HAL open science

Étude par simulation numérique d'un réacteur de synthèse de nanopoudres. Effets de l'écoulement

Mohamed Amara, Mohammed El Ganaoui

▶ **To cite this version:**

Mohamed Amara, Mohammed El Ganaoui. Étude par simulation numérique d'un réacteur de synthèse de nanopoudres. Effets de l'écoulement. 17e Congrès Français de Mécanique, 2005, Troyes, France. hal-04270514

HAL Id: hal-04270514

https://hal.science/hal-04270514

Submitted on 4 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude par simulation numérique d'un réacteur de synthèse de nanopoudres. Effets de l'écoulement.

M. AMARA, M. EL GANAOUI

SPCTS, UMR 6638 CNRS. Faculté des Sciences et Techniques. 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges.
Mohamed.amara@unilim.fr

Résumé :

Dans le cas de la synthèse de poudres céramiques par pyrolyse laser, un modèle de calcul numérique a été développé. Ce modèle prend en considération les transferts d'énergie et les réactions chimiques, le but étant de comprendre les différents mécanismes responsables de la formation et de la collecte des poudres. Une étude du réacteur dans un régime turbulent dans le but de réaliser un réacteur industriel.

Abstract :

For the syntheis of the ceramic nanopowder by laser the pyrolysis process, a numerical model of calculation was developed. This model takes into account the heat and mass transfers in the reactor. The aim of this investigation is to develop an improved fundamental understanding of the heat and mass transfer during the synthesis of nanopowder ceramics. A study of the cell under turbulent flow will help the ultimate goal an the industrial reactor development.

Mots clefs :

Nanopowders; laser pyrolysis; Computational Fluid Mechanics; Computational Heat Transfer.

1 Introduction

La synthèse de nanopoudres céramiques ultra-fines (taille inférieure à 100 nm) par la voie gaz, pour la fabrication de nanocomposites, a conduit à des résultats notables dans de nombreuses applications (thermomécanique, électronique). Plusieurs méthode de synthèse ont été utilisées développées telles que la CVD (Chemical, Vapor Deposition), réaction plasma ou par pyrolyse laser [1]. Cette dernière méthode résulte de l'interaction de flux croisés d'un faisceau laser IR avec des précurseurs sous formes gazeux ou liquides. Le principe utilise la résonance entre la rai d'émission du laser (λ=10.59 μm) et une bande d'absorption d'au moins un des réactifs. Les poudres synthétisées par cette méthode présentent des caractéristiques très favorables pour la fabrication de matériaux nanostructurés. Elles présentent une taille nanométrique (quelques dizaines de nanomètres), sphériques, de stœchiométrie contrôlée et une excellente pureté. La maîtrise des caractéristiques de ces poudres lors du procédé de synthèse, nécessite la compréhension de plusieurs phénomènes physiques et chimiques et à des échelles différentes. En effet, la nucléation et la croissance des particules dépendent directement du gradient de température, de vitesse et de concentration des espèces. Ces paramètres sont reliés au processus de transferts par convection, par conduction, ainsi qu'au refroidissement par rayonnement.

Le but de ce travail, est de réaliser une modélisation en trois dimensions du réacteur expérimental et de caractériser l'influence des différents paramètres thermiques.

2 Principe de la pyrolyse laser

La méthode synthèse par pyrolyse a été développé aux années 80 par l'équipe de Haggerty au MIT [1]. Elle repose sur l'interaction à flux croisés entre un précurseur gazeux et un faisceau laser CO_2 infrarouge. Le transfert d'énergie s'effectue par l'excitation des niveaux vibrationnels des molécules qui absorbent l'énergie laser et par transfert collisionnel, cette énergie est transmise à l'ensemble du milieu réactionnel qui est très rapidement thermalisé. Après dissociation des molécules, les nanopoudres se forment par phénomènes de collisions et de coagulations. Le rayonnement des poudres formées se traduit par l'apparition d'une flamme lumineuse de forme allongée dans le sens vertical. Les principaux avantages de ce procédé sont : une grande souplesse d'utilisation qui permet de varier dans une large gamme la composition chimique, la taille et la cristallinité des produits obtenus.

FIG. 1 – Réacteur de synthèse de nanopoudres par pyrolyse laser.

Le montage expérimental (figure 1) est composé d'un réacteur en acier inoxydable, le faisceau laser croise orthogonalement le flux de réactifs et la réaction est matérialisée par une flamme. Un flux d'argon circule autour du flux de réactifs et permet de confiner la réaction et ainsi d'éviter toute interaction avec les parois. Les poudres sont entraînées par le flux gazeux dans la zone de collection qui est constituée d'une enceinte en verre et d'une barrière cylindrique filtrante.

3 Modélisation du réacteur

3.1 Définition du problème

La plupart des sources d'énergie utilisées (fours, plasma, …) pour dissocier les précurseurs, existent tous les états vibrationnels sans discrimination. Dans le cas du rayonnement laser IR, l'énergie apportée n'est pas suffisante pour briser les liaisons moléculaires via l'excitation des états électroniques. En revanche, les états vibrationnels sont très largement excités. Ainsi une condition nécessaire pour que le taux de réaction soit significatif, est que l'énergie d'excitation soit de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation relative à la décomposition du silane qui est comprise entre $E_a \approx 100\text{-}380$ *kj/mol* (soit *1-4 eV/molécule)*. Les photons utilisés *(λ = 10,6 μm),* transportent une énergie de *1,90* 10^{-20} *J* (soit *0,12 eV)*. Dans le cas de la décomposition du silane en SiH_3 et H ($E_a \approx$ *318 kj/mol, 3,3 eV/molécule*), il faut approximativement 30 photons. Ceci signifie que plusieurs mécanismes (collisions, radiations), doivent entrer en jeu pour arriver à cette dissociation.

Du point de vue macroscopique, l'absorption du rayonnement laser se produit selon la loi de Beer-Lambert [2]:

$$q = q_0\left[1 - \exp\left(-\alpha_{abs} P \Delta L\right)\right] \tag{1}$$

q_0 étant la densité d'énergie apportée par le laser, α_{abs} le coefficient d'absorption, P a pression totale et ΔL la longueur d'absorption.

En réalité, le coefficient d'absorption dépend de la température, mais sa valeur n'est pas tabulée. On prendra dans cette étude une valeur moyenne de *0,005m/N* [3].

La réaction de décomposition thermique qui se produit vers les 700 K s'écrit :

$$SiH_4(g) \xrightarrow{700K} Si(s) + 2H_2(g) \quad (2)$$

Il a été montré que cette décomposition résulte de 120 étapes [4], qui donnent naissance à de nombreux radicaux tels que SiH_2 ou SiH_3. Par ailleurs, à partir de 900 K, l'espèce majoritaire qui limite la réaction est le silylene. De ce la réaction qui contrôle la décomposition du silane est donné par

$$SiH_4(g) \rightarrow SiH_2(g) + H_2 \quad (3)$$

La vitesse de la réaction (3), est donnée par l'équation d'Arrhenius:

$$\frac{d[SiH_4]}{dt} = [SiH_4].5 \times 10^{12} \exp(\frac{-218kj/mol}{RT}) \quad (4)$$

Il est à remarquer que ce que nous traitons ici concerne la décomposition thermique du silane et non pas sa décomposition par combustion. En effet, la combustion est réalisée à condition de mettre le carburant (silane) avec l'oxydant. Or dans le présent cas, il n'y a aucune condition de mélange avec l'oxygène, la principale condition de réaction est que l'énergie cédée au silane dépasse l'énergie d'activation (~220 kj/mol).

3.2 Aspect numérique

Les techniques de CFD (Computational Fluid Dynamic) sont devenues des outils très attractifs pour la prédiction des écoulements fluides dans divers domaine, et dans le cas qui nous concerne, les fluides réactifs. Les équations nécessaires pour prédire l'évolution d'un écoulement sont les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. D'une manière générale ces équations de transport s'écrivent sous la forme génératrice : $\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla.(\rho V\phi) = \nabla.(\Gamma\nabla\phi) + S_\phi$, où ϕ est la variable, et Γ, le coefficient de diffusion correspondant. S, et le terme source. Un code industriel de mécanique des fluides numérique CFX-5 a été utilisé pour le développement spécifique à notre problème. Il est basé sur la méthode des volumes de contrôles. La spécificité du code CFX-5 est le traitement des écoulements réactifs. Le modèle 3D développé, permet de résoudre les équations de conservation précédentes. Un calcul préliminaire permet de prendre comme hypothèse de départ que les particules n'ont pas d'effet sur l'écoulement étant donné leurs tailles fines et que les réactions chimiques sont infiniment plus rapides que la dynamique du gaz. Les débits des gaz (réactifs et vecteur) ont été considérés comme conditions aux limites. La pression de l'enceinte est maintenue constante pendant la synthèse. Pour le maillage, nous avons choisi un maillage non uniforme (Figure 2), raffiné au voisinage des endroits sensibles de forts gradients thermiques. Le présent modèle ainsi que le maillage ont été précédemment qualifiés [5].

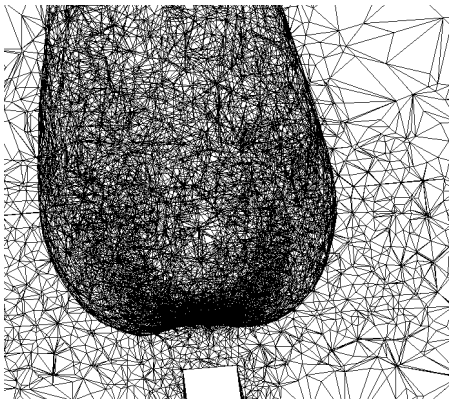

FIG. 2 – Maillage local raffiné près des forts gradients thermiques.

4 Résultats et discussion

Lors d'études précédentes [5], nous avons montré le rôle prédominant de la pression pour les phénomènes de transferts d'énergie et de masse : la pression agit d'une part sur la température maximale, d'autre part sur le gradient thermique. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux donnés par Marra [6]. Par ailleurs, le mélange des réactifs est plus efficace à basse pression. Cette première étude préliminaire

(réacteur à l'échelle du laboratoire) nous a permis d'avoir une étude globale des phénomènes de transport dans le réacteur de synthèse. Pour une installation industrielle, la présence de mode opératoire en écoulement turbulent n'est pas à écarter. Dans le domaine industriel, la plupart des réacteurs se trouvent dans un régime d'écoulement fortement turbulent, pour le présent réacteur, la source de turbulence est générée par l'impulsion initiale du jet des gaz réactifs. Un écoulement turbulent peut être caractérisé par le nombre de Reynolds $Re = \rho UD/\mu$, avec U la vitesse axiale moyenne à la sortie de la buse ; D le diamètre de la buse ; ρ et μ sont respectivement la densité et la viscosité du fluide. Expérimentalement [7], on observe deux comportements des jets relativement distincts, selon que $Re \leq 10^5$ ou $Re \geq 10^5$. Dans le premier cas, la transition d'un régime laminaire vers un régime turbulent se fait sur une distance de plusieurs diamètres, alors que dans le second cas, la transition se fait sur une courte distance (~D/4). La description de l'écoulement turbulent pour le présent réacteur se heurte à un problème majeur à savoir qu'il n'existe pas de mesures expérimentales pour la turbulence et l'écoulement. La plupart des études analytiques et numériques se focalisent sur l'étude du jet dans sa région auto-similaire [7] où l'écoulement est pleinement développé. Aussi dans le cas de jets ronds, des modèles avec différents degrés de complexité ont été utilisés. Pour les présentes simulations, nous avons utilisé le modèle k-ε basé sur le concept de l'isotropie de la turbulence. Il correspond à la résolution de deux équations de transport, l'une pour l'énergie cinétique de la turbulence k, et l'autre pour la dissipation de cette énergie ε [8]. En effet, Luppes [9] a montré que l'utilisation d'un modèle k-ε standard est suffisant pour l'investigation de jets circulaires libres et les modèles de flamme de combustion. Toutefois, pour ce rapprocher des profils expérimentaux, une étude paramétrique portant sur les constantes du modèle est nécessaire.

La figure 3 donne le profil de l'énergie cinétique turbulente le long de l'axe du jet pour différentes valeurs du débit du silane. Ces courbes présentent un comportement similaire en fonction de z/D (D étant le diamètre de la buse silane) que celle données par les mesures expérimentales de jets turbulents [9]. Il est intéressant de noter la présence d'un maximum d'énergie turbulente à une position indépendante du débit. Par ailleurs, il a été également observé que la présence du laser n'affecte pas la variation des grandeurs turbulentes le long du jet, seul leur intensité est modifiée. Ainsi, Sabra et al. [10] ont montré que dans le cas des jets turbulents, le régime établi est atteint à une distance de la buse de z/D=50, ceci, quel que soit le profil initial de vitesse. Aussi, la formation des poudres se situe dans une zone comprise entre z/D =1 et 5. De ce fait, les processus de croissances pour le réacteur considéré se situent dans un régime d'écoulement laminaire.

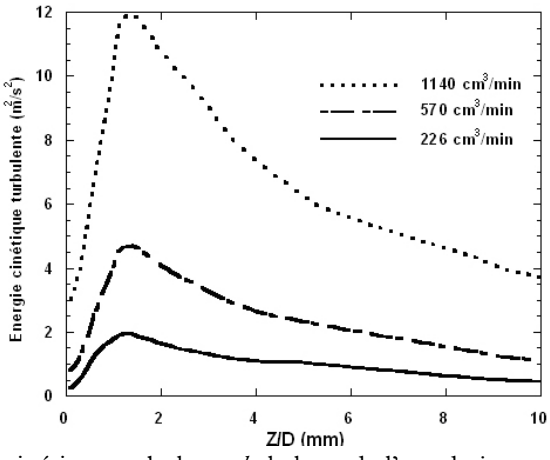

FIG. 3 – Profil de l'énergie cinétique turbulente k, le long de l'axe du jet pour différents débits de silane.

Travailler à haut débit de gaz réactif, pose un autre problème pour ce qui est de la collecte des poudres. En effet si on observe la figure 4, on remarque un écoulement complètement perturbé avec présence de zones de recirculations au voisinage de la sortie des poudres (vers le collecteur). Nous avons noté que ce type d'écoulement est dû aux gaz issus des fenêtres (fenêtre de visualisation et conduit du faisceau laser).

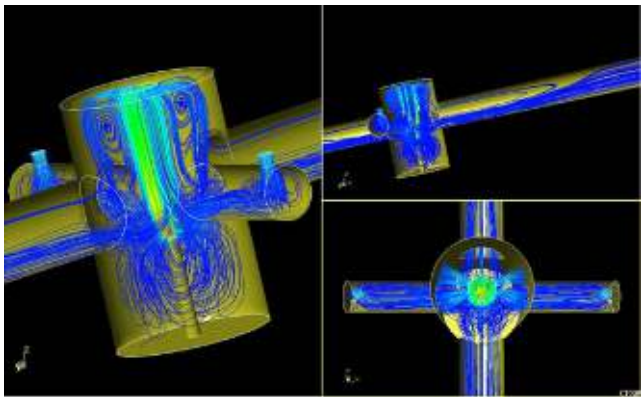

FIG. 4 – Ligne de courant dans le réacteur 3D et vue de haut. P=0,2 atm ; SiH_4=38 cm^3/min ; Ar (cheminé)=1000 cm^3/min ; Ar (fenêtres)=400 cm^3/min.

Pour pallier ce problème, nous avons augmenté la taille de la buse du gaz cheminé (donc diminué sa vitesse à débit constant). Ainsi on conserve la quantité d'argon injectée dans le réacteur mais avec une vitesse de gaz confluent plus basse. Aussi, nous avons augmenté le diamètre de sortie du réacteur pour drainer le maximum de poudres. En effet, les résultats de simulations numériques, ont montré que doubler le diamètre de la sortie du réacteur permettait d'atténuer la formation de vortex en sortie. La figure 5 montre les lignes de courant dans le réacteur pour un débit de silane sept fois plus grand que celui donné par la figure 4. Nous remarquons la disparition des structures tourbillonnaires à la sortie. Le calcul montre que ces structures persistent à haute température quelque soit la géométrie de la buse. En effet, les forces de flottabilité et la différence de densité entre les gaz (le gaz vecteur se trouve dans la zone plus chaude que les gaz fenêtre), est plus important à haute pression.

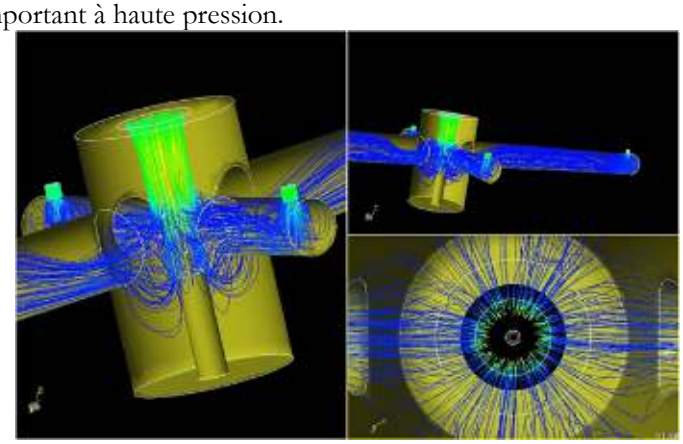

FIG. 5 – Ligne de courant pour un réacteur avec une buse argon de 16 mm. Conditions opératoire : P=0,2 atm, SiH_4= 226 cm^3/min ; Ar (cheminé) =1000 cm^3/min, Ar (fenêtres) = 2000 cm^3/min.

Il apparaît donc que la dynamique des gaz à l'intérieur du réacteur est bien régie par l'interaction des gaz fenêtres et du gaz vecteur, et que cette interaction est d'autant plus importante à haute pression. Ces observations sont en bon accord avec les résultats précédents où nous avons montré que le mélange des gaz est plus efficace à basse pression, diminuant ainsi les forces de friction. Il est important de noter que les lignes de courant présentées dans la figure 5 (vue de haut), montrent dans la zone du jet central que la trajectoire des poudres n'est pas perturbée par les autres gaz, ce qui est très important pour la stabilité du procédé.

Le fonctionnement durable du procédé d'une manière fiable nécessite une stabilité de la flamme et des écoulements favorables à la formation et à la collecte. Par ailleurs, pour obtenir des quantités importantes de poudres, il va falloir augmenter considérablement la quantité de gaz réactif. L'augmentation du débit (ici la buse d'injection est fixée à 2 mm) est illustrée sur la figure 6. La température le long de l'axe du jet ainsi que la fraction massique du silane sont reportées pour deux valeurs du débit de gaz : 226 cm^3/min et 1140 cm^3/min. Nous remarquons une diminution de la température le long de l'axe du jet avec le débit. Ceci peut être expliqué par deux phénomènes couplés : l'intensification de la vitesse, a pour effet de diminuer le temps de séjour des réactifs à l'intérieur du laser. Ainsi, la quantité de silane qui va réagir sera elle aussi diminuée (figure 6). Ces deux phénomènes combinés impliquent une diminution du gradient thermique à l'entrée de la zone laser (z=3 mm sur la figure 6), ce qui n'est pas sans conséquences sur les caractéristiques des

poudres, telles que leur surface spécifique ou leur cristallinité. Une solution consiste à augmenter la taille de la buse d'injection des réactifs.

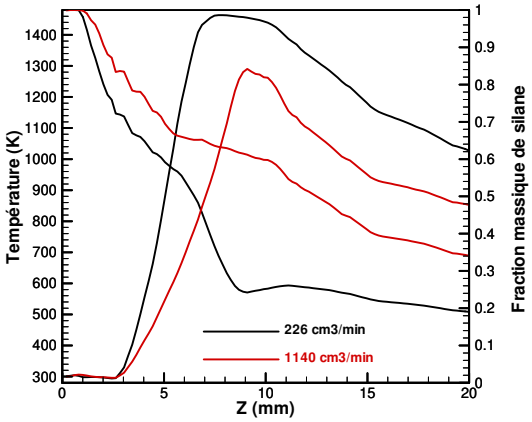

FIG. 6 – Température et fraction massique de silane le long de l'axe du jet pour deux débits de gaz réactif.

5 Conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis d'avoir une idée globale sur l'écoulement dans le réacteur et les effets réels de l'interaction mutuelle des différents gaz (fenêtres d'observation et cheminé), ceci n'étant pas accessible expérimentalement. Aussi, pour augmenter le rendement du procédé, nous avons dû redimensionner les buses d'injections des gaz. Par ailleurs, nous avons considéré le réacteur dans un régime turbulent à haut débit, ceci étant indispensable pour toute extension du procédé à une configuration à l'échelle industrielle. Toutefois, pour limiter les effets de circulation et éviter la présence de certains vortex, qui peuvent perturber d'une part, la formation des poudres, nous avons d'une part dû redimensionner l'enceinte de réaction. D'autre part, nous avons augmenté la taille de la buse d'injection du gaz vecteur et de la sortie. En réalité ce dernier paramètre est lié au système de pompage des gaz et des poudres à la sortie du réacteur. Dans le présent modèle, ce système n'est pas pris en considération, mais les résultats indiquent l'importance de ce paramètre. Enfin, l'ensemble des résultats précédents indique que dans la zone de formation des poudres, l'écoulement reste laminaire.

References

[1]Cannon W. R., Danforth S., Haggert J. S., and Marra R. A. Sinterible Ceramic Powders From Laser-Driven Reactions : II, Powder Characteristics and Process Variables, Journal of the American Ceramics Society. 65 (1982): p. 330.
[2]Marra R. A. 1983, PhD, MIT, Cambridge.
[3]Akmandor. I. S. 1985, PhD, MIT, Cambridge.
[4]Michel E. Coltrin, Robert J. Miller, and James A. MIlerr. A Matematical Model of The Coupled Fluid Mechanics and Chemical Kinetics in a Chemical Vapor Deposition Reactor, J. Electrochem Sos. 131 (1984): p. 425-434.
[5]Amara. M, El Ganaoui. M, and Hourlier. D. A preliminary study on the nanopowders synthesis: the role of fluid flow inside the reactor, Mécanique & Industries. In press 2005.
[6]Marra, R.A. 1983, PhD, Department of Materials Science and Engineering, MIT: Cambridge.
[7]Bailly, C. and G. Comte-Bellot, *Turbulence*. CNRS ed. 2003.
[8]Vieser, W., T. Esch, and F. Menter. 2002, ANSYS CFX.
[9]Luppes, R., *The numerical simulation of turbulent jets and diffusion flames*. 2000: Eindhoven University Press, The Netherlands.
[10]Habli, S., H. Mhiri, S. El Golli, G. Le Palec, and P. Bournot. Etude numérique des conditions d'émission sur un écoulement de type jet axisymétrique turbulent, Int. J. Therm. Sci. 40 (2001): p. 497-511.