour les paramètres structuraux homogénéisés). En fait, ce qui nous importe, c'est de calculer les épaisseurs déposées dans les pores modèles. La démarche sera donc la suivante :

- 1- on effectue la densification du milieu poreux homogénéisé à l'aide du code de modélisation globale (en 2D-axi.),
- 2- on extrait les valeurs des pressions partielles calculées à l'entrée du milieu poreux en fonction du temps,
- 3- on effectue la densification d'un pore modèle (en 1D) en imposant à son entrée les lois de pressions partielles en fonction du temps.

En fait, on verra que nous sommes dans une situation où l'effet des cinétiques de dépôt en milieu poreux sur les pressions partielles des espèces en milieu libre est négligeable. On pourra donc se limiter à des calculs 1D de densification d'un pore modèle, en fixant les pressions partielles à l'entrée du pore.

Pour ce faire, un code 1D de densification d'un pore modèle a été implémenté sous FlexPDE, avec un codage rigoureux du transport réactif en milieu poreux, et en particulier un traitement de la diffusion multicomposant par la méthode de bifurcation (*cf.* II.2.4.3.c)). Les paramètres structuraux du pore modèle obtenu par l'empilement compact de monofilaments de SiC ont été déterminés au § V.2. Ils ont été implémentés dans ce code de densification.

V.6.2 Modélisation de la densification de MP1 et MP4

Supposons que le PyC LL déposé dans le milieu poreux modèle MP1 résulte d'une simple réaction hétérogène de dépôt d'une espèce B , selon un ordre réactionnel de 1. Il s'agit alors de déterminer la pression partielle de B à l'entrée du four P_B^0 , et la constante cinétique k^{het1} associée, telles que le profil d'épaisseur de dépôt calculé corresponde au mieux au profil d'épaisseur de dépôt expérimental.

Pour cela, nous avons utilisé l'approche 2D-axisymétrique, avec un couplage milieu libre / milieu poreux. Dans un souci de simplification, la chimie a été désactivée en milieu libre. Pour l'espèce B , on a conservé l'espèce moyenne $C_2H_{14/3}$. Les 1500 Pa d'espèce en C_2 injecté à l'entrée du four (cf. IV.4.5.a) sont maintenant répartis en deux espèces : une espèce B avec une pression partielle P_B^0 , et une espèce B' neutre, les deux étant représentées par $C_2H_{14/3}$ (mais complètement différenciées physiquement et chimiquement). L'hydrogène est toujours injecté à une pression partielle d'entrée de 500 Pa.

La démarche est la suivante :

- 1- on fixe une pression partielle P_B^0 à l'entrée du four,
- 2- on adapte la valeur de k^{het1} telle que la vitesse de dépôt à la surface de MP1 corresponde à la vitesse de dépôt expérimentale (qui correspond d'ailleurs à la vitesse de dépôt CVD),
- 3- on calcule la densification du milieu poreux homogénéisé (en 2D-axi.), puis d'un pore modèle selon la démarche présentée au § V.6.1.

Comme on le présumait (cf. V.5.2), il s'est avéré impossible de déterminer un jeu de paramètres (P_B^0, k^{het1}) tel que le profil d'épaisseur de dépôt calculé corresponde au profil d'épaisseur de dépôt expérimental avec rupture de pente. Pour illustrer cela, il est intéressant d'analyser les résultats des deux cas de calculs suivants :

- cas 1 : P_B^0 est fixée à 200 Pa,
- cas 2 : P_B^0 est fixée à 0,65 Pa.

Dans le premier cas, l'épaisseur de dépôt calculée en entrée et au fond d'un pore modèle est proche de l'expérience, mais l'évolution du profil est très régulière et ne montre pas de rupture de pente (fig. 21). Dans le deuxième cas, l'évolution du profil d'épaisseur de dépôt est proche de l'expérience jusqu'à 0,25 mm de profondeur, avec une décroissance très forte à l'entrée, mais, l'espèce B s'appauvrissant rapidement, elle est totalement consommée à partir de 2 mm de profondeur et l'épaisseur de dépôt s'annule (fig. 21).

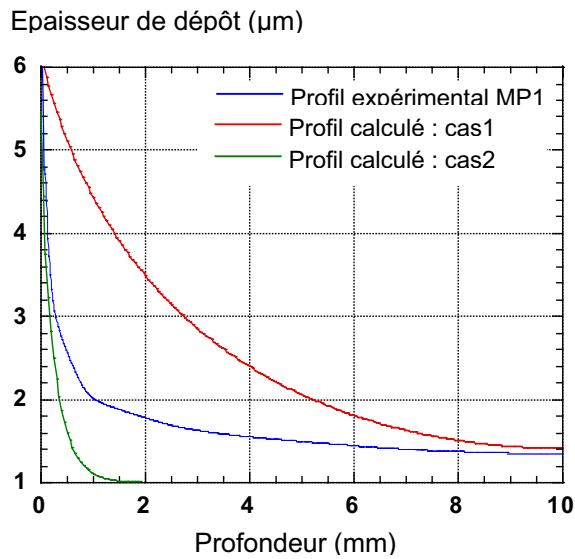


Figure 21 : Profils d'épaisseurs de dépôt : expérimental et calculés (cas 1 et cas 2)

En outre, aucune situation intermédiaire entre ces deux cas n'est susceptible de reproduire le profil d'épaisseur de dépôt expérimental. Soit l'espèce réactive est présente en grande quantité et son appauvrissement est lent et progressif, soit elle est présente en petite quantité, son appauvrissement est rapide et sa concentration finit par s'annuler ("dead-core"). Dans tous les cas, les profils de concentration et d'épaisseur de dépôt sont relativement proches de courbes de type chaînette.

Ces calculs illustrent donc clairement le fait qu'une cinétique hétérogène d'ordre 1 ne peut conduire au profil d'épaisseur de dépôt expérimental avec rupture de pente.

Avant d'aller plus loin dans nos investigations, il est utile de constater que la cinétique de dépôt en milieu poreux a un effet tout à fait négligeable sur la concentration de B en milieu libre, quelque soit la valeur de P_B^0 (fig. 22). La couche limite de B est quasiment inexistante, même quand B est rapidement appauvrie à l'intérieur du milieu poreux. Pour appréhender ce résultat, il faut bien avoir à l'esprit que nous nous trouvons dans une situation très différente de celle présentée au chapitre III, par exemple. Ici, le milieu poreux n'est ouvert que d'un côté, sur une modeste surface ($\approx 20 \text{ mm}^2$) avec une faible porosité d'environ 0,24, ce qui ramène la surface d'échange à moins de 5 mm^2 . Ceci n'est pas suffisant pour appauvrir notablement l'espèce réactive en milieu libre. Ce résultat numérique était d'ailleurs déjà fortement suggéré par les résultats expérimentaux, puisque les épaisseurs de dépôt mesurés en surface des milieux poreux modèles correspondent à celles que l'on aurait obtenu en CVD.

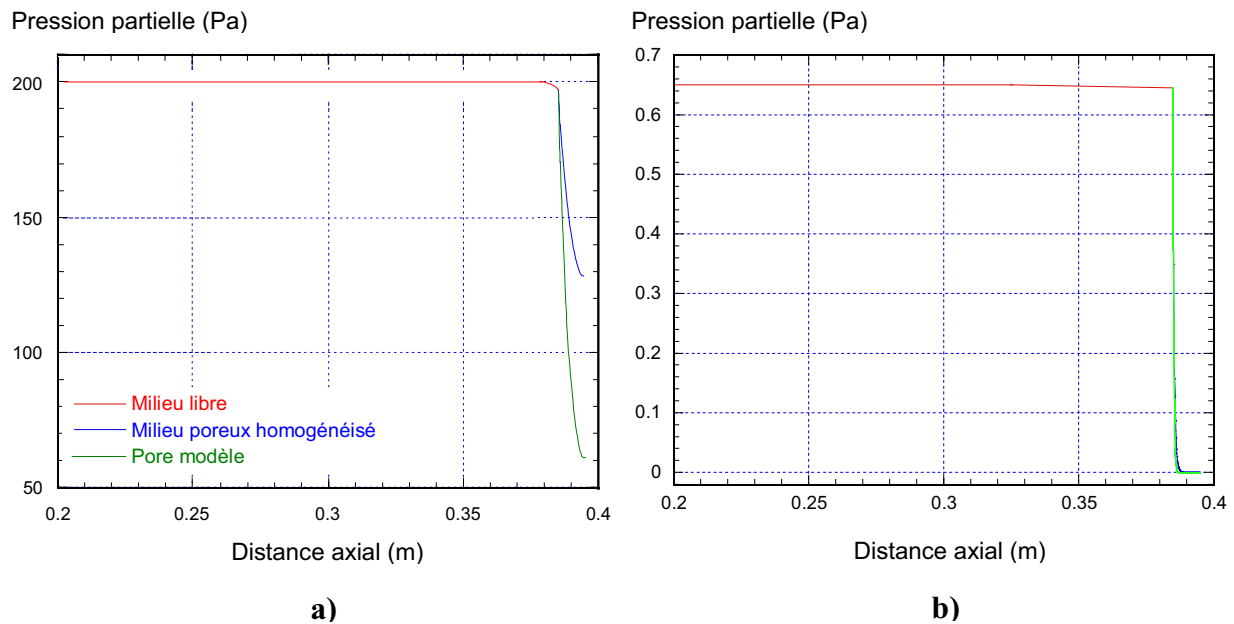


Figure 22 : Evolution des pressions partielles de B le long de l'axe du four et du milieu poreux modèle (cas 1 (a) et cas 2 (b)), le long d'un pore modèle

Aussi, dans la suite, nous abandonnerons l'approche 2D-axisymétrique avec couplage milieu libre / milieu poreux, et nous nous concentrerons sur des calculs 1D de densification d'un pore modèle, en fixant les pressions partielles d'entrée à l'entrée du pore. Cela dit, nous reviendrons sur la question du couplage ultérieurement.

Analysons maintenant l'évolution de la pression partielle d'hydrogène le long d'un pore modèle (fig. 23). On rappelle que l'hydrogène provient de la réaction hétérogène ($het1$), et on a supposé une déshydrogénation complète du $C_2H_{14/3}$. Dans tous les cas, elle augmente, mais finalement assez peu (<4%) et très régulièrement. Dans ces conditions, il est exclu qu'une éventuelle inhibition du dépôt par l'hydrogène puisse conduire au profil d'épaisseur de dépôt expérimental avec une rupture de pente.

Enfin, des calculs 1D de densification d'un pore modèle ont été effectués avec des ordres réactionnels supérieurs à 1 pour la cinétique hétérogène de dépôt de l'espèce B . Dans tous les cas, la diffusion a un "effet de lissage" important sur l'évolution de P_B le long du pore, et l'on n'observe pas la présence de rupture de pente.

Les deux premières hypothèses énoncées au § V.5.2 ont donc été invalidées, et il ne reste que la troisième hypothèse : deux espèces ou deux groupes d'espèces B_1 et B_2 participeraient au dépôt du PyC LL selon deux cinétiques globales différentes que nous appellerons ($het1B_1$) et ($het1B_2$).

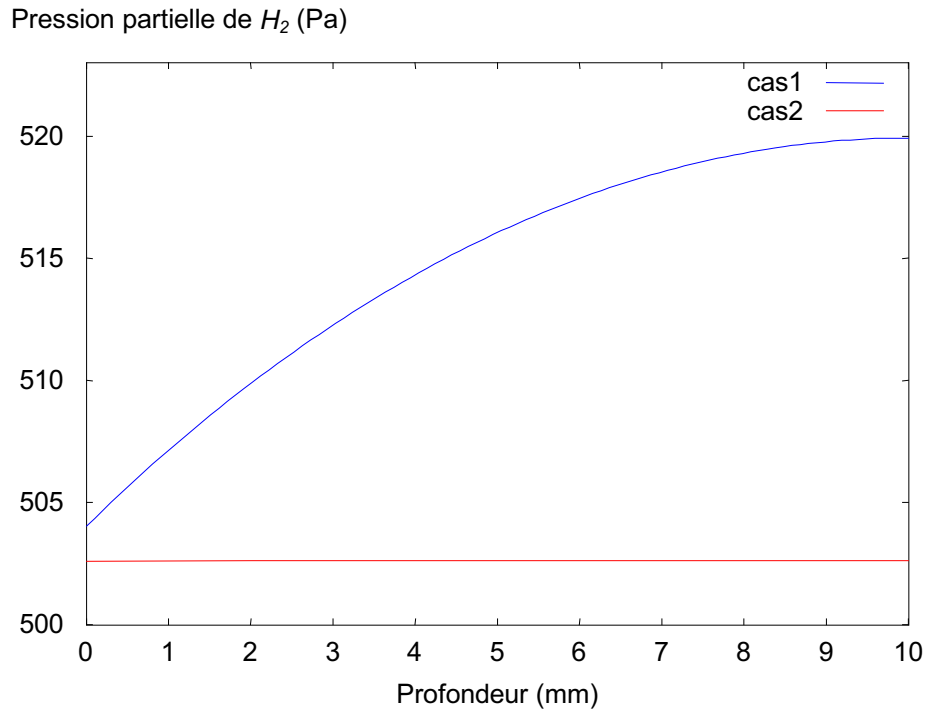


Figure 23 : Evolution initiale de la pression partielle d’hydrogène le long d’un pore modèle (cas 1 et cas 2)

Des calculs 1D de densification d’un pore modèle ont donc été effectués sur cette base. Les 1500 Pa d’espèce en C_2 injectée à l’entrée du pore sont maintenant répartis en trois espèces : en une espèce B_1 avec une pression partielle d’entrée $P_{B_1}^e$, en une espèce B_2 avec une pression partielle $P_{B_2}^e$, et le reste en une espèce B_0 neutre, toutes représentée par $C_2H_{14/3}$ (mais complètement différenciées physiquement et chimiquement). L’hydrogène est injecté à l’entrée du pore à une pression partielle de 500 Pa.

Dans ces conditions, un bon ajustement sur le profil d’épaisseur de dépôt de MP1 a pu être obtenu (fig. 24). Les valeurs des pressions partielles d’entrée et des constantes cinétiques sont rassemblées dans le tableau II. L’espèce de type B_1 est présente en quantité importante et s’appauvrit lentement (fig. 25a), tandis que le second type d’espèce réactive, B_2 , est présent en faible quantité et s’appauvrit rapidement (fig. 25b). La rupture de pente se produit à l’endroit où la concentration de l’espèce B_2 s’annule. On note également que la constante cinétique k^{het1B2} est bien plus élevée que k^{het1B1} .

De la même manière, un bon ajustement a pu être obtenu sur le du profil d’épaisseur de dépôt de MP4. Les résultats correspondants sont présentés à la figure 24 et au tableau 2.

Il est intéressant de comparer les pressions partielles d'entrée obtenues pour MP1 et MP4 : $P_{B_1}^e$ subit un légère augmentation, elle passe de 105 à 241 Pa, alors que $P_{B_2}^e$ reste à une valeur constante de 0,46 Pa. Nous discuterons de ces variations plus tard.

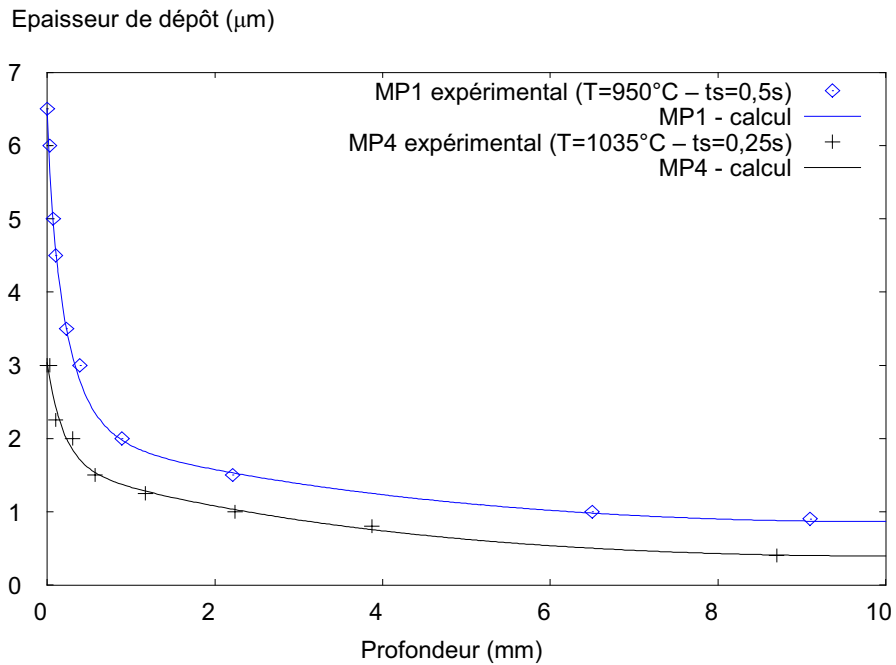


Figure 24 : Epaisseurs de dépôt expérimentales et calculées pour MP1 et MP4

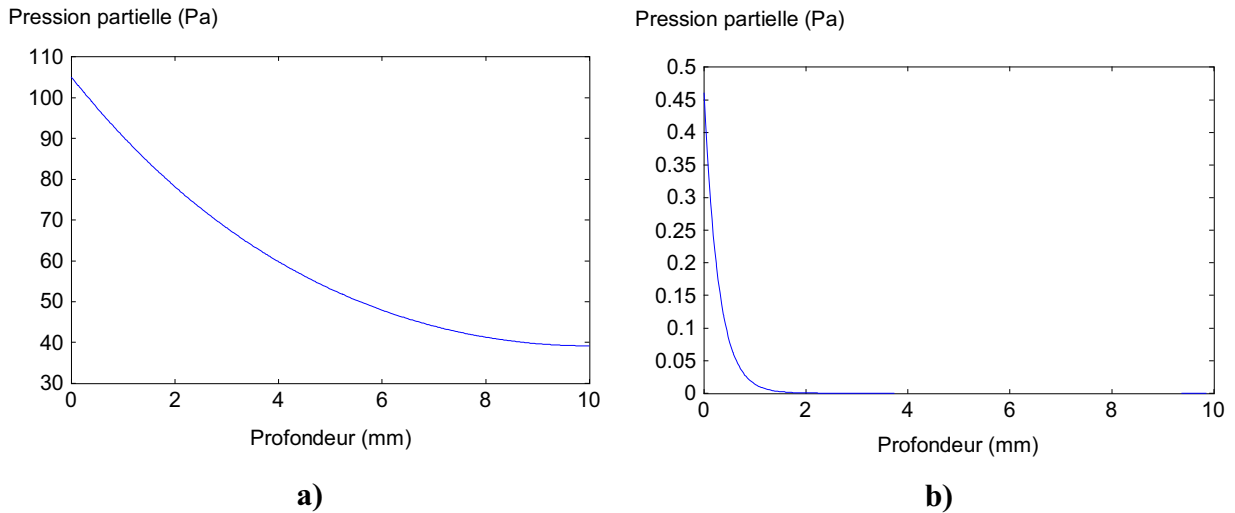


Figure 25 : Pressions partielles des espèces B_1 (a) et B_2 (b) dans un pore modèle de MP1

Milieu poreux	MP1	MP2	MP3	MP4	MP5
température (°C)	950	950	950	1035	1035
temps de séjour (s)	0,5	1,5	10	0,25	2
Domaine	2	3	4	2	3
$P_{B_0}^e$ (Pa)	1394,54	1379,2	1334,84	1258,54	895,72
$P_{B_1}^e$ (Pa)	105	120	162	241	602
$P_{B_2}^e$ (Pa)	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
P_C^e (Pa)	0	0,34	(0,75) 2,7	0	1,82
k^{het1B1} ($m.s^{-1}$)	$2,35.10^{-4}$	$2,35.10^{-4}$	$2,35.10^{-4}$	$5,07.10^{-4}$	$5,07.10^{-4}$
k^{het1B2} ($m.s^{-1}$)	0,11	0,11	0,11	0,23	0,23
k^{het2} ($m.s^{-1}$)		0,01	(0,01) 0,003		0,06

Tableau II : Pressions partielles à l'entrée du pore modèle et constantes cinétiques calculées
→ En rouge : paramètres identifiés grâce au nouveau calcul.
→ En noir : paramètres connus ou déjà identifiés, réutilisés pour le nouveau calcul.

V.6.3 Modélisation de la densification de MP2, MP3 et MP5

On considère maintenant les densifications de MP2, MP3 et MP5. Nous sommes d'abord partis sur l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la vitesse de dépôt par rapport aux conditions de faibles temps de séjour serait uniquement liée à l'augmentation de la pression partielle d'entrée de l'espèce B_2 , en conservant bien sûr les valeurs des constantes cinétiques k^{het1B1} et k^{het1B2} que l'on vient de déterminer. Cela mène aux résultats présentés à la figure 26 : on constate que les gradients de vitesse de dépôt avant la rupture de pente sont trop forts, et précisément là où le PyC déposé est de type LR. La moyenne des coefficients de corrélation n'est que de 0,943. Si on veut effectuer un ajustement satisfaisant, on doit nécessairement considérer une nouvelle espèce, avec une nouvelle cinétique de dépôt. On introduit donc l'espèce moyenne de type C conduisant au dépôt du PyC LR selon une cinétique ($het2$). On conserve $C_{14}H_{10}$ comme espèce représentative (*cf.* IV.4.3.b)). Les espèces légères B_1 et B_2 continuent à se déposer simultanément à C , dans l'esprit de notre modèle chimique de base, et on conserve donc toujours les valeurs des constantes cinétiques k^{het1B1} et k^{het1B2} que l'on a déterminé. L'espèce B_2 paraissant particulièrement stable, on peut raisonnablement supposer que P_2^e conserve la même valeur qu'à plus faible temps de séjour, c'est à dire 0,46 Pa. Si dans la réalité $P_{B_2}^e$ varie, cet effet sera reporté sur P_C^e et k^{het2} .

Finalement, il s'agit donc de déterminer $P_{B_1}^e$, P_C^e et k^{het2} de manière à simuler au mieux les profils d'épaisseur expérimentaux. Les coefficients de corrélation obtenus sont cette fois-ci bien meilleurs (fig. 27) : leur moyenne est de 0,98. Les pressions partielles d'entrée et les constantes cinétiques calculées sont données dans le tableau II.

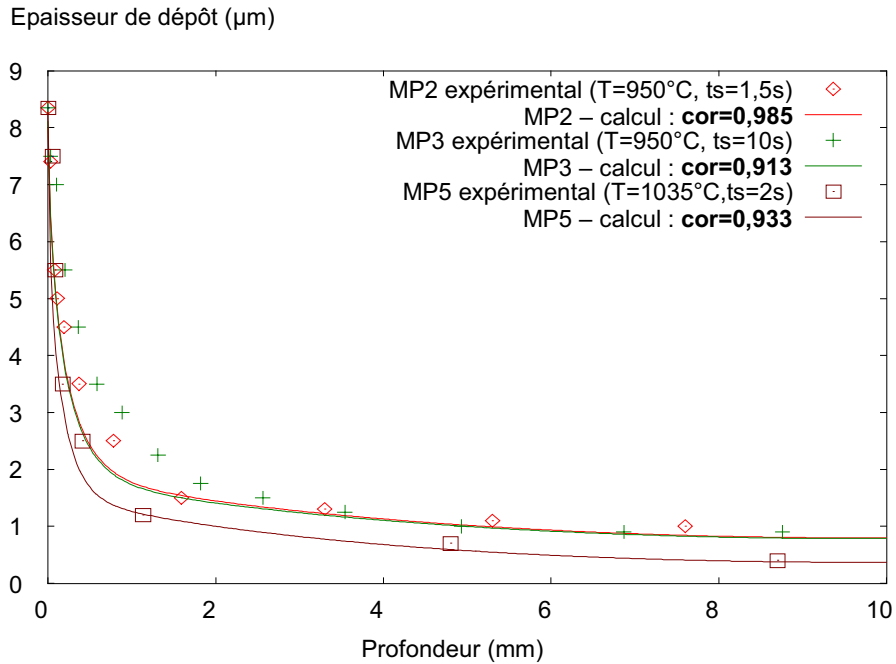


Figure 26 : Epaisseurs de dépôt expérimentales et calculées pour MP2, MP3 et MP5
1^{er} essai : mauvais ajustements (sans prendre en compte une espèce source C)

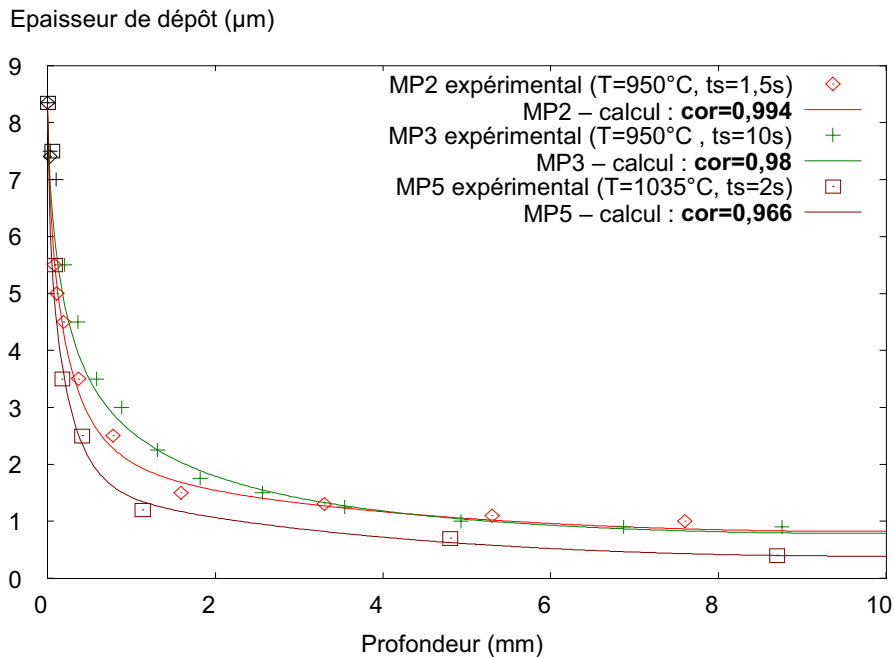
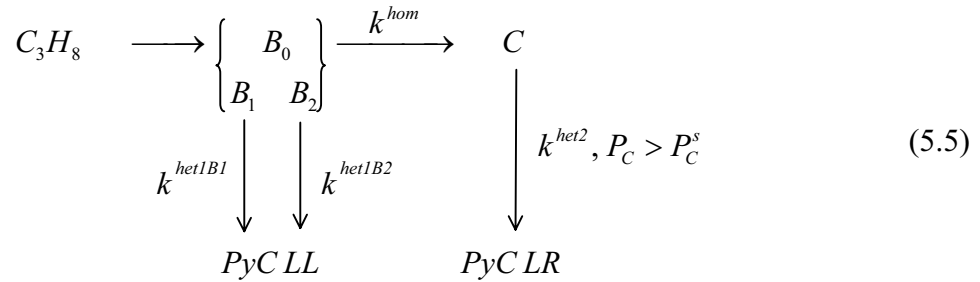


Figure 27 : Epaisseurs de dépôt expérimentales et calculées pour MP2, MP3 et MP5
2^{ème} essai : bonne adéquation (en prenant en compte une espèce source C)

V.7 Interprétation des résultats et discussion

V.7.1 Actualisation du modèle chimique

Selon les comparaisons expérience / calculs qui viennent d'être présentées, le modèle chimique élaboré au chapitre IV doit maintenant prendre la forme suivante :



Rappelons que l'espèce B_0 utilisée ici est une espèce moyenne en C_2 , mais neutre en terme de réaction hétérogène.

Quelques remarques préliminaires s'imposent :

- Dans les calculs du V.6, nous n'avons pas tenu compte de la cinétique globale (*hom*) de maturation des espèces en C_2 vers l'espèce lourde de type HAP. Nous avons donc implicitement fait l'hypothèse que la diffusion des espèces légères dans les pores modèles est trop rapide pour permettre leur maturation. Nous vérifierons plus tard (*cf.* V.7.6) la cohérence de cette hypothèse avec le schéma cinétique global.
- En conséquence, il n'était pas utile d'implémenter une pression seuil pour la cinétique (*het2*). Les pressions partielles d'entrée de $C_{14}H_{10}$ qui ont été déterminées sont des pressions vraies, autrement dit, on a : $R^{het2} = k^{het2} \cdot P_C$
- On rappelle que les cinétiques hétérogènes sont totalement indépendantes et que les PyC LTr et LR sont issus du dépôt simultané des espèces légères et des espèces lourdes. On suppose une déshydrogénation complète dans tous les cas (*cf.* IV.4.3.b)).

V.7.2 Densifications de MP1 et MP4

Analysons tout d'abord les résultats issus de MP1 et MP4. Les variations de la pression partielle d'entrée de l'espèce B_1 peut être expliquées par les conditions différentes de température et de temps de séjour entre les deux densifications. Elle augmente avec le temps de séjour et la température (*cf.* tableau II).

Compte tenu de l'ordre de grandeur de P_1^e , l'espèce B_1 pourrait être de l'acétylène ou de l'éthylène. Il est plus délicat de se prononcer pour B_2 . Nous l'avons supposée en C_2 , mais il se peut très bien que ce soit une espèce plus lourde, en C_3 ou C_4 , ou même une espèce aromatique car, même si les temps de séjour sont faibles, la maturation de la phase gazeuse a déjà commencé. Par ailleurs, il semble que B_2 ait un effet sur la microtexture : l'angle d'extinction est plus élevé avant la rupture de pente (figure 14). En fait, les espèces moléculaires en C_2 sont toutes présentes en trop grande quantité pour être des espèces B_2 potentielles. Supposons maintenant que B_2 soit une espèce de type $C_{2n}H_x$. Pour garder un profil d'épaisseur quasi identique, dans le même temps de densification, il existe deux conditions nécessaires et suffisantes :

$$1- \text{ le module de Thiele associé doit rester constant : } \phi = \sqrt{\frac{k^{het2} \sigma_v L^2}{D_2^{eff}}}$$

Par rapport à une espèce en C_2 , le coefficient de diffusion D_2^{eff} doit être diminué approximativement d'un facteur $1/\sqrt{n}$. Il faut donc diminuer k^{het2} également d'un facteur $1/\sqrt{n}$.

$$2- \text{ la vitesse de dépôt doit rester constante : } Vd_2 = M_2 k^{het2} \frac{P_2}{RT}$$

La masse molaire M_2 de B_2 étant multipliée par n , et k^{het2} divisée par \sqrt{n} , il faut donc prendre une pression d'entrée $P_{B_2}^e$ diminuée d'un facteur $1/\sqrt{n}$.

A 1308 K et un temps de séjour de 0,25 s (MP4), on aurait donc : $P_{B_2}^e = \frac{0,46}{\sqrt{n}}$. On peut se

reporter aux calculs effectués par C. Descamps [6] dans des conditions très proches, et en déduire les espèces B_2 potentielles. Il apparaît que les espèces suivantes pourraient être de bons candidats :

- le butadiène (C_4H_6)
- le propargyl ($C_3H_3^{\cdot}$)
- le phénylacétylène ($C_6H_5C_2H$)
- le méthyl (CH_3^{\cdot})
- l'allène (aC_3H_4)
- le toluène ($C_6H_5CH_3$)
- le 1-buten-3-yne-2-yle (iC_4H_3)
- le vinyl ($C_2H_3^{\cdot}$)
- l'indène ($C_{10}H_8$)

Les espèces de nature radicalaire telles $C_3H_3\cdot$ ou $CH_3\cdot$, de par leur importante réactivité, sont davantage pressenties que les autres.

Quant aux différentes valeurs obtenues pour les constantes cinétiques k^{het1B1} et k^{het1B2} , entre MP1 et MP4 (cf. tableau II), elles ne peuvent résulter que de la variation de température. On peut donc en déduire les valeurs des énergies d'activation des réactions (*het1B1*) et (*het1B2*), ainsi que leurs facteurs pré-exponentiels :

$$\begin{cases} k^{het1B1} = 31,44.\exp(-120000/RT) \\ k^{het1B2} = 14148.\exp(-120000/RT) \end{cases} \quad (5.6)$$

Ainsi, les cinétiques (*het1B1*) et (*het1B2*) sont entièrement déterminées. Les énergies d'activation sont toutes les deux égales à 120 kJ/mol. C'est peut être l'indice d'un mécanisme semblable pour ces deux réactions de dépôt. Par contre, les facteurs exponentiels sont très différents. L'espèce B_2 est beaucoup plus réactive que l'espèce B_1 .

Les études de cinétique de dépôt CVD ont permis de déterminer une énergie d'activation apparente de 175 kJ/mol pour le dépôt du PyC LL [3]. En tenant compte des variations de P_1^e et P_2^e à l'entrée du pore modèle, on obtient également une énergie d'activation apparente de 175 kJ/mol (cela va de soi puisque les épaisseurs de dépôt obtenues en surface sont les mêmes qu'en CVD).

Il convient de signaler que si les valeurs numériques (pressions partielles et constantes cinétiques) issues de cette méthode inverse donnent de bons ordres de grandeurs, elles peuvent présenter des incertitudes importantes. Il faut donc considérer ces résultats avec une certaine précaution.

V.7.3 Densifications de MP2, MP3 et MP5

Analysons maintenant les résultats issus de MP2, MP3 et MP5. Pour MP2, l'espèce C est présente en faible quantité, comme B_2 , mais la constante cinétique de dépôt k^{het2} est onze fois plus faible que k^{het1B2} (cf. tableau II).

Pour MP5, il apparaît que la constante cinétique k^{het2} a augmenté d'un facteur 6 par rapport à MP2. Cela n'est pas surprenant puisque la température est plus élevée. On aurait donc une activation thermique pour le dépôt des HAP, et de ces deux valeurs de k^{het2} , on peut déduire l'expression suivante :

$$k^{het2} = 7.10^7 \exp(-230000 / RT) \quad (5.7)$$

Loin d'être nulle comme l'avait suggéré Lavenac [7], l'énergie d'activation de (het2) serait donc de l'ordre de 230 kJ/mol.

Concernant MP3, l'ajustement optimal est obtenu avec une valeur de k^{het2} environ trois fois plus faible que pour MP2. Or, ces densifications étant effectuées à la même température (950°C), k^{het2} devrait rester constante. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les HAP de type C, qui sont de plus en plus lourds à mesure que la maturation est avancée, aurait une cinétique de dépôt de plus en plus faible. Cette hypothèse a d'ailleurs déjà été évoquée par Descamps [6]. Notre modèle chimique, qui ne considère qu'une espèce C moyenne, et une cinétique de dépôt constante, ne peut prendre en compte une diminution de la constante cinétique de dépôt lorsque de la masse molaire de l'espèce moyenne augmente. D'ailleurs, si l'on considère que le dépôt de l'espèce B_2 (peut-être déjà aromatique bien que la maturation de la phase gazeuse soit encore peu avancée) relève d'un mécanisme similaire à celui des HAP de type C, on observe que cette logique serait respectée : B_2 a une faible masse molaire (comparé aux HAP produits plus tard), et une constante cinétique plus élevée.

Si le raisonnement qui vient d'être fait s'avère exact, il devient difficile de déterminer un facteur pré-exponentiel et / ou une énergie d'activation utilisables pour (het2). L'expression (5.7) de k^{het2} ne serait valide que si l'état de maturation de la phase gazeuse était le même dans les conditions de densification MP2 et MP5. Or, la température et le temps de séjour étant supérieur pour MP5, il est probable que la maturation de la phase gazeuse soit un peu plus avancée. L'espèce moyenne C correspondante aurait alors une masse molaire plus élevée et une cinétique plus faible pour MP5 que pour MP2. Dans ce cas, l'énergie d'activation E_a^{het2} qui vient d'être déterminée (230 kJ/mol) serait sous-estimée.

Si l'on compare maintenant MP3 et MP5, c'est probablement l'inverse qui doit se produire : le temps de séjour important de MP3 (10s) doit permettre la formation de molécules polyaromatiques plus lourdes que dans les conditions de MP5. Si l'on calcule une énergie d'activation à partir de ces deux conditions, on va certainement surestimer l'énergie d'activation vraie. Dans ce cas, on obtient :

$$k^{het2} = 5.10^{14} \exp(-403000 / RT) \quad (5.8)$$

L'énergie d'activation moyenne serait donc comprise entre 230 kJ/mol et 403 kJ/mol. Il est probable que cette énergie d'activation varie en fonction de la taille des espèces polyaromatiques, et en conséquence de la taille moyenne de l'espèce de type C.

V.7.4 Evolution des pressions partielles des espèces réactives

La pression partielle d'entrée de l'espèce B_1 varie entre 105 et 602 Pa suivant les conditions. Elle augmente avec le temps de séjour et la température. Les mesures IRTF d'O. Féron [3] et les calculs de C. Descamps [6] (fig. 28) montrent que **l'acétylène suit des évolutions semblables**.

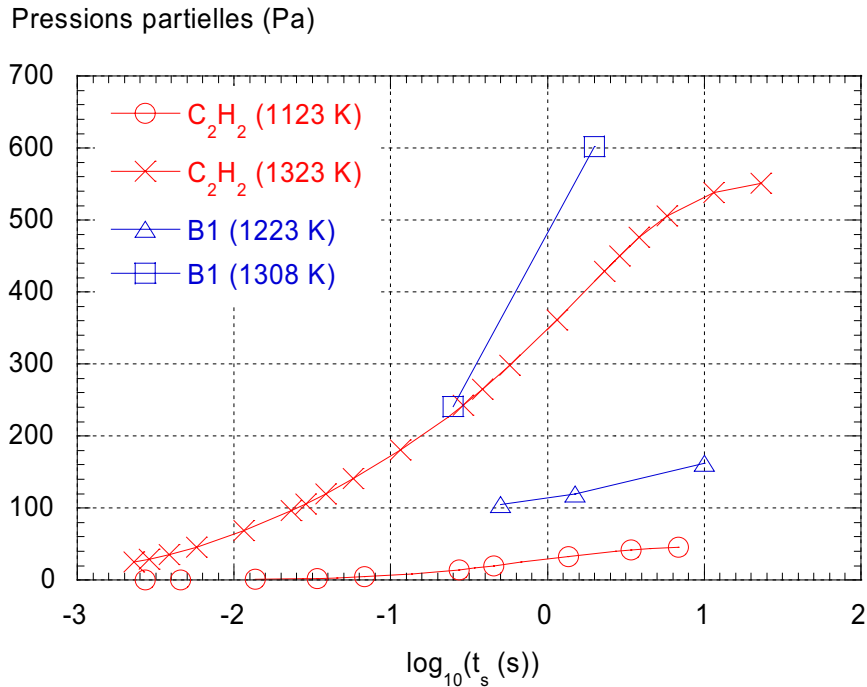


Figure 28 : Comparaison de l'évolution de la pression partielle de B_1 calculée à l'entrée d'un pore modèle et de la pression partielle de C_2H_2 calculée par Descamps [6] en fonction du temps de séjour et de la température

La pression partielle d'entrée de l'espèce B_2 reste à peu près constante quelles que soient les conditions à faible de temps de séjour. Il existe de nombreuses espèces qui atteignent rapidement un équilibre comme B_2 .

La pression partielle d'entrée de l'espèce C augmente de manière particulièrement marquée avec le temps de séjour (après le temps d'incubation nécessaire à la formation du PyC LR) et la température. Ceci est bien en accord avec l'idée que l'on se fait d'une maturation lente de la phase gazeuse vers des espèces polyaromatiques.

V.7.5 Couplage milieu libre / milieu poreux et discussions complémentaires

Rappelons tout d'abord un point important : les résultats expérimentaux suggèrent que les réactions hétérogènes ayant lieu à l'intérieur des milieux poreux modèles n'ont pas d'influence notable sur les pressions partielles des espèces réactives en milieu libre, puisque les épaisseurs de dépôt mesurées en surface des milieux poreux correspondent à celles que l'on aurait obtenu dans les conditions CVD. Cela a pu être confirmé par le calcul dans deux cas particuliers en 2D-axisymétrique (*cf.* V.6.2), et en 1D *a posteriori* dans tous les cas de calculs présentés en V.6.

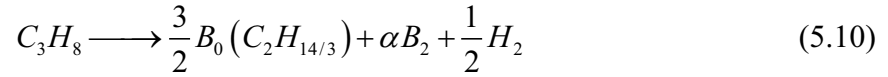
Intéressons-nous maintenant à la cinétique globale (*hom*). On rappelle que pour les calculs nous avons fait l'hypothèse suivante : la cinétique globale (*hom*) n'a pas le temps d'être effective à l'intérieur des pores modèles. Si l'on retient pour la constante cinétique de (*het2*) l'expression (5.7), qui correspond exactement à l'une de celles que l'on avait considéré au chapitre précédent (*cf.* (4.21)), on est amené à retenir pour (*hom*) une constante cinétique ayant l'expression suivante :

$$k^{hom} = 29,9 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-320000/RT) \quad (5.9)$$

L'ajustement du modèle sur les courbes de vitesses de dépôt CVD est ainsi optimisé (*cf.* fig. 26 et 27 – chap. IV). Cette cinétique homogène a été introduite *a posteriori* dans les calculs 1D de densification des pores modèles, et il s'est avéré effectivement qu'elle n'a aucun effet notable : les espèces diffusent très vite à l'intérieur des pores rectilignes, et seules les réactions hétérogènes sont réellement effectives. Ainsi établit la cohérence de notre démarche est établi.

Il demeure toutefois une incompatibilité apparente entre le modèle (5.5) (associé aux cinétiques : (5.6), (5.7) et (5.9)) qui vient d'être déterminé et le modèle (4.14) (associé aux cinétiques (4.21)) issu des comparaisons expérience / calculs de dépôts CVD au chapitre précédent, déjà mise en exergue au § V.5.1 : le passage pour la cinétique de dépôt de l'espèce *B* d'un ordre quasi nul à un ordre 1 ne peut se faire brutalement entre le milieu libre et le milieu poreux. On aurait pu s'attendre à observer un palier de vitesse de dépôt à l'entrée des échantillons MP1 et MP4. Cependant, la situation a quelque peu évolué avec le modèle (5.5) : le dépôt du PyC LL est issu non plus d'un mais de deux types espèces *B* (*B*₁ et *B*₂) dont les cinétiques de dépôt, d'ordre 1, sont tout à fait différenciées. Il se peut que les évolutions des pressions partielles des ces deux types d'espèce en milieu libre soient telles que l'on observe dans certaines conditions (correspondant au domaine 2 à la figure IV.11) un ordre apparent quasi nul (et une énergie d'activation apparente de 175 kJ/mol et non de 120 kJ/mol). Mais ce point reste à éclaircir.

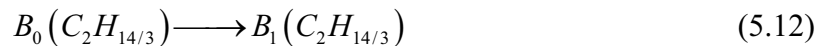
Quoi qu'il en soit, il paraît raisonnable d'envisager un schéma cinétique en deux étapes pour la production des espèces B_0 , B_1 et B_2 . D'abord, une étape très rapide de décomposition du propane en B_0 et en B_2 :



où la valeur du coefficient stoechiométrique α dépend de l'espèce moyenne $C_{2n}H_x$ que l'on choisit pour B_2 , et soit telle que l'on obtienne $P_{B_2}^e = \frac{0,46}{\sqrt{n}}$ (cf. V.7.2). Soit donc :

$$\alpha = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{n}} \quad (5.11)$$

Et une étape plus lente où l'espèce B_1 est produite à partir de l'espèce B_0 selon la réaction suivante :



La cinétique de cette réaction pourra être simplement déterminée à partir des résultats des calculs sur les pores modèles, qui fournissent les pressions partielles de B_1 à l'entrée des pores modèles, et les calculs de chimie complexe de Descamps [6] qui fournissent l'évolution des pressions partielles d'acétylène. On constate d'ailleurs la compatibilité de ces deux sources différentes d'après la figure 28.

Enfin, il convient d'ajouter quelques commentaires sur la cinétique de dépôt (*het2*). Au chapitre précédent, nous avons vu que la décroissance de la vitesse de dépôt de pyrocarbone aux longs temps de séjour pouvait s'expliquer par l'appauvrissement de l'espèce C . Cela dit, même pour les meilleurs ajustements obtenus, les calculs sous-estimaient toujours cette décroissance (cf. fig. 26 – chap. IV). Or, les résultats issus des densifications des milieux poreux modèles nous ont conduit à envisager une baisse de la cinétique (*het2*) à mesure que la taille des espèces de type C augmente. On peut donc penser que ces deux phénomènes interviennent simultanément et expliquent les décroissances de vitesses observées expérimentalement.

V.7.6 Corrélation entre les cinétiques de dépôt et la nature du PyC déposé

Comme il a été précisé précédemment, selon notre modèle, le degré d'anisotropie du pyrocarbone obtenu serait fonction des vitesses de dépôt relatives des espèces légères et de l'espèce lourde.

En un point précis d'un milieu poreux modèle, on connaît l'angle d'extinction mesuré expérimentalement, et on connaît également les vitesses de dépôt calculées des espèces légères et de l'espèce lourde. C'est ainsi que l'on a pu construire le graphique présenté à la figure 28, où l'on a représenté les points correspondant aux angles d'extinction de 18° en fonction des vitesses de dépôt calculées des espèces légères ($Vd_{B1}+Vd_{B2}$) et de l'espèce lourde (Vd_C), pour chacun des milieux poreux modèles où il existe une transition PyC LTr / PyC LR (c'est à dire MP2, MP3 et MP5). Les trois points représentés sur ce graphique semblent délimiter une transition PyC LTr / PyC LR pour des rapports $\alpha = (Vd_{B1}+Vd_{B2}) / Vd_C$ compris entre 1 et 10. Lorsque α est faible, on obtient du PyC LR, et lorsque α est élevé, on obtient du PyC LTr puis du PyC LL.

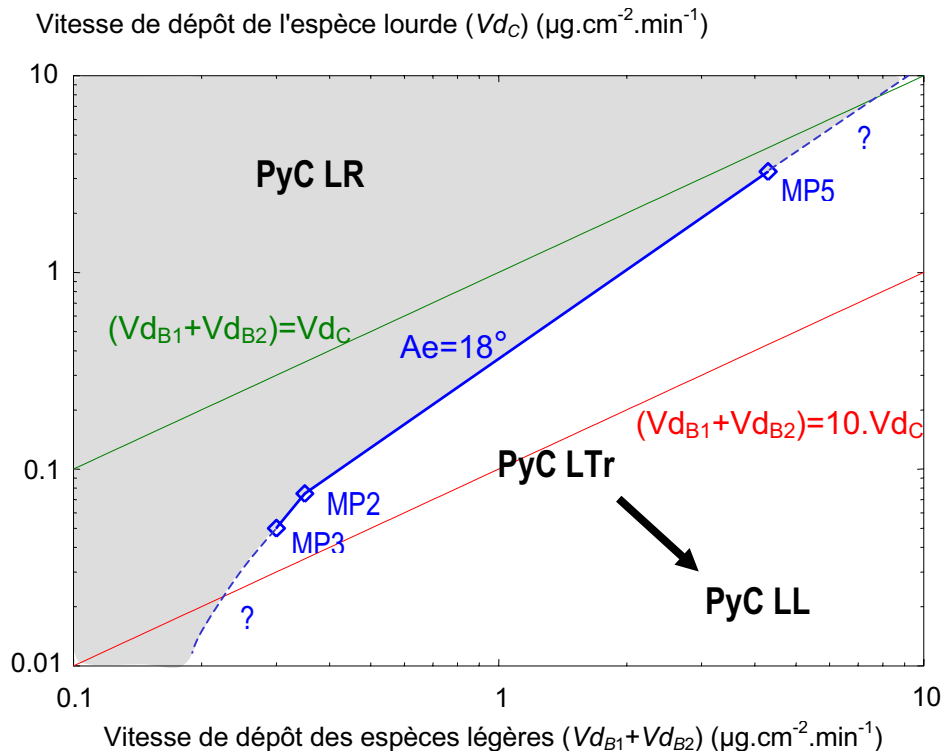


Figure 28 : Diagramme d'existence des différents type de pyrocarbone (transition PyC LR / PyC LTr) en fonction des différents vitesses de dépôts calculées

Restons toutefois prudent quant à ces interprétations qui devront être confirmées par de nombreux autres résultats.

V.8 Mise en évidence d'un nouveau mode de dépôt de pyrocarbone

Les densifications des milieux poreux modèles ont permis d'améliorer notre modèle de chimie du dépôt de pyrocarbone sur le plan qualitatif et sur le plan quantitatif. L'étape suivante consisterait à tester la validité du modèle et de l'approche numérique globale pour la densification de préformes fibreuses plus complexes. Mais pour des raisons qui ont été évoquées au § II.2.2.a), ceci ne se fera pas dans le cadre de ce mémoire.

Néanmoins, il est intéressant d'analyser du point de vue qualitatif des densifications de préformes fibreuses Snecma effectuées par J. Lavenac [7], et de les comparer à celles réalisées sur nos milieux poreux modèles. Comme nous allons le constater, cela va confirmer les résultats acquis à travers ce mémoire, mais aussi l'existence d'un nouveau mode de dépôt de pyrocarbone mis en évidence par Le Poche [8] dans le cadre de dépôt CVD aux très faibles temps de séjour.

V.8.1 Analyse du pyrocarbone déposé dans les préformes Snecma

Ces préformes cylindriques en aiguïtex (appellation Snecma) ont l'avantage d'avoir été densifiées dans le même réacteur que les expériences précédentes, et toujours à partir du précurseur propane à une pression totale de 2 kPa. Sept densifications ont été effectuées à une température de 1005 °C, pour des temps de séjour compris entre 0,02 et 0,8 s, et quatre à 1080 °C, pour des temps de séjour compris entre 0,03 et 1,5 s. Lavenac a mesuré l'évolution de l'angle d'extinction du pyrocarbone déposé dans la profondeur des préformes (fig. 29). Malheureusement, les épaisseurs de dépôt n'ont pas été mesurées.

Laissons pour plus tard l'interprétation des résultats des densifications effectuées pour des temps de séjour inférieurs à 0,1 s.

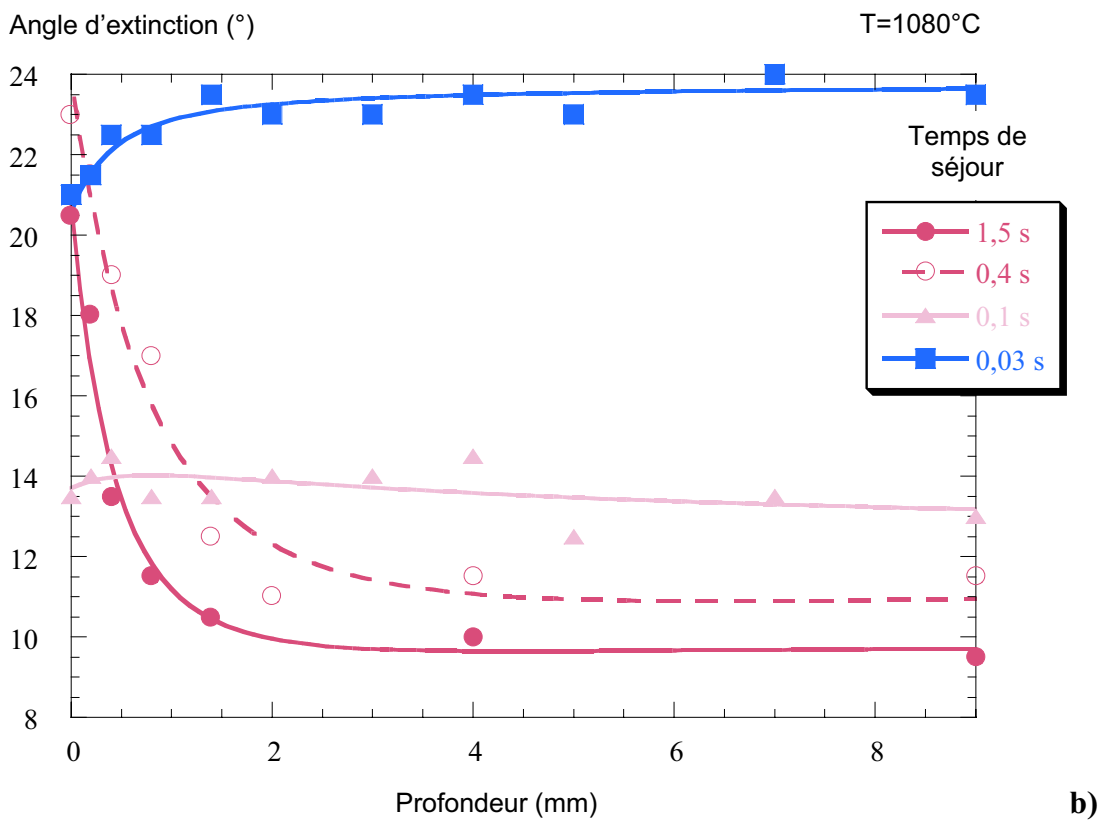
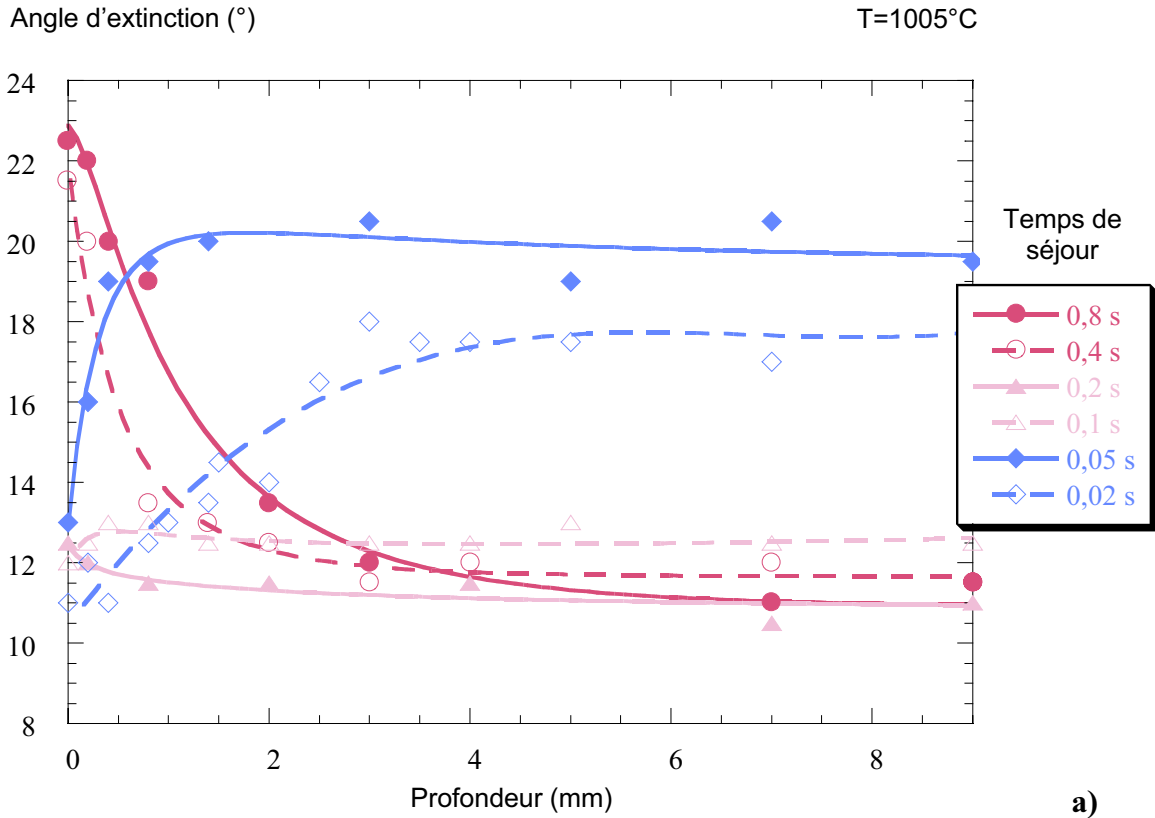


Figure 29 : Effet du temps de séjour sur l'évolution microtexturale au sein de préformes à $T=1005^{\circ}\text{C}$ (a) et $T=1080^{\circ}\text{C}$ (b) [7]

V.8.1.a) Densifications effectuées à $T=1005\text{ °C}$ - $t_s=0,1\text{ s}$ et $t_s=0,2\text{ s}$ et à $T=1080\text{ °C}$ - $t_s=0,1\text{ s}$:

Selon la figure 11 du chapitre IV, nous pouvons constater que ces trois conditions de densification correspondent au domaine cinétique 2, tout comme celles des milieux poreux modèles MP1 et MP4. Et l'on y retrouve des profils d'angle d'extinction similaires : très légèrement décroissants et correspondant à du PyC LL, comme pour MP1 et MP4. Nous pouvons donc en déduire que même dans ces préformes fibreuses, la maturation de la phase gazeuse est trop faible pour mener à un pyrocarbone anisotrope.

V.8.1.b) Densifications effectuées à $T=1005\text{ °C}$ - $t_s=0,4\text{ s}$ et $t_s=0,8\text{ s}$ et à $T=1080\text{ °C}$ - $t_s=0,4\text{ s}$ et $t_s=1,50\text{ s}$:

Toujours selon la figure 11 du chapitre IV, nous pouvons constater que ces quatre conditions de densification correspondent aux domaines cinétiques 2 et 3, tout comme celles des milieux poreux modèles MP2 et MP3 et MP5.

Les angles d'extinction d'entrée de préforme sont élevés et correspondent à du PyC LR. Puis ils décroissent rapidement jusqu'à environ 2 mm pour se stabiliser ensuite à de faibles valeurs correspondant à du PyC LL. Nous observons donc des profils très semblables à ceux obtenus dans les milieux poreux modèles MP2 et MP3 et MP5. Il existe donc un appauvrissement des espèces de type C, et toujours aucune maturation notable de la phase gazeuse à l'intérieur des préformes fibreuses.

V.8.1.c) Densifications effectuées à $T=1005\text{ °C}$ - $t_s=0,02\text{ s}$ et $t_s=0,05\text{ s}$ et à $T=1080\text{ °C}$ - $t_s=0,03\text{ s}$:

Ces trois densifications ont été réalisées à de très faibles temps de séjour, que nous n'avons pas utilisé pour les milieux poreux modèles. Au chapitre précédent, une étude thermique du réacteur avait montré que pour les temps de séjour inférieurs à 0,1 s, le chauffage du gaz n'est plus assuré convenablement : le flux gazeux traverse la zone chaude à une température moyenne de plusieurs dizaine voire plusieurs centaines de degré au dessous de la température des parois.

Dans ce cas de figure, on a donc un gaz "frais" au voisinage de la préforme. Cette dernière, bien que légèrement refroidit par le gaz, est à une température proche des parois du four car elle est chauffée par rayonnement. Lorsque le gaz pénètre dans la préforme, il est rapidement chauffé par conduction.

Analysons tout d'abord les densifications effectuées à une température de 1005 °C. Le pyrocarbone déposé en entrée de préforme est faiblement anisotrope, probablement de type LL, mais il est surprenant de constater qu'il évolue plus ou moins rapidement vers un

pyrocarbone très anisotrope. **D'emblée, on peut affirmer que ce dernier n'est pas issu d'espèces de type C.** Dans le cas contraire, on observerait nécessairement le même type d'évolution pour les temps de séjour plus élevés (et notamment pour les temps de séjour compris entre 0,1 s et 0,2 s).

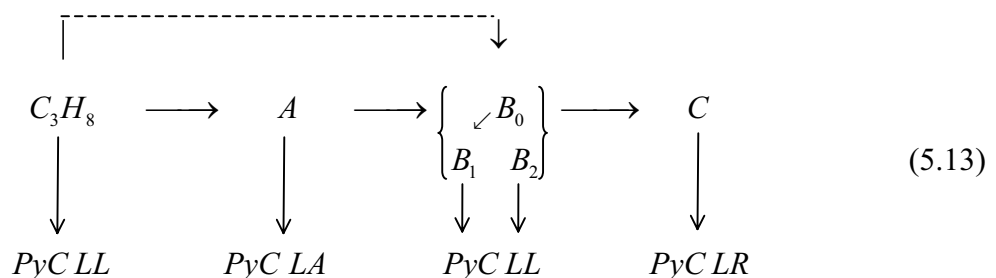
Nous pouvons envisager le scénario suivant : le gaz frais entrant dans la préforme est encore principalement composé de propane ; le PyC LL obtenu en entrée pourrait être directement issu du propane ; puis le gaz se réchauffe rapidement à l'intérieur des pores et le propane se décompose pour donner des espèces aliphatiques en C_2 . **Pendant cette phase de décomposition, une surabondance transitoire d'un certain type d'espèces très réactives, que nous nommerons espèces A, serait susceptible de conduire à un pyrocarbone fortement anisotrope, que nous nommeront PyC LA.**

A 1080°C, le pyrocarbone déposé dès l'entrée est fortement anisotrope. Dans ce cas, il semble donc que la phase de décomposition du propane soit déjà initiée alors que le gaz pénètre dans la préforme.

Cette interprétation est à relier à des résultats antérieurs obtenus par H. Le Poche (qui seront détaillés dans son futur mémoire de thèse). Grâce à des dépôts CVD effectués à 0,5 kPa et 950°C aux très faibles temps de séjour, elle avait mis en évidence la présence d'un PyC dont l'angle d'extinction était de 18°, et avait attribué ce phénomène au dépôt d'un certain type d'espèce légère dont la maturation est moins avancée que celle des espèces conduisant au PyC LL. C'est en regard de ce résultat que l'interprétation que nous venons de donner des travaux de Lavenac a pu être effectuée.

V.8.2 Actualisation du modèle chimique qualitatif

Ces observations, qui mettent en évidence l'existence d'un nouveau mode de dépôt de pyrocarbone, nous conduisent donc à compléter notre modèle chimique d'un point de vue qualitatif :



Pour les espèces de type A, on pense notamment à des espèces radicalaires, telles que le propargyl ($C_3H_3^{\cdot}$) ou le méthyl (CH_3^{\cdot}), présentes principalement pendant la phase de décomposition du propane, donc peu stables et très réactives. Elles permettraient une

nucléation très importante à la surface du dépôt et la formation d'un pyrocarbone très bien organisé.

Malheureusement, aucun milieu poreux modèle n'a été densifié dans des conditions de très faible temps de séjour. Il serait intéressant que ceci soit fait dans le but d'obtenir d'avantage d'informations sur la structure et la cinétique de dépôt du PyC LA. Toutefois, le mémoire d'H. Le Poche apportera sans doute des renseignements très intéressantes quant à ce nouveau mode de dépôt.

Enfin, ceci pourrait peut-être expliquer les résultats obtenus par Hüttinger, qui semblaient jusqu'à présent contradictoires avec ceux du LCTS (*cf.* IV.2.4.a)). Cela mérite sans doute une analyse approfondie.

V.9 Conclusion

Les densifications des milieux poreux modèles ont permis d'apporter de nombreuses informations intéressantes sur la chimie du dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur propane. Il semble que le dépôt du PyC LL soit issu de deux types d'espèces nettement différenciés en terme de réactivité : un premier type d'espèce présent en grande quantité (probablement une ou des espèces de type C_2H_x) avec une cinétique de dépôt relativement faible, et un deuxième type d'espèce présent en petite quantité (probablement de type radicalaire) avec une cinétique de dépôt élevée. Ces deux cinétiques de dépôt auraient une énergie d'activation proche de 120 kJ/mol. Ensuite, il semble nécessaire d'invoquer la présence d'un troisième type d'espèce présent en faible quantité (probablement de type HAP) pour rendre compte du dépôt du PyC LR. Sa cinétique de dépôt aurait une énergie d'activation relativement élevée (entre 230 et 400 kJ/mol). Lorsque la taille de ces HAP augmente, il semble que leur réactivité baisse. Hormis ce dernier point, toutes ces informations ont été intégrées dans le modèle chimique.

Ensuite, nous avons pu établir une corrélation entre les vitesses de dépôt calculées des différentes espèces moyennes et l'angle d'extinction du pyrocarbone obtenu. Mais ceci devra être confirmé par des résultats supplémentaires.

Enfin, l'analyse de résultats issus de densifications de préformes fibreuses, effectuées par Lavenac [7], confirme d'une part la validité du modèle chimique et d'autre part l'existence d'un nouveau mode de dépôt d'un pyrocarbone fortement anisotrope aux très faibles temps de séjour. Ce pyrocarbone serait issu d'espèces radicalaires très réactives présentes essentiellement pendant la phase de décomposition du propane.

BIBLIOGRAPHIE V

- [1] L. Trognon, "Elaboration, densification et caractérisation de préformes fibreuses modèles pour la validation d'un code de CVI du pyrocarbone", Rapport de stage LCTS-Snecma, stage ingénieur EEIGM (2001)
- [2] G.L. Vignoles, "Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside Complex Porous Media", *J. Phys. IV*, C5, **5** (1995)
- [3] O. Féron, "CVD-CVI du pyrocarbone. Analyse in situ de la phase gazeuse. Etudes cinétiques et structurale", Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, n°1867 (1998)
- [4] P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections", *J. Mat. Sci.*, **29**, 1056 (1994)
- [5] H.S. Park, W.C. Choi, and K.S. Kim, "Process – Microstructure Relationships of Carbon/Carbon Composites Fabricated by Isothermal Chemical Vapor Infiltration", *Journal of Advanced Materials*, 34 (1995)
- [6] C. Descamps, "Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone", *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux 1, n° 2166 (1999)
- [7] J. Lavenac, "CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure.", *Thèse de doctorat*, Université Bordeaux I, n°2274 (2000)
- [8] H. Le Poche, Rapport interne, 01-04-HLP (2001)

CONCLUSION GENERALE

La bibliographie sur la modélisation du procédé de CVI a clairement souligné l'intérêt et le besoin d'un outil de modélisation global rigoureux et exhaustif. A cette fin, une approche 2D-axisymétrique a été développée et validée numériquement. Comme nous l'avons signalé, l'optimisation de cet outil est encore perfectible, afin de gagner en vitesse de calcul. Il n'en demeure pas moins tout à fait opérationnel, souple et robuste.

A travers une étude d'I-CVI du SiC avec variations de paramètres, nous avons pu mettre en évidence la robustesse de l'approche numérique globale que nous avons développée (de nombreuses conditions opératoires, plus ou moins contraignantes, ont été considérées) et ses potentialités.

Une étude adimensionnelle préliminaire a été effectuée à l'aide de calculs 1D. Nous avons montré que l'usage de deux nombres adimensionnels, un nombre de Péclet et un nombre de Damköhler, est particulièrement pertinent dans le cadre de la CVI. En particulier, cette étude a permis de mettre en lumière les effets de variation de paramètres qui ont été développés dans l'approche globale.

Les effets de la variation du débit de *MTS* et du diamètre de réacteur ont été clairement identifiés et quantifiés par les calculs 2D-axisymétriques. Nous avons montré que la durée de la densification dépend du débit de réactif et que l'évolution du champ de densité dans la préforme dépend à la fois du débit de réactif et du diamètre de réacteur. Par contre, il est apparu que dans ce cas d'étude, l'état final de densification de la préforme est très peu affecté par ces paramètres, les larges écarts observés pendant la densification étant compensés en fin de densification.

En introduisant la notion de maturation de la phase gazeuse, et donc en raisonnant en termes de temps de séjour du gaz en zone chaude, nous avons pu engager une réflexion intéressante quant à l'optimisation du diamètre de réacteur. Ce point mérite sans doute d'être approfondi.

Si certains de ces résultats sont intuitifs, cette étude est la première approche quantitative de tels effets. Avec un tel outil de modélisation à disposition, de nombreuses situations peuvent maintenant être étudiées plus rigoureusement, comme l'interaction entre plusieurs préformes voisines, l'effet de l'anisotropie d'une préforme sur le transport du gaz en milieu libre, l'implémentation de cinétiques plus complexes comprenant des réactions homogènes, etc ...

De l'étude bibliographique sur le dépôt de pyrocarbone, il ressort que cette chimie est extrêmement complexe et reste encore mal connue. Si les différents types de pyrocarbones sont relativement bien identifiés, les processus chimiques menant à leur formation restent encore incertains. Il semble que les différentes textures soient obtenues selon différents

mécanismes, et c'est sans doute une des raisons pour lesquelles on peut trouver dans la littérature une grande variété de modèles chimiques différents.

Quoiqu'il en soit, deux grands types de modèles se dégagent : ceux qui attribuent la formation du pyrocarbone à la chimisorption d'espèce aliphatiques, et ceux qui considèrent que les précurseurs ultimes sont des HAP. Dans ce dernier cas, le mécanisme de dépôt n'est pas clairement établi : on invoque des processus de physisorption, de chimisorption, de condensation, etc ...

Les modèles les plus élaborés proposent plusieurs voies de formation menant chacune à un type de pyrocarbone. En particulier, le modèle de Féron et Langlais explique la formation du pyrocarbone laminaire lisse par la chimisorption d'espèces aliphatiques et la formation du pyrocarbone laminaire rugueux par le dépôt de HAP dans une phase gazeuse dont la maturation est plus avancée.

Mais ce modèle reste essentiellement qualitatif. En partant sur cette base et sur des études de cinétiques de dépôt CVD effectuées au LCTS, nous avons développé une approche quantitative de la chimie du dépôt de pyrocarbone. Nous avons déterminé des espèces moyennes et des réactions globales représentatives, et tenté d'ajuster les paramètres cinétiques associés de manière à ce que les calculs s'accordent sur l'expérience. Le modèle de base a montré sa capacité à rendre compte des cinétiques de dépôt de pyrocarbone pour une large gamme de température, de temps de séjour et même de pression. Toutefois, nous n'avons pu dans un premier temps déterminer un unique jeu de paramètres cinétiques optimal. Une indétermination subsistait quant aux valeurs des énergies d'activation de la réaction globale de maturation de la phase gazeuse vers les espèces polyaromatiques et de la réaction hétérogène de dépôt de ces dernières. Des résultats expérimentaux supplémentaires étaient nécessaires pour lever cette indétermination.

C'est ainsi que nous avons décidé d'élaborer des milieux poreux "modèles", constitués d'empilement de monofilaments cylindriques. Les phases d'élaboration, de densification et de caractérisation de ces milieux poreux modèles ont demandé un travail long, délicat et quelquefois fastidieux.

Les densifications de ces milieux poreux modèles ont permis d'apporter de nombreuses informations intéressantes sur la chimie du dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur propane. Il semble que le dépôt du PyC LL soit issu de deux types d'espèces nettement différenciés en terme de réactivité : un premier type d'espèce présent en grande quantité (probablement une ou des espèces de type C_2H_x) avec une cinétique de dépôt relativement faible, et un deuxième type d'espèce présent en petite quantité (probablement de type radicalaire) avec une cinétique de dépôt élevée. Ces deux cinétiques de dépôt auraient une énergie d'activation proche de 120 kJ/mol. Ensuite, il semble nécessaire d'invoquer la présence d'un troisième type d'espèce présent en faible quantité (probablement de type HAP) pour rendre compte du dépôt du PyC LR. Sa cinétique de dépôt aurait une énergie

d'activation relativement élevée (entre 230 et 400 kJ/mol). Lorsque la taille de ces HAP augmente, il semble que leur réactivité baisse. Hormis ce dernier point, toutes ces informations ont été intégrées dans le modèle chimique.

Ensuite, nous avons pu établir une corrélation entre les vitesses de dépôt calculées des différentes espèces moyennes et l'angle d'extinction du pyrocarbone obtenu. Mais ceci devra être confirmé par des résultats supplémentaires.

Enfin, l'interprétation de résultats issus de densifications de préformes fibreuses, effectuées par Lavenac et Langlais, en regard du modèle chimique, confirme l'existence aux très faibles temps de séjour d'un nouveau mode de dépôt d'un pyrocarbone fortement anisotrope (PyC LA) mis en évidence par Le Poche. Ce pyrocarbone serait issu d'espèces radicalaires très réactives présentent essentiellement pendant la phase de décomposition du propane.

Dans l'avenir, le modèle chimique devra être complété et affiné. Tout d'abord, le processus de dépôt détecté aux très faibles temps de séjour devra y être intégré. Ensuite, il sera nécessaire de vérifier si le schéma à deux espèces que nous proposons pour décrire le dépôt du pyrocarbone laminaire lisse, avec des cinétiques de dépôt d'ordre 1, est compatible avec l'ordre apparent quasi-nul que nous observons dans le cas du dépôt CVD. Enfin, pour rendre compte du processus de dépôt du pyrocarbone laminaire rugueux, on pourrait envisager d'y intégrer un deuxième type de HAP, plus lourd et moins réactif.

Les travaux sur la chimie homogène seront poursuivis par A. Mouchon, sur la base des travaux engagés par C. Descamps. Le processus de réduction du modèle de chimie complexe pourra être accompli en se concentrant sur les espèces proches des espèces moyennes que nous avons retenu pour notre modèle simplifié.

En ce qui concerne la chimie hétérogène, il semble nécessaire de disposer davantage de résultats expérimentaux. Les travaux de H. Le Poche, dont certains résultats ont contribué à l'élaboration de notre schéma cinétique, apporteront des confirmations de certaines de nos hypothèses ainsi que des éléments nouveaux. En outre, on pourra effectuer des densifications supplémentaires de milieux poreux modèles dans un premier temps, puis de milieux poreux plus complexes, dans une large gamme de temps de séjour, de température et de pressions. En particulier, il serait intéressant de densifier un milieu poreux modèle dans des conditions de très faibles temps de séjour, de manière à approfondir le mécanisme et la cinétique de dépôt du PyC LA.

ANNEXES

ANNEXE A

A.1 Formulation variationnelle de l'équation de conservation de la masse

L'implémentation des équations de conservation des espèces dans un code éléments finis (tel Flux-Expert) se fait en les exprimant sous une forme d'intégrales, sur le domaine d'étude, appelée formulation variationnelle. En partant de l'équation de conservation de la masse (2.20) pour une espèce i donnée dans un mélange gazeux à n espèces, nous allons détailler les étapes permettant d'accéder à une formulation variationnelle aussi simple et aussi pratique que possible.

Reprenons donc l'équation (2.20) :

$$\nabla \cdot \left(\frac{P_i}{RT} \mathbf{v} \right) - \nabla \cdot \left(\frac{1}{RT} \sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) - \nabla \cdot \left(\frac{D_i^T}{M_i} \frac{\nabla T}{T} \right) = S_i \quad (\text{A.1})$$

Le premier terme de cette équation peut se décomposer ainsi :

$$\nabla \cdot \left(\frac{P_i}{RT} \mathbf{v} \right) = \frac{1}{RT} \left(P_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla P_i - P_i \frac{\nabla T}{T} \cdot \mathbf{v} \right) \quad (\text{A.2})$$

Il est judicieux que le terme de production et de consommation de l'espèce i , dont (2.19) est l'expression détaillée, soit mis sous la forme suivante :

$$S_i = \frac{1}{RT} \left(-K_i^{hom} P_i + Q_i^{hom} \right) \quad (\text{A.3})$$

où K_i^{hom} représente une pseudo constante cinétique de consommation de l'espèce i telles que $C_i = \frac{P_i}{RT}$ soit explicité avec un ordre de 1, et Q_i^{hom} soit tel que Q_i^{hom}/RT soit le terme de consommation de l'espèce i .

Enfin, on pose :

$$D_i^{T*} = \frac{R}{M_i P_i} D_i^T \quad (\text{A.4})$$

Ainsi, l'équation (A.1) s'écrit :

$$P_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla P_i - P_i \frac{\nabla T}{T} \cdot \mathbf{v} - T \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^n \frac{D_{ij}^*}{T} \nabla P_j \right) - T \nabla \cdot \left(D_i^{T'} \frac{\nabla T}{T} P_i \right) = -K_i^{hom} P_i + Q_i^{hom} \quad (\text{A.5})$$

Passons ensuite à la formulation variationnelle forte en multipliant l'expression précédente par la fonction test ϕ et en intégrant le tout sur le domaine de calcul :

$$\begin{aligned} & \iint_{\Omega} \phi P_i \nabla \cdot \mathbf{v} dS + \iint_{\Omega} \phi \nabla P_i \cdot \mathbf{v} dS - \iint_{\Omega} \phi P_i \frac{\nabla T}{T} \cdot \mathbf{v} dS - \iint_{\Omega} \phi T \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^n \frac{D_{ij}^*}{T} \nabla P_j \right) dS \\ & - \iint_{\Omega} \phi T \nabla \cdot \left(D_i^{T'} \frac{\nabla T}{T} P_i \right) dS + \iint_{\Omega} \phi K_i^{hom} P_i dS = \iint_{\Omega} \phi Q_i^{hom} dS \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Pour passer à une formulation faible explicitant les conditions aux limites, on utilise la formule de Green-Ostrogradski sur les 4^{ème} et 5^{ème} termes :

$$\begin{aligned} - \iint_{\Omega} \phi T \nabla \cdot \left(\sum_{j=1}^n \frac{D_{ij}^*}{T} \nabla P_j \right) dS &= \iint_{\Omega} \nabla(\phi T) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \frac{D_{ij}^*}{T} \nabla P_j \right) dS - \int_{\partial\Omega} \phi \left(\sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) \cdot \mathbf{n} dl \\ &= \iint_{\Omega} (\nabla \phi) \cdot \left(\sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) dS + \iint_{\Omega} \phi \frac{\nabla T}{T} \cdot \left(\sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) dS - \int_{\partial\Omega} \phi \left(\sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) \cdot \mathbf{n} dl \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} - \iint_{\Omega} \phi T \nabla \cdot \left(D_i^{T'} \frac{\nabla T}{T} P_i \right) dS &= \iint_{\Omega} \nabla(\phi T) \cdot \left(D_i^{T'} \frac{\nabla T}{T} P_i \right) dS - \int_{\partial\Omega} \phi P_i D_i^{T'} \nabla T \cdot \mathbf{n} dl \\ &= \iint_{\Omega} (\nabla \phi) \cdot P_i D_i^{T'} \nabla T dS + \iint_{\Omega} \phi P_i D_i^{T'} \frac{(\nabla T)^2}{T} dS - \int_{\partial\Omega} \phi P_i D_i^{T'} \nabla T \cdot \mathbf{n} dl \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

La somme des termes de diffusion et de thermo-diffusion définis à la paroi (les derniers termes des deux expressions précédentes) se décomposent ainsi :

$$- \int_{\partial\Omega} \phi \left(\sum_{j=1}^n D_{ij}^* \nabla P_j \right) \cdot \mathbf{n} dl - \int_{\partial\Omega} \phi P_i D_i^{T'} \nabla T \cdot \mathbf{n} dl = \int_{\partial\Omega} \phi K_i^{het} P_i dl - \int_{\partial\Omega} \phi Q_i^{het} dl - \int_{\partial\Omega} \phi P_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dl \quad (\text{A.9})$$

Remarques :

- le terme de production et de consommation hétérogène de l'espèce i à la paroi a été décomposé de la même manière que le terme homogène :

$$S_i^{het} = \frac{1}{RT} \left(-K_i^{het} P_i + Q_i^{het} \right) \quad (\text{A.10})$$

- il apparaît sur les parois réactives un flux convectif dû à la perte de masse totale (dernier terme de (A.9)). Cette vitesse, normale à la paroi, est appelée vitesse de Stéphan. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = RT \sum_{j=1}^n \left(K_j^{het} P_j - Q_j^{het} \right) \quad (\text{A.11})$$

Bien que souvent relativement faible, sa présence est nécessaire pour le respect des bilans massiques.

Finalement, on obtient la formulation suivante :

$$\begin{aligned} & \iint_{\Omega} \phi P_i \nabla \cdot \mathbf{v} dS + \iint_{\Omega} \phi \nabla P_i \mathbf{v} dS - \iint_{\Omega} \phi P_i \frac{\nabla T}{T} \mathbf{v} dS + \sum_{j=1}^n \iint_{\Omega} \nabla \phi \nabla P_j dS + \sum_{j=1}^n \iint_{\Omega} \phi \nabla P_j \frac{\nabla T}{T} D_{ij}^* dS \\ & + \iint_{\Omega} \nabla \phi P_i D_i^{T'} \nabla T dS + \iint_{\Omega} \phi P_i D_i^{T'} \frac{(\nabla T)^2}{T} dS - \int_{\partial\Omega} \phi P_i \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dl + \iint_{\Omega} \phi P_i K_i^{hom} dS + \int_{\partial\Omega} \phi K_i^{het} P_i dl \\ & = \iint_{\Omega} \phi Q_i^{hom} dS + \int_{\partial\Omega} \phi Q_i^{het} dl \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

L'expression de la formulation variationnelle de l'équation de conservation de la masse est algébriquement la même en milieux poreux, ce qui permet d'effectuer facilement une résolution en couplage fort. Certaines propriétés (en particulier les coefficients de diffusion multicomposants, la vitesse \mathbf{v} qui n'est pas définie de la même manière en milieu libre et en milieu poreux) sont discontinues à l'interface des milieux libre et poreux, mais cela n'est pas gênant pour la résolution, l'essentiel est de respecter les relations d'interface (*cf.* II.3.6).

A.2 Les conditions de Danckwerts

En entrée de réacteur, on veut imposer généralement un débit massique total Q_m , affecté d'une fraction massique ω_i pour chaque espèce gazeuse. Ainsi, le débit massique pour une espèce i est : $Q_{mi} = Q_m \omega_i$.

En pratique, on impose une vitesse \mathbf{v}_0 et une pression partielle P_i^0 pour chaque espèce gazeuse en chaque nœud du maillage à l'entrée.

Et on a :

$$dQ_{mi} = \rho_i^0 \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.13})$$

Avec :

$$\rho_i^0 = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^0 M_i}{RT}$$

Dans la zone réactionnelle, des espèces sont consommées et d'autres produites, ce qui génère des gradients de concentration. La diffusion des espèces a pour effet d'atténuer ces gradients de concentration, mais également de les propager de part et d'autre de la zone réactionnelle. (pour les espèces produites, la diffusion en amont de la zone réactionnelle est appelée rétro-diffusion). Dans certains cas, en particulier quand la vitesse du gaz est faible, les gradients de concentration peuvent se propager jusqu'à l'entrée du réacteur.

Pour une espèce i , on obtient donc un flux diffusif massique \mathbf{j}_i^0 à l'entrée du réacteur.

On a alors :

$$dQ_{mi}' = (\rho_i^0 \mathbf{v}_0 + \mathbf{j}_i^0) \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.14})$$

Le débit massique d'entrée pour l'espèce i n'est donc plus celui qui avait été fixé initialement. Pour remédier à ce problème, on peut prolonger le domaine de calcul en amont du four (dans les conduites) jusqu'à ce que les flux diffusifs y soient négligeables. C'est la méthode physiquement la plus correcte, mais inadaptée en pratique car les flux diffusifs peuvent remonter très loin en amont du four. Kleijn propose d'annuler artificiellement les coefficients de diffusion en entrée de four, de manière à annuler également les flux diffusifs [I.28]. Cette méthode n'est pas correcte physiquement car elle modifie les gradients à l'intérieur du four. Une autre méthode, qui donne des résultats proches de la première, consiste à faire varier la vitesse et les pression partielles d'entrée :

On veut que $dQ_{mi}' = dQ_{mi}$ pour respecter les conditions limites d'entrée initialement fixée.

On a alors :

$$dQ_{mi}' = (\rho_i^{0'} \mathbf{v}_0' + \mathbf{j}_i^0) \cdot \mathbf{n} \quad (\text{A.15})$$

Avec :

$$\rho_i^{0'} = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^{0'} M_i}{RT}$$

On obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{v}_0' \cdot \mathbf{n} = \frac{M_i P_i^{0'} \mathbf{v}_0' \cdot \mathbf{n}}{\sum_{i=1}^n M_i P_i^{0'}} \\ P_i^{0'} = \frac{P_i^0 \mathbf{v}_0' \cdot \mathbf{n} - \frac{RT}{M_i} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n}}{\mathbf{v}_0' \cdot \mathbf{n}} \end{array} \right. \quad (\text{A.16})$$

Pour n espèce gazeuse, on obtient un système de n équations. Ce système n'est pas libre, mais il suffit d'y ajouter la relation suivante :

$$\sum_{i=1}^n P_i^{0'} = P_{tot} \quad (\text{A.17})$$

On en déduit la nouvelle vitesse \mathbf{v}_0' et les nouvelles pressions partielles $P_i^{0'}$ en chaque nœud du maillage à l'entrée du réacteur. Ainsi, on introduit bien dans le réacteur les débits massiques d'espèces gazeuses initialement fixés.

Ces conditions aux limites ajustées en fonction des flux diffusifs d'entrée sont dites de Danckwerts [II.73]. Elles dépendent des champs de concentrations des espèces à l'intérieur du domaine d'étude et varient donc au cours de la résolution. Les concentrations des espèces et ces conditions aux limites convergent ensemble vers une solution unique, mais la résolution est plus lente que dans le cas de conditions aux limites fixes. Pour le cas de Fluent, qui traite automatiquement ce genre de conditions, la résolution ralentie environ d'un facteur 3.

ANNEXE B

Coefficients requis pour le calcul des propriétés de transport de : *MTS / HCl / H₂*

	<i>MTS</i> (1)	<i>HCl</i> (2)	<i>H₂</i> (3)
<i>M</i> (kg.mol ⁻¹)	1,495.10 ⁻¹	3,65.10 ⁻²	2.10 ⁻³
<i>T_c</i> (K)	491,4	324,7	33
<i>V_c</i> (cm ³ .mol ⁻¹)	260	80,9	64,3
<i>w</i> (-)	0 (?)	0,133	-0,216
<i>F_i</i> (-)	3,06	1,6986	0,3211
<i>CPA</i>	67,033	30,67	27,14
<i>CPB</i>	0,10885	-7,201.10 ⁻³	9.274.10 ⁻³
<i>CPC</i>	-1,0148.10 ⁻⁴	1,246.10 ⁻⁵	-1.381.10 ⁻⁵
<i>CPD</i>	3,167.10 ⁻⁸	-3,898.10 ⁻⁹	7.645.10 ⁻⁹

Remarques :

- Il existe des relations entre les coefficients *T_c* et *V_c* et les coefficients de Lennard-Jones [II.56] :

$$\begin{cases} \frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_c}{1,2593} \\ \sigma = 0,809.V_c^{1/3} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

- Les coefficients de birfurcation *F_i* sont calculés tels que l'on ait :

$$D_{ij} \left(m.s^{-2} \right) = \frac{D_{REF}}{F_i F_j} \frac{T^{1,75}}{P_{tot}} \quad (\text{B.2})$$










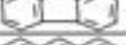





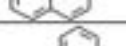


avec $D_{REF} = 1.868.10^{-14}$ (SI) pour le système *MTS / HCl / H₂*

- Les capacités calorifiques à pression constante sont calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$C_p \left(J.mol^{-1}.K^{-1} \right) = CPA + CPB.T + CPC.T^2 + CPD.T^3 \quad (\text{B.3})$$

ANNEXE C

C.1 Nomenclature et formules développées de quelques HAP [IV.56]

nom	formule	structure
hydrogène	H ₂	
methane	CH ₄	
acétylène	C ₂ H ₂	≡
éthylène	C ₂ H ₄	=
propyne	C ₃ H ₄	≡—
propylène	C ₃ H ₆	—
propane	C ₃ H ₈	—
diacétylène	C ₄ H ₂	≡—≡
vinylacétylène	C ₄ H ₆	≡—
1,3-butadiène	C ₄ H ₆	—
benzène	C ₆ H ₆	
toluène	C ₇ H ₈	
phénylacétylène	C ₈ H ₆	
styrène	C ₈ H ₈	
phénylpropyne	m14 C ₉ H ₈	
naphtalène	C ₁₀ H ₈	
méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	
acénaphylène	C ₁₂ H ₈	
biphényle	C ₁₂ H ₁₀	
fluorène	C ₁₃ H ₁₀	
anthracène	C ₁₄ H ₁₀	
phénanthrène	C ₁₄ H ₁₀	
4H-cyclopenta[def]phénanthrène	C ₁₅ H ₁₀	
méthylanthracène et/ou méthylphénanthrène	C ₁₅ H ₁₂ C ₁₅ H ₁₂	
pyrène	C ₁₆ H ₁₀	
fluoranthène	C ₁₆ H ₁₀	
cyclopenta[cd]pyrène	C ₁₈ H ₁₀	
benzo[ghi]fluoranthène	C ₁₈ H ₁₀	

C.2 Calcul analytique de l'énergie d'activation apparente pour le dépôt de pyrocarbone

On suppose que le dépôt de pyrocarbone laminaire est issu d'une espèce B suivant une cinétique d'ordre 0 :

$$k^{het1} = A^{het1} \exp(-E_a^{het1}/RT) \quad (C.1)$$

et d'une espèce C suivant une cinétique d'ordre 1 :

$$k^{het2} = A^{het2} \exp(-E_a^{het2}/RT) C_C \quad (C.2)$$

La vitesse de dépôt de pyrocarbone s'écrit alors :

$$V_d = V_{dB} + V_{dC} = M_B A^{het1} \exp(-E_a^{het1}/RT) + M_C A^{het2} \exp(-E_a^{het2}/RT) C_C \quad (C.3)$$

L'énergie d'activation apparente de la cinétique totale de dépôt se détermine en calculant la valeur de $\frac{\partial \ln V_d}{\partial (1/T)}$.

On a :

$$E_a^{app} = \frac{\partial \ln V_d}{\partial (1/T)} = -\frac{T^2}{V_d} \frac{\partial V_d}{\partial T} \quad (C.4)$$

Et finalement on obtient :

$$E_a^{app} = \frac{V_{dB}}{V_d} E_a^{het1} + \frac{V_{dC}}{V_d} \left(E_a^{het2} + \frac{RT^2}{C_C} \frac{\partial C_C}{\partial T} \right) \quad (C.5)$$

Lorsque la concentration de C est nulle, l'énergie d'activation apparente est égale à E_a^{het1} . Par contre, lorsque B et C , se déposent simultanément, l'expression de l'énergie d'activation apparente est complexe : elle dépend des vitesses de dépôt respectives de B et de C , de E_a^{het1} et E_a^{het2} , de la température, de la concentration de C , et donc également du temps de séjour. On comprend ainsi que d'un point de vue expérimental, il n'est pas possible de déduire de E_a^{app} une indication fiable sur la valeur de E_a^{het2} .

C.3 Validation des calculs 1D de CVD du pyrocarbone par des calculs 2D-axisymétriques

Les calculs de CVD du pyrocarbone ont été effectués en 2D-axisymétrique (fig. 1), sous Fluent, pour les températures de 950°C et 1035°C, à 2 kPa, avec le jeu de paramètres (4.20). L'allure des courbes de vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour est proche de celles obtenues par le calcul 1D, mais les maxima de vitesses sont légèrement sous-estimés. Le facteur pré-exponentiel de (*het2*) doit être légèrement modifié pour recalibrer les vitesses de dépôt calculées par Fluent sur les vitesses de dépôt expérimentales. On a maintenant : $A^{het2} = 3,66 \text{ m.s}^{-1}$. Enfin, on remarque que les vitesses de dépôt restent surestimées pour les grands temps de séjour.

Vitesse de dépôt ($\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)

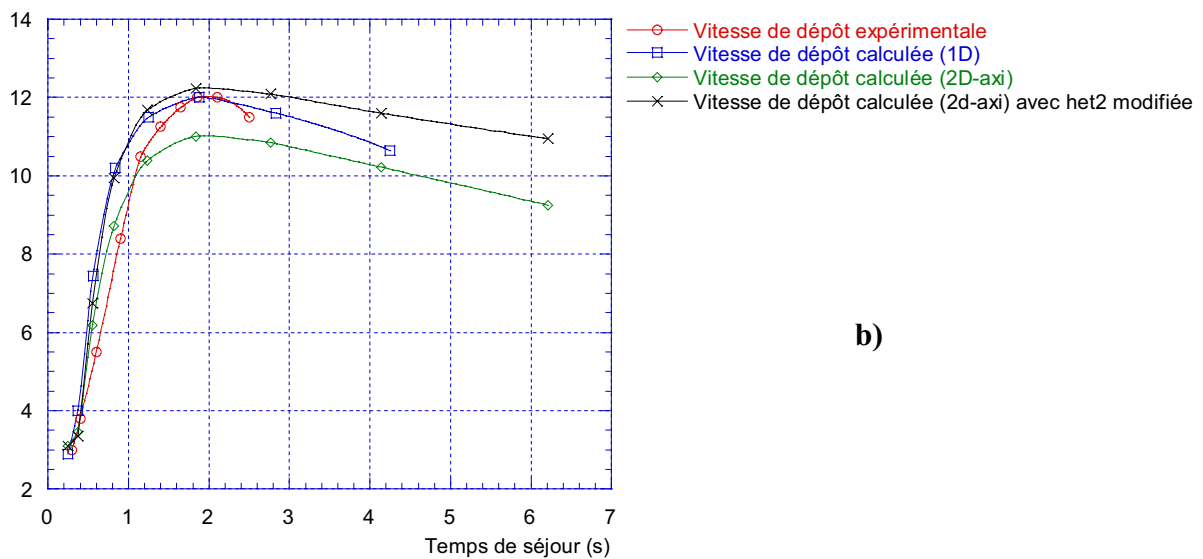
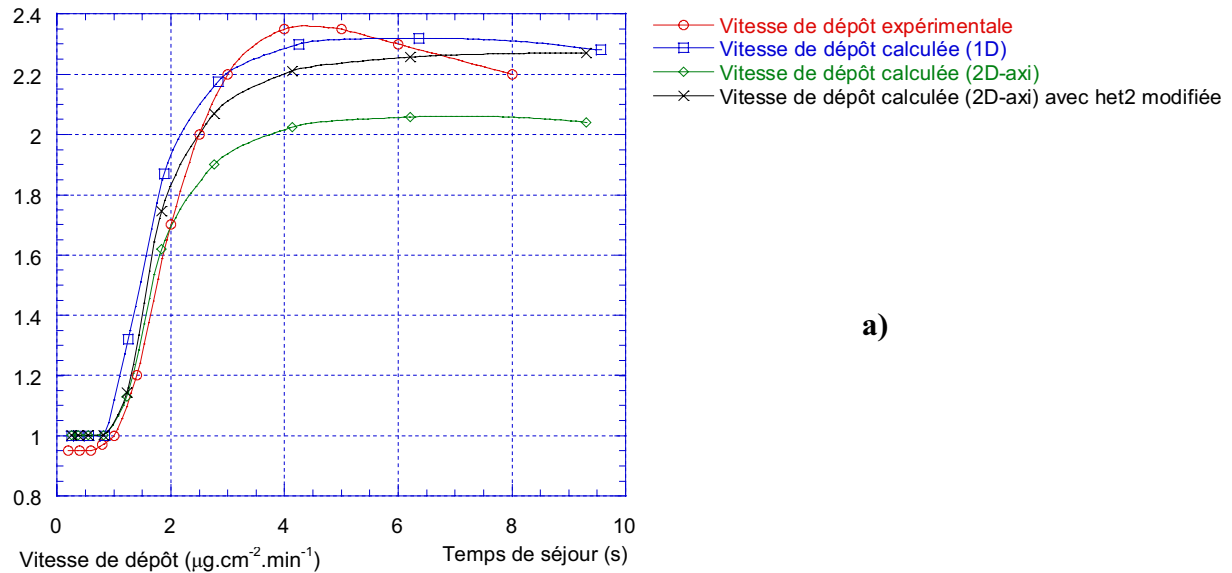


Figure 1 : Vitesses de dépôt CVD en fonction du temps de séjour à 950°C (a) et à 1035°C (b)

ANNEXE D

Calcul des paramètres structuraux homogénéisés pour les milieux poreux modèles

Les milieux poreux élaborés ne sont évidemment pas idéaux. Il existe forcément des défauts affectant la compacité, et elle est donc inférieure à sa valeur idéale de 90,7 %. Ces défauts affectent les propriétés homogénéisées du milieu poreux, en premier lieu la porosité, mais aussi la surface volumique et la diffusivité. Au cours de la densification, ces propriétés vont évoluer différemment des calculs analytiques effectués au § V.2.1 concernant un pore modèle.

Il est donc nécessaire de connaître la porosité de chaque préforme, mais aussi l'évolution des propriétés du milieu poreux avec la densification. Pour cela, on a eu recours au traitement d'images [V.1], qui permet de compter les fibres et de relever les coordonnées des centres de chaque fibre. Ces coordonnées servent ensuite à générer des images sur lesquelles des pré-simulations de densification sont effectuées.

1 Evaluation des paramètres structuraux initiaux

Les images traitées sont des photographies prises grâce au microscope optique, puis scannées (ce qui permet une meilleure résolution qu'avec un appareil photo numérique) (fig. 2). Ces photographies viennent d'une coupe effectuée après la densification, car la surface doit être polie afin d'avoir une image traitable. Le logiciel de traitement d'images utilisé est NIH Image. L'image est binarisée puis retouchée. Il faut en effet que toutes les fibres soient isolées les unes des autres pour le comptage. Sous l'effet de la lumière du microscope, le pyrocarbone déposé n'est pas visible mais montrent parfois des croix de Malte. Celles-ci doivent être effacées au pinceau numérique, car elles lient les fibres entre elles. Il faut également reformer les fibres qui s'effacent après la binarisation. Une fois ces opérations effectuées (fig. 3a), on peut lancer l'opération de comptage des fibres. Les résultats sont indiqués dans un tableau, mais afin d'être certain qu'il ne reste pas de fibres collées, on peut étiqueter chaque fibre (fig. 3b). On contrôle ainsi facilement si chaque fibre a bien été comptée.

Les coordonnées des centres des fibres permettent, grâce à un code développé par O. Coindreau, de générer des cylindres. L'avantage d'une image ainsi reconstituée est la possibilité de choisir sa définition. En effet, la définition des images scannées n'est pas suffisamment bonne (158 pixels/mm), car la discrétisation de l'image influence grandement la précision du calcul des propriétés du milieu poreux (porosité, surface volumique et éventuellement propriétés de transport). La définition de l'image reconstituée est toutefois limitée par sa taille, qui doit autoriser des calculs suffisamment rapides (fig. 4).

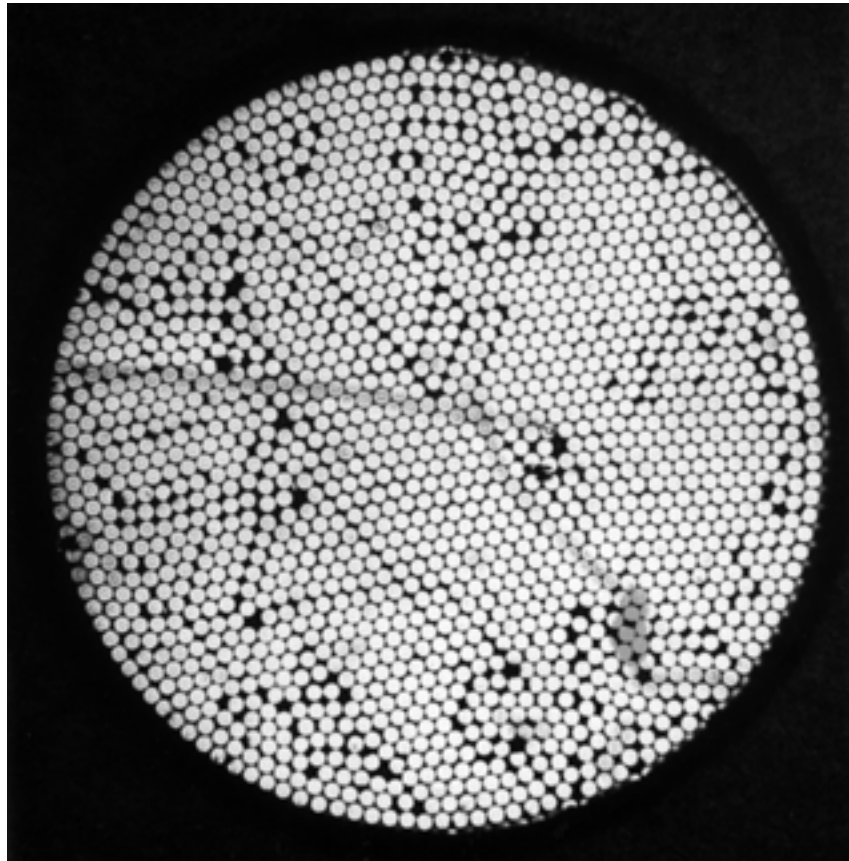
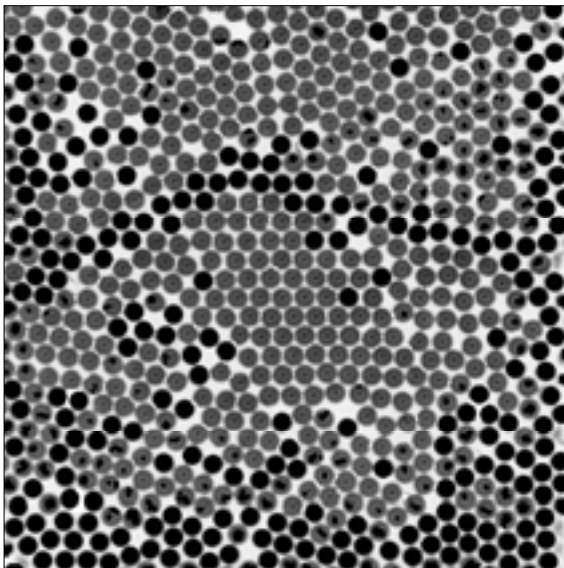
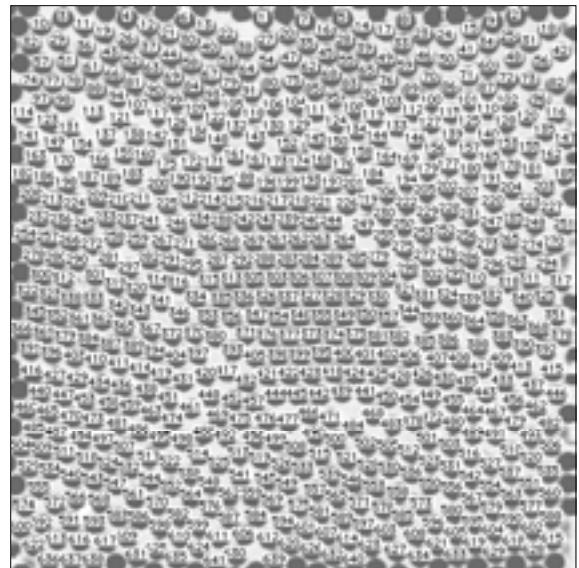


Figure 2 : photo au microscope optique d'un milieu poreux modèle



a)



b)

Figure 3 : extraction d'un carré et retouches (a), binarisation et étiquetage des fibres (b)

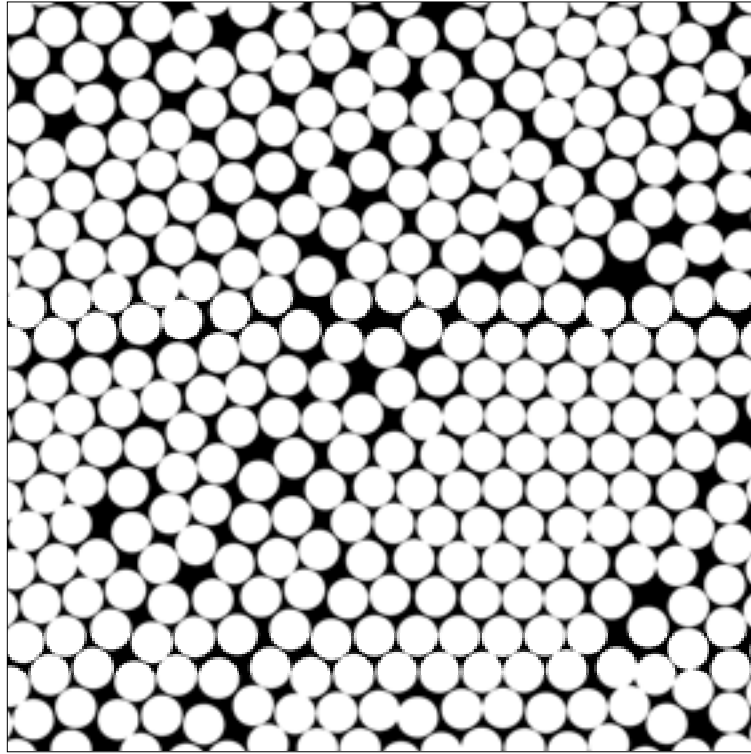


Figure 4 : Image reconstituée à haute définition

Les propriétés du milieu poreux sont calculées grâce à un code à marcheur aléatoire basé sur un algorithme de Monte-Carlo développé par G. Vignoles. La porosité et la surface volumique calculées correspondent relativement bien aux valeurs issues du comptage des fibres. Les valeurs de porosité pour les préformes MP2, MP3 et MP4 sont respectivement 25,1%, 24% et 24,5 %, ce qui correspond à des surfaces volumiques de 27740, 28150 et 27960 m^{-1} . On s'aperçoit que ces valeurs sont assez éloignées des valeurs idéales de 9,3 % et 33590 m^{-1} , mais que les valeurs sont proche d'un milieu poreux modèle à l'autre. On peut également connaître des estimations des tortuosités. Dans une première approximation, on va négliger le transport radial dans les calculs (car dans un empilement compact, le transport radial est nul), et on va s'intéresser uniquement au transport axial. La tortuosité axiale de la diffusion ordinaire restera égale à 1 tout au long de la densification, car les pores restent rectilignes, mais la tortuosité en régime de Knudsen, puisqu'elle dépend de la taille et de la forme des pores, va évoluer au fur et à mesure du dépôt. Elle devient prépondérante lorsque les pores sont très petits. A titre d'exemple, voici des valeurs provenant de calculs ayant été effectués sur une image "test" (représentant la préforme MP2 mais avec une définition assez faible): suivant l'axe longitudinal, tortuosité binaire : 1,07, tortuosité de Knudsen: 0,69, coefficient de perméabilité: 13,6 Darcy.

2 Evolution des paramètres structuraux

Afin de simuler la densification de la préforme, on considère un pas d'épaisseur (d'environ $1\ \mu\text{m}$) et on génère à chaque pas une nouvelle image, sur laquelle peuvent être effectués les calculs. L'image contenant la totalité des fibres (pas la totalité des fibres de la préforme entière, mais la totalité des fibres d'une image carrée qui en a été extraite) est cependant trop grande, et les calculs de génération d'images simulant la densification sont trop longs. L'image a donc été divisée en quatre, et le quart dont la porosité est la plus proche de celle de l'image entière est choisi pour simuler la densification.

La figure 5 montre la simulation de la densification de la préforme MP4, pour différentes valeurs de dilatation. La figure 5c correspond à un état de densification où tous les pores modèles viennent d'être bouchés. C'est effectivement le cas pour certains pores, où l'empilement est parfaitement compact.

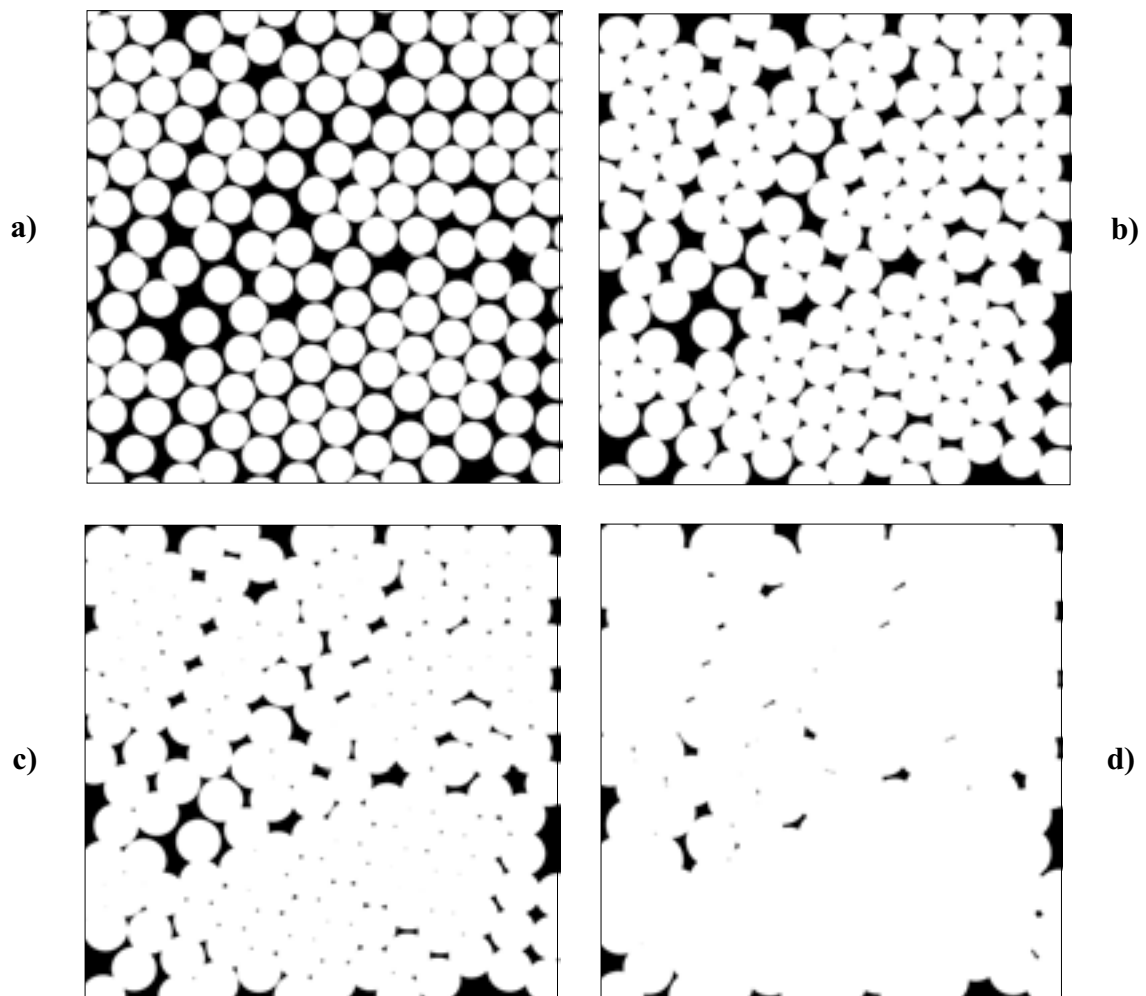


Figure 5 : Images générées pour différentes valeurs de dilatation : $+1\ \mu\text{m}$ (a), $+5\ \mu\text{m}$ (b), $+10\ \mu\text{m}$ (c) et $+20\ \mu\text{m}$ (d)

D'autres pores, quasi modèles, sont sur le point d'y être également. Par ailleurs, il existe une porosité résiduelle importante.

On peut enfin mettre en relation l'évolution de la surface volumique et de la porosité. On peut apprécier à la figure 6 l'importante différence de cette évolution pour le milieu réel et le milieu idéal.

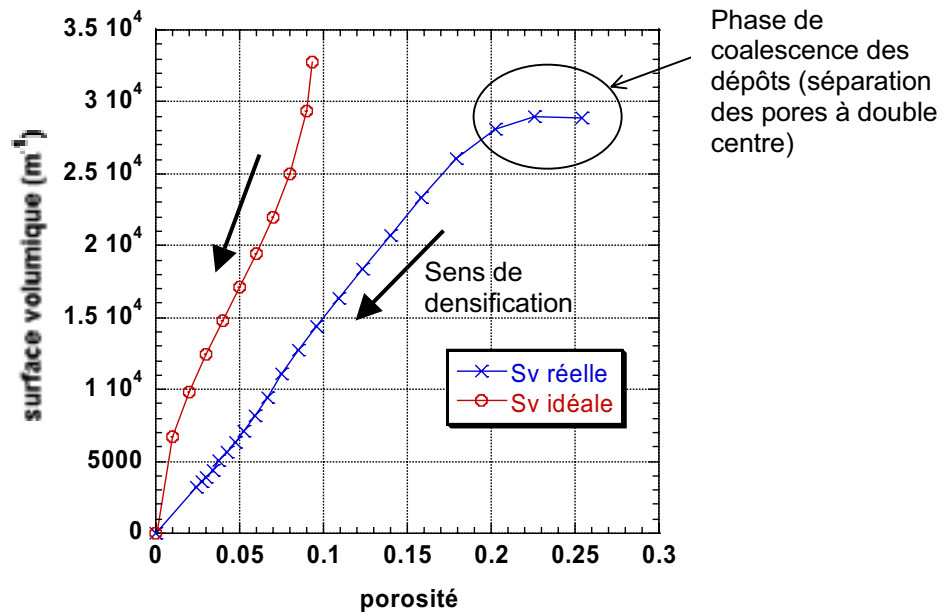


Figure 6 : Evolution de la surface volumique en fonction de la porosité pour un pore modèle et pour un milieu poreux modèle homogénéisé

Résumé

Ce mémoire est consacré à la modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI), procédé utilisé pour la fabrication des composites thermostrostructuraux et en particulier les carbone-carbone (C/C). Il s'articule autour de deux axes : le premier concerne la mise au point d'un outil de simulation globale du procédé, c'est-à-dire à l'échelle d'un four, et le second la détermination d'un modèle chimique apte à décrire de manière réaliste le dépôt de pyrocarbone et suffisamment simple pour être utilisé dans une simulation globale.

La modélisation globale inclut une description mathématique détaillée des phénomènes de transfert de masse (convection et diffusion multicomposant) et de chaleur, des réactions chimiques homogènes et hétérogènes, et des relations d'interface entre les milieux libre (le four) et poreux (la préforme). Un outil de simulation globale a ensuite été développé avec une résolution en couplage faible (milieu libre / milieu poreux). Les potentialités de cette approche quantitative sont mises en valeur à travers une étude de modélisation de la CVI du carbure de silicium, avec variation des paramètres débit de gaz réactif et diamètre de réacteur.

Un modèle chimique du dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur propane, comprenant deux espèces légères moyennes conduisant au pyrocarbone laminaire lisse et une espèce moyenne plus lourde (HAP) conduisant au pyrocarbone laminaire rugueux, est ensuite proposé. Il reproduit les résultats expérimentaux de dépôt CVD. Pour l'identifier également en CVI, des milieux poreux modèles constitués d'un empilement quasi-compact de filaments ont été élaborés, densifiés et caractérisés. Il a été nécessaire d'affiner le modèle chimique pour que le calcul reproduise ces résultats expérimentaux de CVI. Enfin, la comparaison entre les résultats d'expériences de CVD et CVI acquises dans diverses conditions et le cadre de modélisation a permis de mieux interpréter ceux-ci. Ainsi, l'existence d'un nouveau mode de dépôt de pyrocarbone fortement anisotrope a été confirmée.

Mots-clefs

Infiltration chimique en phase vapeur (CVI), densification, modélisation, transfert de masse, diffusion multicomposant, milieu poreux, pyrocarbone, propane, HAP, mécanisme de dépôt

Abstract

This dissertation deals with the modelling of the chemical vapor infiltration (CVI) process which is used to manufacture thermostrostructural composite materials such as carbon-carbon (C/C). Two issues are addressed : the first one deals with the development of a global simulation tool of the process, the second one with the determination of a chemical model suitable for a realistic description of pyrocarbon deposition, yet simple enough to be used in a global simulation.

The global modelling includes a detailed mathematical description of mass (convection and multicomponent diffusion) and heat transfers, homogeneous and heterogeneous chemical reactions, and interfacial relations between free medium (the chamber) and porous medium (the preform). Then, a global computational tool was developed with coupled resolutions of the two problems (free medium / porous medium). Potentialities of this quantitative approach are illustrated through a modelling study of the CVI of silicon carbide, with variation of the reactive gas flow rate and the reactor diameter.

A chemical model for pyrocarbon deposition from propane is then proposed, featuring two light average species leading to smooth laminar pyrocarbon and one heavier average species (PAH) leading to rough laminar pyrocarbon. It agrees with experimental CVD results. In order to identify it also in CVI cases, model porous media made of quasi-compact stacks of filaments have been elaborated, densified and characterized. It has been necessary to refine the chemical model in order to obtain an agreement with these CVI experimental results. Finally, a comparison between results of CVD and CVI experiments in various conditions and the modelling frame allowed to a better interpretation of the former : the presence of a new deposition mode of highly anisotropic pyrocarbon has been confirmed.

Keywords

Chemical vapor infiltration (CVI), densification, modelling, mass transfer, multicomponent diffusion, porous medium, pyrocarbon, propane, PAH, deposition mechanism