



**HAL**  
open science

# Modélisation et optimisation du procédé de densification de composites carbone/carbone par caléfaction

Jean-François Lines

► **To cite this version:**

Jean-François Lines. Modélisation et optimisation du procédé de densification de composites carbone/carbone par caléfaction. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2003. Français. NNT: . tel-03617294

**HAL Id: tel-03617294**

**<https://hal.science/tel-03617294>**

Submitted on 23 Mar 2022

**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.

65

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **Jean-François LINES**  
**Ingénieur ENSAM**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **Mécanique**

\*\*\*\*\*

MODELISATION ET OPTIMISATION DU PROCEDE DE DENSIFICATION DE  
COMPOSITES CARBONE/CARBONE PAR CALEFACTION

\*\*\*\*\*

Soutenu le : 11 décembre 2003

Après avis de :

<b>MM.</b>	FLAMANT Giles, Directeur de recherche, IMP PONS Michel, Directeur de recherche, LTPCM	<b>Rapporteurs</b>
------------	--	--------------------

Devant la commission d'examen formée de :

<b>MM.</b>	VIGNOLES Gérard, Professeur d'Université, LCTS FLAMANT Giles, Directeur de recherche, IMP PONS Michel, Directeur de recherche, LTPCM CAUSSAT Brigitte, Maître de conférence, ENSIACET GOYHENECHÉ Jean-Marc, Ingénieur, CEA PUIGGALI Jean-Rodolphe, Professeur d'Université, LEPT	<b>Président Rapporteur Examineurs</b>
------------	---	--

## RESUME

Les matériaux composites carbone/carbone (C/C), constitués d'une architecture fibreuse en carbone et d'une matrice carbonée, font partie de cette classe de matériaux haute performance, avec d'intéressantes propriétés thermiques, mécaniques et tribologiques dans une large gamme de température (de -150 °C à 4000 °C), alliées à une faible densité. Le procédé de densification par caléfaction est une variante du procédé d'Infiltration Chimique à partir de la Phase Vapeur qui permet d'élaborer ces matériaux à partir d'une préforme fibreuse baignant dans un précurseur en ébullition, ce qui lui confère une vitesse de densification plus élevée que les autres variantes. En revanche, les puissances mises en jeu sont actuellement trop élevées pour exploiter industriellement ce procédé ; aussi une optimisation globale est-elle nécessaire. Dans cette perspective, une analyse et une modélisation à différentes échelles et une intégration de modèles sont présentées ici.

Dans un premier temps, l'analyse phénoménologique et l'étude des couplages entre les différents phénomènes physiques et chimiques ont permis de proposer une modélisation basée sur l'assemblage de quatre sous-modèles.

La chaîne de calcul est validée vis-à-vis de résultats expérimentaux de laboratoire. Ensuite, une étude de sensibilité permet d'identifier les éléments cruciaux du procédé. L'étude du front de densification souligne la nécessité de la maîtrise de la température du front et met en évidence l'importance du gradient thermique sur la qualité du matériau obtenu, ainsi que sur les temps et puissances de densification. Des solutions d'optimisation sont alors proposées.

## ABSTRACT

Carbon/carbon (C/C) composite materials are made of a fibrous architecture and a carbon-based matrix ; they are high-performance materials due to their excellent thermal, mechanical, and tribological properties in a large temperature range (-150°C up to 4000°C), combined to a low density. The film-boiling densification process is a variant of the Chemical Vapor Infiltration process that allows the fabrication of such materials from a fibrous preform merged in a boiling precursor ; its densification rate is much higher than in other variants. On the other hand, the high power needed to perform the process hampers its industrial potential ; so a global optimization is required. In this aim, a multi-scale process analysis and an integrated numerical modeling are presented here.

First, a phenomenological analysis and a study of the various couplings between physical and chemical phenomena have led to a modeling strategy based on the assembly of four subsets. The numerical solver suite is then validated with respect to laboratory experimental data. Then, a sensitivity study allows to identify the key points of the process. The study of the densification front underscores the need to control the front temperature and evidences the importance of the thermal gradient on the material quality, as well as on processing time and consumed energy. Optimization guidelines are then proposed.

# SOMMAIRE

<b>GLOSSAIRE .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>8</b>
<b><u>I. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES C/C PAR CALEFACTION : PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE ET STRATEGIE SCIENTIFIQUE .....</u></b>	<b>11</b>
<b><u>I.1. Présentation des matériaux composites C/C et de leur élaboration .....</u></b>	<b>11</b>
<u>I.1.1. Structure des matériaux composites C/C .....</u>	<u>12</u>
<u><i>I.1.1.1. Le renfort.....</i></u>	<u>12</u>
<u><i>I.1.1.2. La matrice .....</i></u>	<u>15</u>
<u>I.1.2. Propriétés et applications des matériaux composites C/C .....</u>	<u>19</u>
<u>I.1.3. Procédés d'élaboration des matériaux composites C/C.....</u>	<u>20</u>
<b><u>I.2. Présentation du procédé de densification par caléfaction.....</u></b>	<b>25</b>
<u>I.2.1. Quelques éléments historiques .....</u>	<u>25</u>
<u>I.2.2. Description du procédé de densification par caléfaction .....</u>	<u>26</u>
<u>I.2.3. Rappels sur les études antérieures sur le procédé de densification rapide .....</u>	<u>29</u>
<u><i>I.2.3.1. Influence des paramètres opératoires .....</i></u>	<u>29</u>
<u><i>I.2.3.2. Détermination de la cinétique et des mécanismes réactionnels .....</i></u>	<u>31</u>
<u><i>I.2.3.3. Analyse des matériaux produits.....</i></u>	<u>32</u>
<u>I.2.4. Bibliographie sur la modélisation du procédé de densification par caléfaction .....</u>	<u>33</u>
<u><i>I.2.4.1. Analogie avec les fronts de flamme .....</i></u>	<u>33</u>
<u><i>I.2.4.2. Analyse phénoménologique.....</i></u>	<u>33</u>
<u><i>I.2.4.3. Premier modèle 1D du procédé de densification par caléfaction.....</i></u>	<u>34</u>
<u>I.2.5. Conclusion et objectifs industriels .....</u>	<u>34</u>
<b><u>I.3. Etude bibliographique sur la modélisation des procédés de type CVI ....</u></b>	<b>35</b>
<u>I.3.1. Introduction.....</u>	<u>35</u>
<u>I.3.2. Modélisation du dépôt : échelle nanométrique.....</u>	<u>36</u>
<u>I.3.3. Modélisation à l'échelle du pore .....</u>	<u>37</u>
<u>I.3.4. Modélisation à l'échelle d'un ensemble de fibres : échelle mésoscopique.....</u>	<u>39</u>
<u>I.3.5. Modélisation à l'échelle de la préforme .....</u>	<u>40</u>
<u>I.3.6. Modélisation à l'échelle du procédé .....</u>	<u>41</u>
<u>I.3.7. Conclusion.....</u>	<u>41</u>
<b><u>I.4. Objectifs et définition de la stratégie de modélisation .....</u></b>	<b>42</b>

<b><u>I.5. Conclusion</u></b> .....	<b>43</b>
<b><u>II. MODELISATION</u></b> .....	<b>44</b>
<b><u>II.1. Stratégie de modélisation</u></b> .....	<b>44</b>
<u>II.1.1. Analyse phénoménologique</u> .....	44
<u>II.1.2. Regroupement en sous-modèles et couplages</u> .....	47
<b><u>II.2. Apport énergétique</u></b> .....	<b>49</b>
<u>II.2.1. Chauffage par induction</u> .....	50
<u>II.2.1.1. Modélisation du chauffage par induction</u> .....	50
<u>II.2.1.2. Validation numérique du modèle de chauffage inductif</u> .....	52
<u>II.2.2. Chauffage purement résistif</u> .....	54
<b><u>II.3. Transfert de chaleur</u></b> .....	<b>55</b>
<b><u>II.4. Ebullition</u></b> .....	<b>57</b>
<b><u>II.5. Diffusion et réaction</u></b> .....	<b>63</b>
<u>II.5.1. Bilan réactionnel</u> .....	63
<u>II.5.2. Equations de conservation des espèces dans le milieu poreux</u> .....	65
<u>II.5.2.1. Forme générale des équations de conservations des espèces</u> .....	65
<u>II.5.2.2. Détermination du taux massique de production de l'espèce <math>i</math></u> .....	66
<u>II.5.3. Expression des flux</u> .....	67
<u>II.5.3.1. Calcul du flux convectif (flux visqueux)</u> .....	68
<u>II.5.3.2. Calcul des flux diffusifs</u> .....	69
<u>II.5.4. Bilan : équations de diffusion-réaction implémentées</u> .....	71
<b><u>II.6. Intégration des modèles</u></b> .....	<b>72</b>
<b><u>II.7. Conclusion</u></b> .....	<b>74</b>

**III. ANALYSE DE LA CHAÎNE DE CALCUL : ÉTUDE DE SENSIBILITÉ ET VALIDATION EXPERIMENTALE** .....

<b><u>III.1. Etude de sensibilité</u></b> .....	<b>75</b>
<u>III.1.1. Influence de la conductivité thermique</u> .....	76
<u>III.1.2. Influence de la surface spécifique</u> .....	76
<u>III.1.3. Influence des termes de transport d'espèce</u> .....	78
<u>III.1.3.1. Influence des différents termes de transport</u> .....	78
<u>III.1.3.2. Influence du coefficient de diffusion binaire</u> .....	79

<b><u>III.2. Validation expérimentale sur le dispositif CRPP</u></b> .....	<b>80</b>
<u>III.2.1. Présentation du dispositif expérimental et de la campagne de mesures</u> .....	81
<u>III.2.1.1. Influence des thermocouples sur les profils thermiques</u> .....	83
<u>III.2.1.2. Influence de l'isolation électrique du résistor sur la répartition de la puissance</u> .....	84
<u>III.2.2. Résultats expérimentaux</u> .....	84
<u>III.2.2.1. Analyse des profils thermiques</u> .....	84
<u>III.2.2.2. Analyse des profils de densification</u> .....	85
<u>III.2.3. Confrontation des résultats expérimentaux et numériques</u> .....	90
<u>III.2.3.1. Comparaison des profils numériques et expérimentaux de température</u> .....	90
<u>III.2.3.2. Comparaison des profils numériques et expérimentaux de densité</u> ....	94
<u>III.2.4. Influence du substrat</u> .....	94
<b><u>III.3. Conclusion</u></b> .....	<b>95</b>
<b><u>IV. ETUDE GLOBALE ET OPTIMISATION DU PROCEDE</u></b> .....	<b>96</b>
<b><u>IV.1. Analyse du front de densification</u></b> .....	<b>96</b>
<u>IV.1.1. Définition des paramètres du front</u> .....	97
<u>IV.1.1.1. Définition du front de densification</u> .....	97
<u>IV.1.1.2. Définition de la position du front de densification</u> .....	98
<u>IV.1.2. Visualisation du front de densification pour des configurations axisymétriques</u>	100
<u>IV.1.3. Analyse monodimensionnelle du front de densification</u> .....	102
<u>IV.1.4. Conclusion sur le front de densification</u> .....	107
<b><u>IV.2. Etude des performances du procédé</u></b> .....	<b>108</b>
<b><u>IV.3. Optimisation du gradient de température</u></b> .....	<b>112</b>
<b><u>IV.4. Optimisation du système de chauffage par induction</u></b> .....	<b>117</b>
<b><u>IV.5. Conclusion</u></b> .....	<b>119</b>
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> .....	<b>120</b>
<b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....	<b>121</b>
<b><u>ANNEXES</u></b> .....	<b>130</b>



# GLOSSAIRE

## Symboles latins

<b>A</b>	(Wb.m <sup>-1</sup> )	potentiel vecteur
<b>A<sub>i</sub></b>	(Wb.m <sup>-1</sup> )	partie imaginaire du potentiel vecteur
<b>A<sub>r</sub></b>	(Wb.m <sup>-1</sup> )	partie réelle du potentiel vecteur
<b>B</b>	(Wb.m <sup>-2</sup> )	induction magnétique
<b>C<sub>i</sub></b>	(mol.m <sup>3</sup> )	concentration de l'espèce <i>i</i>
<b>d<sub>p</sub></b>	(m)	diamètre moyen des pores
<b>D</b>	(C.m <sup>-2</sup> )	induction électrique
<b>D<sub>eff</sub></b>	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	coefficient de diffusion effectif
<b>D<sub>ij</sub></b>	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	coefficient de diffusion binaire entre les espèces <i>i</i> et <i>j</i>
<b>D<sub>i</sub><sup>K</sup></b>	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	coefficient de diffusion de Knudsen de <i>i</i>
<b>E</b>	(V.m <sup>-1</sup> )	champ électrique
<b>g</b>	(m.s <sup>-2</sup> )	vecteur pesanteur
<b>H</b>	(A.m <sup>-1</sup> )	champ magnétique
<b>I</b>	(A)	intensité du courant
<b>j<sub>i</sub><sup>t</sup></b>	(kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	flux massique total de l'espèce <i>i</i>
<b>J<sub>i</sub></b>	(mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	flux molaire de l'espèce <i>i</i>
<b>J<sup>e</sup></b>	(A.m <sup>-2</sup> )	vecteur densité de courant électrique
<b>J<sub>sθ</sub></b>	(A.m <sup>-2</sup> )	densité de courant orthoradiale
<b>J<sub>s</sub></b>	(A.m <sup>-2</sup> )	densité de courant dans l'inducteur
<b>J(s)</b>	(-)	fonction de Leverett
<b>c</b>	(J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	capacité thermique
<b>k</b>	(m <sup>-2</sup> )	perméabilité
<b>k<sub>r</sub></b>	(-)	perméabilité relative
<b>k<sub>hétérogène</sub></b>		constante cinétique des réactions hétérogènes
<b>k<sub>homogène</sub></b>		constante cinétique des réactions homogènes
<b>k<sub>g</sub></b>		constante cinétique globale
<b>L</b>	(m)	longueur caractéristique
<b>m</b>	(kg)	masse
<b>M<sub>i</sub></b>	(kg.mol <sup>-1</sup> )	masse molaire de l'espèce <i>i</i>
<b>n</b>	(-)	vecteur normal
<b>p</b>	(Pa)	pression



$p_c$	(Pa)	pression capillaire
$p_i$	(Pa)	pression partielle de l'espèce gazeuse $i$
$p_{sat}$	(Pa)	pression de saturation
$Q_{th}$	(W.m <sup>-3</sup> )	puissance volumique de chauffage
$r$	(m)	coordonnée radiale
$R_c$	(mol. m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	taux de consommation en cyclohexane
$\mathfrak{R}$		constante des gaz parfaits
$s$	(-)	saturation en liquide
$S_i$	(mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	taux de production de l'espèce $i$
$t$	(s)	temps
$T$	(K)	température
$U$	(V)	différence de potentiel
$V$	(V)	potentiel électrique
$\mathbf{V}_i$	(m.s <sup>-1</sup> )	vitesse de la phase $i$
$x_i$	(-)	fraction molaire de l'espèce $i$

### Symboles grecs

$\alpha_i$	(-)	fraction volumique de $i$
$\alpha_{ij}$	(-)	coefficient de thermodiffusion de $i$ dans $j$
$\gamma$	(-)	constante de Meyer (rapport des capacités massique et volumique)
$\Delta h_v$	(J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	enthalpie de changement de phase
$\varepsilon$	(-)	porosité
$\varepsilon^e$	(-)	perméabilité électromagnétique
$\varepsilon^e_0$	(-)	perméabilité électromagnétique du vide
$\varepsilon^e_r$	(-)	perméabilité électromagnétique relative
$\Gamma$	(kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	taux de changement de phase
$\eta$		passabilité
$\eta_r$	(-)	passabilité relative
$\eta_K$	(-)	tortuosité pour le coefficient de diffusion de Knudsen
$\eta_b$	(-)	tortuosité pour le coefficient de diffusion binaire
$\phi$	(-)	module de Thiele
$\varphi$	(W.m <sup>-2</sup> )	flux de chaleur

$\lambda$	(W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	conductivité thermique
$\mu$	(Pa.s)	viscosité dynamique
$\mu^e_0$	(H.m <sup>-1</sup> )	permittivité électromagnétique du vide
$\mu^e_r$	(-)	permittivité électromagnétique relative
$\nu_i$	(-)	coefficient stoechiométrique
$\nu_{ij}^0$	(-)	ordre cinétique par rapport à l'espèce $j$ dans la $i$ -ème réaction
$\theta$	(-)	angle de contact
$\rho$	(kg.m <sup>-3</sup> )	masse volumique
$\rho^e$	(C.m <sup>-3</sup> )	densité volumique de charge électrique
$\sigma$	(N.m <sup>-1</sup> )	tension superficielle
$\sigma^e$	( $\Omega^{-1}$ )	conductivité électrique
$\sigma^v$	(m <sup>-1</sup> )	surface volumique ou surface spécifique
$\tau$	(s)	constante de temps
$\omega$	(rad.s <sup>-1</sup> )	pulsation
$\omega_i$	(-)	fraction massique de l'espèce $i$

### Indices et exposants

$l$	liquide
$v$	vapeur
*	propriété équivalente
s	suscepteur
p	préforme



## INTRODUCTION GENERALE

Le développement des industries aéronautiques et spatiales dans les années 1960 a soulevé le besoin de nouveaux matériaux toujours plus performants et toujours plus légers. Les matériaux composites carbone/carbone (C/C), constitués d'une architecture fibreuse en carbone et d'une matrice carbonée, font partie de cette classe de matériaux haute performance. Ils présentent en effet d'intéressantes propriétés thermiques, mécaniques et tribologiques dans une large gamme de température (de -150 °C à 4000 °C), alliées à une faible densité. Ceci en fait donc des matériaux bien exploités dans le domaine du freinage ainsi que pour la protection thermique de corps de rentrée ou pour les tuyères de fusée. Enfin, leur caractère biocompatible ouvre des perspectives intéressantes quant à leur utilisation pour la réalisation de prothèses.

Cependant, la pleine exploitation de ces matériaux est ralentie par leur prix élevé. Effectivement, les coûts de production des matériaux composites carbone/carbone sont encore très élevés à cause des temps d'élaboration très longs et des nombreuses opérations nécessaires durant la fabrication. Ils sont généralement élaborés à l'échelle industrielle par l'une des deux voies suivantes : (i) l'imprégnation liquide de la préforme par un brai suivie de la carbonisation de la matrice, ou (ii) par Infiltration Chimique en Phase Vapeur (ICPV ou Chemical Vapor Infiltration en anglais). Ces deux familles de procédés requièrent plusieurs semaines d'élaboration, ainsi que plusieurs cycles, demandant une main d'œuvre coûteuse.

Dans ce contexte, le procédé de densification par caléfaction, est une alternative aux procédés d'infiltration et d'imprégnation, puisqu'il permet d'obtenir des matériaux de qualité comparable avec des temps de densification de 10 à 50 fois plus courts. Ce procédé, également appelé Kalamazoo ou procédé de densification rapide, a été mis au point par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) en 1970 mais il n'est pas encore utilisé à l'échelle industrielle. En effet, les consommations énergétiques très élevées freinent son développement. L'objectif actuel est donc d'optimiser le procédé de densification par caléfaction. C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail de thèse présenté dans ce mémoire.

Le premier objectif de ce travail est de proposer une modélisation du procédé de densification par caléfaction. Le modèle doit traduire l'évolution de la densification d'une pièce à partir des paramètres opératoires. Il doit également être validé par rapport à des résultats expérimentaux. Le second objectif est d'utiliser ce modèle pour mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution de la densification et pour proposer des solutions d'optimisation du procédé.

Ainsi, la première partie de ce mémoire permet de définir la problématique industrielle et l'objectif de ce travail dans le contexte de l'élaboration des matériaux composites C/C. Après une brève description de ces matériaux composites, ainsi que de leurs propriétés et applications, les avantages et inconvénients des différents procédés d'élaboration sont présentés. Ceci a permis de dégager la problématique industrielle, qui est de réduire les temps de densification ainsi que la puissance consommée tout en garantissant la qualité du matériau final. Dans le cadre de l'optimisation du procédé, il est nécessaire de disposer d'un modèle : c'est le premier objectif que nous nous proposons d'atteindre ici. Les analogies entre les phénomènes rencontrés dans le procédé Kalamazoo et ceux des procédés d'Infiltration Chimique en Phase Vapeur nous ont alors amenés à une étude bibliographique sur la modélisation des procédés d'ICPV. L'analyse de l'échelle des dimensions caractéristiques des objets et des temps caractéristiques associés aux phénomènes présents dans le procédé de densification par caléfaction a finalement permis de définir la stratégie de modélisation et d'optimisation.

Le second chapitre est donc consacré à la modélisation du procédé. Dans un premier temps, l'analyse phénoménologique et l'étude des couplages entre les différents phénomènes physiques et chimiques ont permis de proposer une modélisation basée sur l'assemblage de quatre sous-modèles : (i) apport énergétique, (ii) thermique, (iii) ébullition et (iv) densification. Les équations ainsi que les conditions aux limites relatives à ces sous-modèles sont ensuite décrites. Enfin, la chaîne de calcul implémentée dans un code de calcul par éléments finis est présentée.

La chaîne de calcul est analysée dans le troisième chapitre. Il s'agit tout d'abord d'étudier la sensibilité du modèle à différentes lois de comportement utilisées en entrée de la chaîne, telles que les coefficients de diffusion, la conductivité thermique ou la surface spécifique. Ensuite les résultats issus de simulations numériques sont comparés aux résultats expérimentaux

obtenus sur un dispositif de densification de laboratoire. Cette confrontation a permis de valider le modèle proposé.

Enfin, dans le chapitre IV, le modèle sera utilisé pour mieux comprendre et optimiser le procédé de densification par caléfaction. Tout d'abord, l'étude du front de densification souligne la nécessité de la maîtrise du flux de chaleur et de la température du front. Ensuite, l'étude du bilan énergétique global du procédé et la définition de la puissance véritablement utile permettent de mettre en évidence l'importance du gradient thermique sur la qualité de la densification ainsi que sur les temps et puissances de densification. Des solutions d'optimisation sont alors proposées. Enfin, l'étude du système de chauffage par induction conduit à définir des configurations améliorant la puissance de chauffage.

## **I. ELABORATION DES MATERIAUX COMPOSITES C/C PAR CALEFACTION : PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE ET STRATEGIE SCIENTIFIQUE**

Ce chapitre est consacré à la présentation du cadre de ce travail de thèse. Dans un premier temps, les matériaux composites carbone/carbone sont présentés. L'étude de leurs caractéristiques et de leurs applications permet de dégager les enjeux économiques liés à leur développement. Dans cette même partie, les différents procédés d'élaboration permettant d'obtenir ces matériaux sont étudiés. L'analyse des avantages et des inconvénients de chacun d'eux a permis de mettre en évidence à la fois (i) l'intérêt du procédé de densification par caléfaction et (ii) les obstacles à son développement à l'échelle industrielle. Les objectifs industriels sont ensuite identifiés : (i) diminuer les coûts de production et (ii) garantir la qualité du matériau final. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le cadre de l'optimisation du procédé.

Une étude bibliographique sur le procédé de densification par caléfaction est proposée dans la seconde partie de ce chapitre. Après quelques rappels sur l'historique de ce procédé, son principe de fonctionnement est décrit. Un rappel des principaux résultats des études expérimentales antérieures est ensuite réalisé. De même, un point est fait sur les différentes approches de modélisation de ce procédé.

L'analyse du principe de fonctionnement du procédé de densification par caléfaction ayant révélé plusieurs similitudes avec les procédés d'Infiltration Chimique en Phase Vapeur (ICPV ou Chemical Vapor Infiltration CVI), une étude bibliographique sur la modélisation de cette famille de procédés est incontournable. Elle est présentée dans la troisième partie.

Enfin, grâce à cette étude bibliographique, et grâce à l'analyse de l'échelle des dimensions caractéristiques, une stratégie de modélisation est proposée dans la quatrième partie.

### **I.1. Présentation des matériaux composites C/C et de leur élaboration**

Un matériau composite est par définition [Chawla 1993], un matériau qui présente des phases chimiques ou physiques distinctes (les renforts) distribués au sein d'une phase continue

(la matrice). Ce qui le distingue d'un matériau hétérogène quelconque, c'est que la matrice et les renforts sont combinés pour conférer au matériau final des propriétés macroscopiques meilleures que celles de ses constituants pris séparément [Gay 1987]. Bien qu'utilisé depuis plusieurs siècles (par exemple, le torchis), ce n'est véritablement qu'à partir des années 1930 que ce concept a été énoncé et pleinement exploité [Bensaude 1998]. En effet, le développement industriel, et plus particulièrement celui des industries de l'espace et de l'aéronautique, a fait jaillir le besoin de matériaux assurant plusieurs fonctions à la fois (tenue mécanique, protection thermique, isolation électrique, résistance à des atmosphères chimiques agressives, ...), et qui aient une masse volumique minimale [Delmonte 1981]. La plupart des matériaux composites sont conçus pour une utilisation à des températures modérées, mais quelques-uns sont au contraire destinés aux applications à haute température : ce sont les composites **thermostructuraux**. Ce sont pour la plupart des assemblages de fibres carbone ou céramique et de matrice à haut point de fusion (métaux, céramiques, carbone). Les matériaux composites carbone/carbone font partie des premiers matériaux composites à matrice céramique développés pour des applications aéronautiques [Defactu 2001].

### 1.1.1. Structure des matériaux composites C/C

Les composites C/C sont constitués (i) d'une matrice en carbone et (ii) d'un renfort de fibres de carbone. La matrice céramique confère ainsi au C/C un caractère réfractaire, une bonne inertie chimique, une dureté élevée et une masse volumique assez faible alors que le renfort fibreux permet d'augmenter la ténacité et donc la tenue aux chocs thermiques et mécaniques. Ils sont élaborés par remplissage d'une structure poreuse (substrat en fibres de carbone, appelé « préforme ») par du carbone.

#### *1.1.1.1. Le renfort*

De nombreux types de renforts pour les composites C/C existent [Christin 2002], mais ils sont tous constitués à partir de la même unité de base : la fibre de carbone. Différentes sortes de fibres sont utilisées en fonction des applications visées. Elles se distinguent tout d'abord par leur origine. Elles peuvent être issues de fibres organiques textiles naturelles (cellulose), synthétiques (rayonne, PAN : polyacrylonitrile), de brais ou encore de fibres obtenues par croissance en phase vapeur. Les fibres sont également caractérisées par le traitement thermique qu'elles subissent. Enfin, elles peuvent être classées suivant leurs propriétés



mécaniques (module et ténacité) On distingue ainsi les fibres HR (Haute Résistance), IM (Module Intermédiaire) et HM (Haut Module). Quelques caractéristiques mécaniques des différents types de fibres sont rassemblées au Tableau I-1.

	HR		IM	HM	
	qualité standard	haute performance		qualité standard	haute performance
<b>Contrainte à rupture(MPa)</b>	3000 à 3500	4000 à 4500	4700 à 7200	1800 à 2500	2000 à 4200
<b>Module d'élasticité (GPa)</b>	220 à 240	235 à 250	275 à 300	350 à 500	350 à 500
<b>Allongement à rupture (%)</b>	1,2 à 1,5	1,6 à 1,8	1,4 à 1,6	0,5 à 0,7	0,3 à 0,5
<b>densité (-)</b>	1,75 à 1,8	1,75 à 1,8	1,7 à 1,8	1,8 à 1,95	1,8 à 1,95

**Tableau I-1 : Caractéristiques des fibres de carbone, d'après [Coquillat 2001].**

Un grand nombre de possibilités existe pour assembler ces fibres (Figure I-1). L'architecture la plus simple est le **feutre** : il s'agit d'un empilement aléatoire de fibres. Il est également possible de donner une direction préférentielle aux fibres d'un feutre par cardage : on parle alors de **nappe**. Les fibres longues (ou **filaments**) peuvent aussi être rassemblées par paquets (de 10 à 100 fibres) pour constituer des  **fils**. Les fils sont ensuite tissés pour former des architectures soit bidimensionnelles (**tissus**) soit tridimensionnelles pour des pièces d'épaisseur importante. Enfin, une dernière technique permet de construire des préformes après empilement de structures 2D : il s'agit de l'aiguilletage. Cette technique consiste à faire traverser les couches par des aiguilles munies de crochets qui entraînent une partie des fibres des voiles perpendiculairement à la direction d'empilement des couches. Ceci empêche le glissement relatif des couches et assure ainsi le maintien de la préforme. Cette méthode est couramment utilisée lorsqu'une des trois directions est moins sollicitée mécaniquement [Defactu 2001, Christin 2002]. En effet, il est important de noter que l'architecture fibreuse joue un rôle important sur les propriétés mécaniques d'un matériau composite [Yang 1991], aussi est-elle définie avec soin en fonction des sollicitations mécaniques de la pièce.

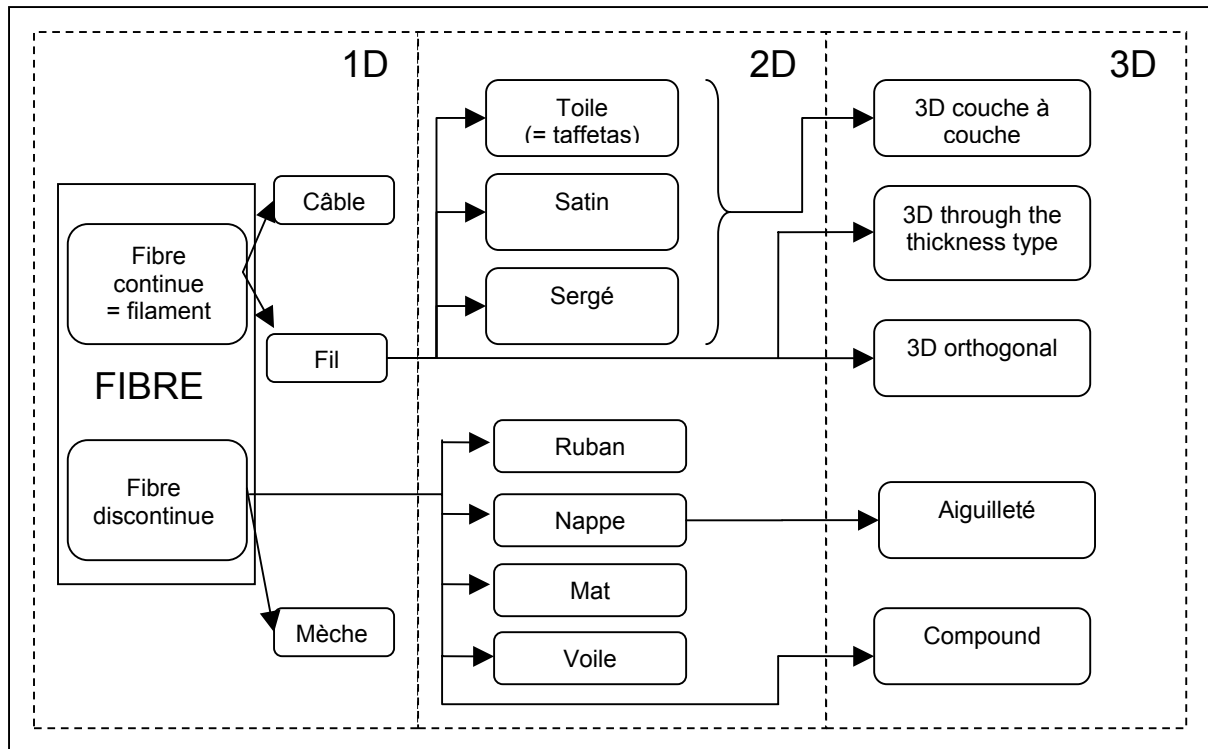


Figure I-1 : Classification des architectures fibreuses

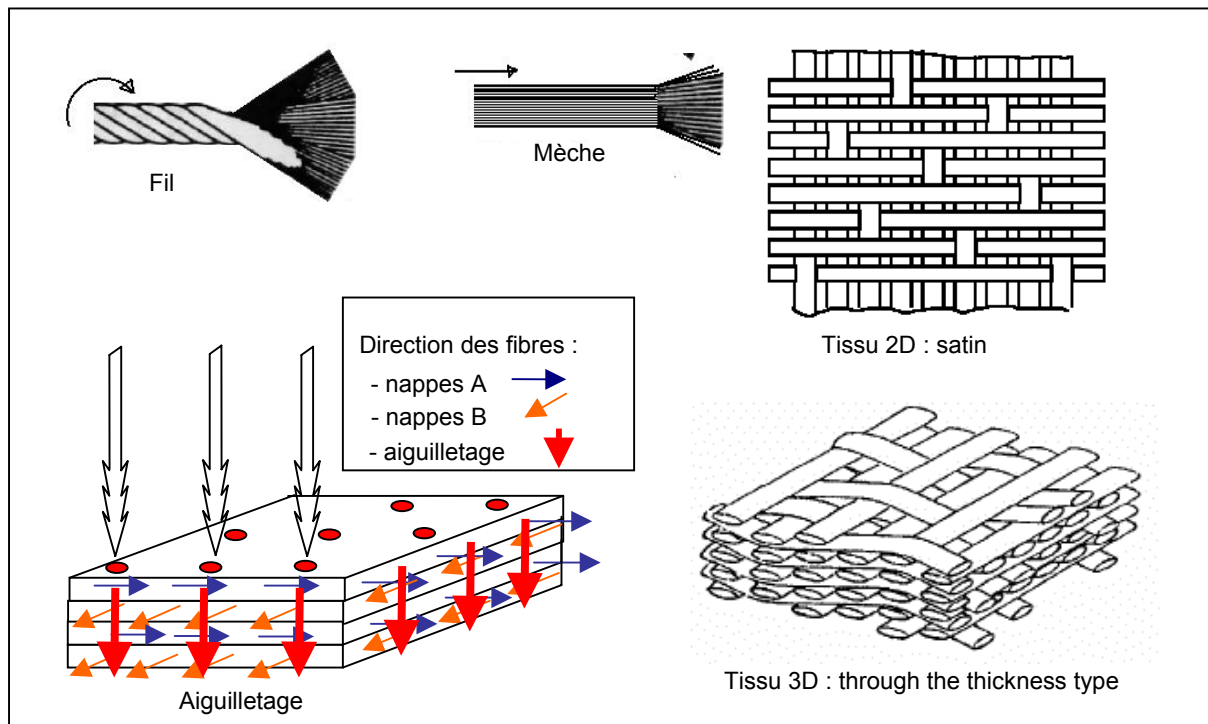
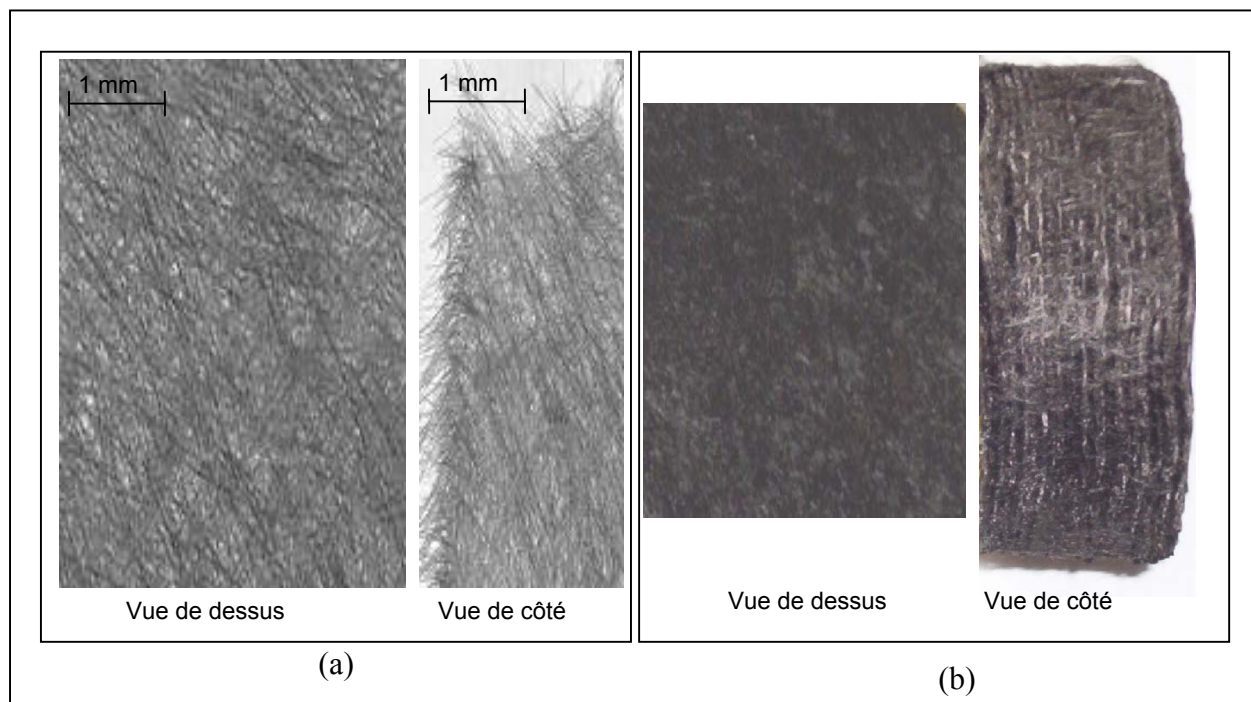


Figure I-2 : Exemples d'architectures fibreuses

Dans notre étude, deux types de préformes aux propriétés différentes ont été étudiés : (i) le RVC 2000, qui est un feutre composé de fibres ex-rayonne (Figure I-3-a) et (ii) le Novoltex 0° / 60° / -60°, qui est composé d'un aiguilletage de nappes orientées successivement à 0°, 60° et 120° ; les nappes du Novoltex sont constituées de fibres ex-PAN (Figure I-3-b). Les propriétés structurales de ces deux préformes sont rassemblées, en annexe 1, au tableau A1. Les principales différences entre ces deux substrats sont : (i) la porosité initiale (94 % pour le feutre contre 75 % pour le Novoltex) et (ii) l'arrangement des fibres : le feutre est constitué d'un empilement aléatoire et homogène de fibres, ce qui conduit à une porosité unimodale, alors que le Novoltex présente une porosité à caractère multi-modal (les porosités entre les fibres d'une même couche, entre deux couches et au sein d'un aiguilletage sont différentes).



**Figure I-3 : Photographies de deux types de préformes : a) RVC 2000, et b) Novoltex 0 / 60 / -60**

#### *1.1.1.2. La matrice*

La matrice représente, dans la plupart des cas, 70 à 95 % du volume du matériau final, aussi est-t-il aisé d'imaginer que de nombreuses propriétés du matériau composite vont dépendre d'elle et qu'un soin particulier doit être apporté à son élaboration.

L'objectif n'est pas ici de présenter une liste exhaustive de toutes les matrices carbone existantes ni de leurs mécanismes de formation. Il s'agit plus modestement de présenter quelques notions auxquelles il sera fait allusion dans la suite de ce mémoire. En effet, la classification des différents types de carbone et la connaissance de leur mécanismes de formations sont des sujets complexes qui font encore aujourd'hui l'objet de recherches [Bourrat 2001]. Toutefois, l'état actuel des connaissances et des techniques de caractérisation permet de définir trois grandes familles parmi les matrices en carbone : (i) le graphite, qui est la structure cristalline du carbone la plus stable thermodynamiquement à température et pression ambiantes, (ii) le carbone « mosaïque », issu de la carbonisation en phase plastique et (iii) les pyrocarbones, qui sont issus de la carbonisation hétérogène en phase gazeuse.

- le graphite : c'est une structure cristalline composée d'un empilement ordonné de feuillets graphitiques (ou graphènes) ; sa densité est de 2,267 [Loll 1976]. Une telle structure lui confère donc des propriétés électriques, thermiques et mécaniques fortement anisotropes. C'est ce type de structure que l'on souhaite atteindre (ou du moins se rapprocher) lorsqu'on élabore des composites C/C. En effet, les autres formes de matrice carbonées présentées ci-dessous se distinguent principalement du graphite par un degré d'organisation moins élevé ; elles sont ainsi qualifiées de paracrystallines [Delhaès 1985] ou turbostratiques. Grâce à des traitements adaptés, il est possible de transformer un matériau carboné turbostratique en un matériau ordonné avec une structure proche de celle du graphite, cette transformation s'appelle la graphitisation. Les réarrangements structuraux et texturaux mis en jeu nécessitent un apport d'énergie, en général fourni par un traitement à Très Haute Température ( $1200\text{ °C} \leq \text{THT} \leq 3000\text{ °C}$ ) (Figure I-4). Outre la température, le temps nécessaire à l'arrangement progressif des atomes, constitue un facteur important du degré de graphitisation du matériau.

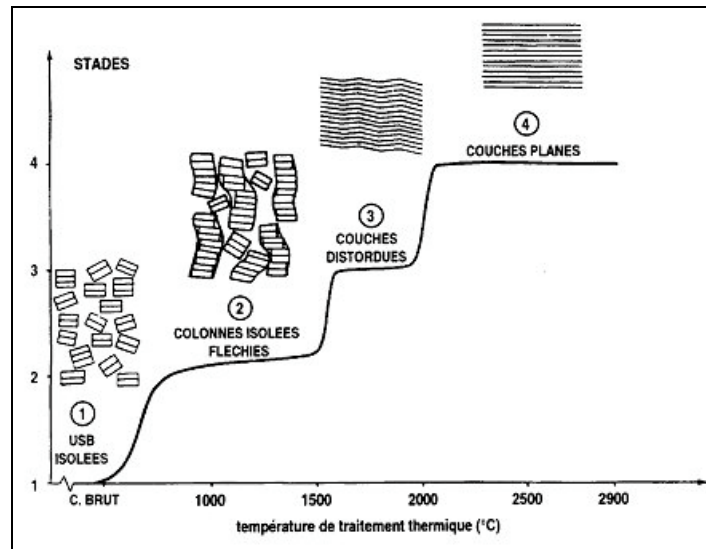


Figure I-4 : les différentes étapes du processus de graphitisation, [Oberlin 1984]

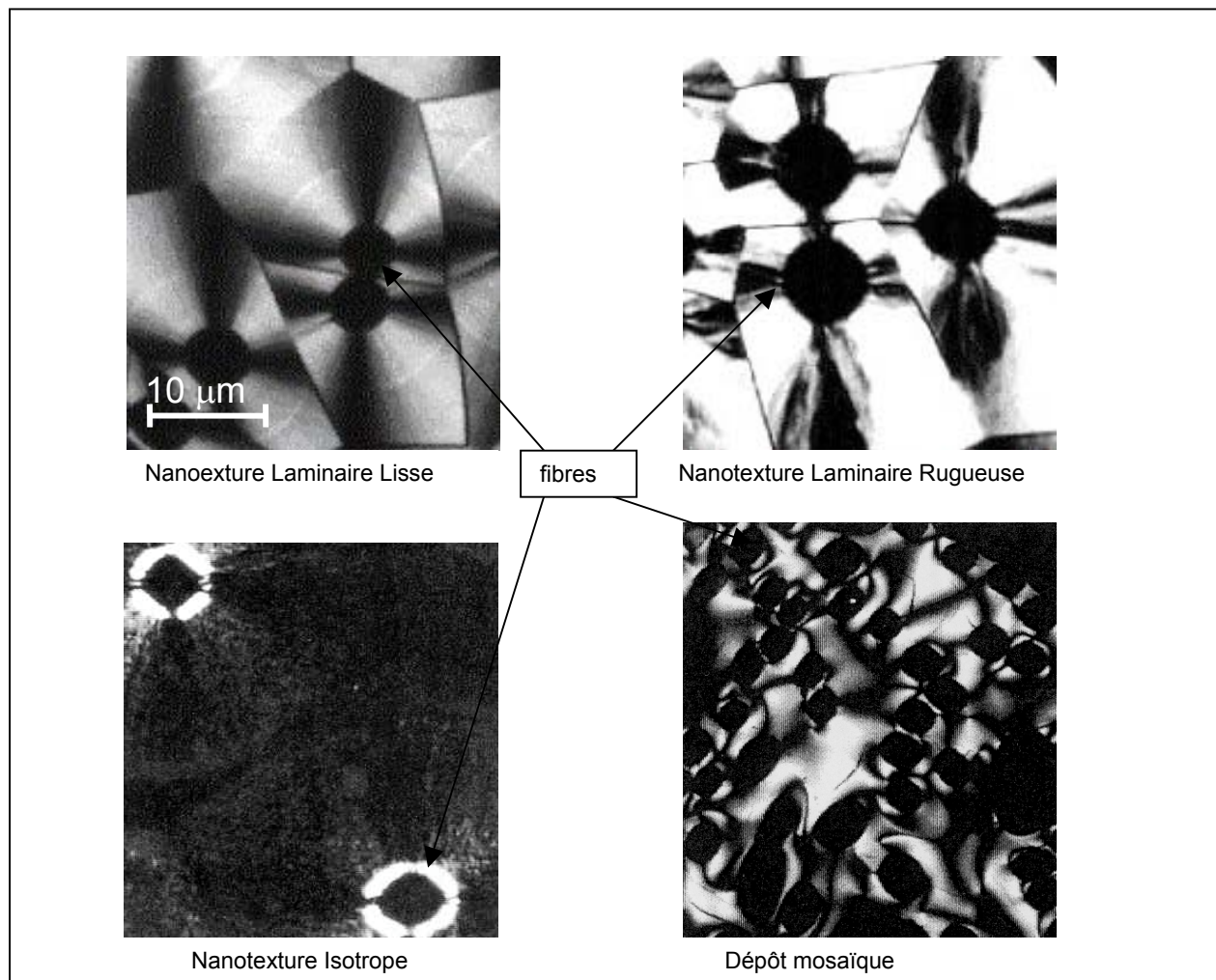
- les carbones « mosaïques » : On les rencontre principalement après carbonisation des précurseurs dans les procédés d'imprégnation en phase liquide, mais également dans les matériaux élaborés par le procédé de densification par caléfaction sous certaines conditions [Beaugrand 2000]. La présence de carbone mosaïque est alors un indicateur d'un dépôt à partir de la phase liquide. Les « mosaïques » sont peu graphitisables et présentent des propriétés thermomécaniques très inférieures à celles des pyrocarbones. Pour ces deux raisons, ils sont moins employés que les pyrocarbones.

- les pyrocarbones : par définition, le pyrocarbone est le dépôt qui se forme par déshydrogénation d'un hydrocarbure gazeux au contact d'un substrat chaud (900 °C à 1300 °C). Il est tout d'abord important de noter qu'il est plus rigoureux de parler DES pyrocarbones que DU pyrocarbone, tant il en existe de formes nanotexturales aux propriétés différentes. Les différentes natures de pyrocarbone sont intimement liées aux conditions d'élaboration [Oberlin 2001]. La classification actuelle des pyrocarbones repose sur la caractérisation de leur nanotexture par Microscopie Optique en Lumière Polarisée (MOLP) sur des dépôts effectués sur fibre [Lieberman 1974, Lieberman 1975]. Cette dernière fait apparaître des structures en formes de croix de Malte plus ou moins nettes et régulières. Trois types de structures sont ainsi différenciés suivant l'aspect des croix de Malte et suivant la mesure de l'angle d'extinction (Figure I-5) : (i) les Laminaires Lisses, (ii) les Isotropes et

(iii) les Laminaires Rugueux. Quelques propriétés de ces pyrocarbones sont présentées dans le Tableau I-2:

	Isotrope	Laminaire Lisse	Laminaire Rugueux
<b>densité</b>	1,65	1,7 - 1,9	2,0 - 2,1
<b>anisotropie optique</b>	nulle	faible	forte
<b>apparence au MOLP</b>	pas de croix de Malte	croix de Malte larges, bien définies et peu contrastées	croix de Malte contrastées et irrégulières
<b>angle d'extinction</b>	0° à 4°	13° à 17°	18° à 24°
<b>graphitabilité</b>	nulle	mauvaise	bonne

**Tableau I-2 : Propriétés de quelques types nanotexturaux des pyrocarbones, d'après [Delhaès 2002]**



**Figure I-5 : Exemples de clichés MOLP des différents types de pyrocarbones (clichés [Coquillat 2001]et [Beaugrand 2000])**

On peut constater que les pyrocarbones LR se rapprochent le plus du graphite tant par leur densité que par leurs propriétés. Ce sont en effet des structures très organisées et assez fortement anisotropes. Il est également intéressant de noter que la graphitabilité est en général liée à l'angle d'extinction [Delhaès 2002].

Il est important de retenir que dans le cadre de notre étude sur le procédé de densification par caléfaction, les quatre types de matrices suivantes sont observées : (i) mosaïque, si le dépôt se fait en phase liquide, et pyrocarbones (ii) Laminaire Lisse, (iii) Isotrope et (iv) Laminaire Rugueux, quand le dépôt est issu de réactions chimiques en phase vapeur. C'est le pyrocarbone Laminaire Rugueux qui présente les propriétés thermomécaniques les plus intéressantes ainsi que la meilleure graphitisabilité, c'est donc principalement cette matrice que l'on cherche à obtenir.

### 1.1.2. Propriétés et applications des matériaux composites C/C

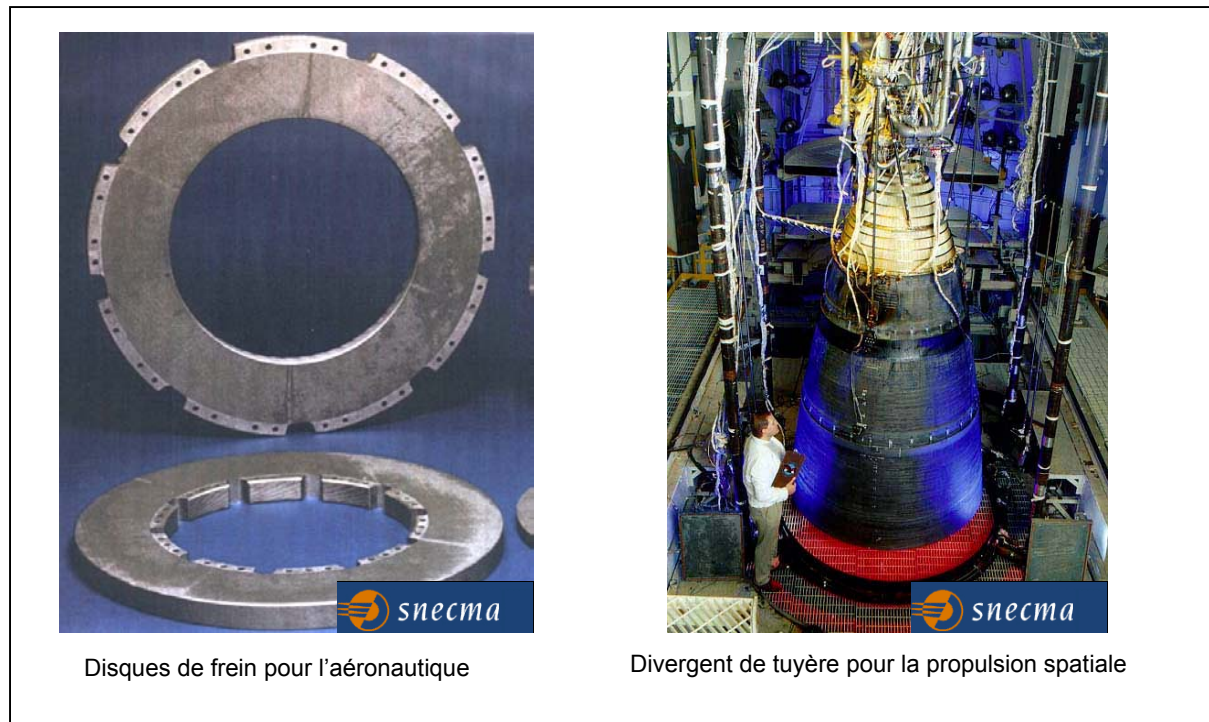
Chaque renfort et chaque matrice a bien sûr, des propriétés différentes. Toutefois, les matériaux composites C/C présentent des avantages communs. Leur principal intérêt est d'allier une faible densité (inférieure à 2) à d'excellentes propriétés mécaniques à haute température (leur résistance à rupture augmente jusqu'à 2000°C) [Cavalier 1998]. De plus, leur faible coefficient de dilatation leur confère une excellente tenue aux chocs thermiques. Aussi n'est-il pas étonnant que leur première application soit les tuyères de propulseurs ou les boucliers thermiques de corps de rentrée atmosphérique [Broquère 1985].

Les composites carbone/carbone possèdent également d'excellentes propriétés tribologiques à haute température, ce qui en fait d'excellents matériaux pour le freinage haute puissance. Ils sont ainsi actuellement utilisés pour le freinage aéronautique [Buchgraber 2003] (Figure I-6) ainsi que dans le domaine de la compétition automobile. Aujourd'hui, leurs applications futures en freinage se tournent vers le freinage des poids lourds et des trains [Rérat 1996].

Enfin, leur caractère bio-compatible [Adams 1978, Christel 1991, Lewandowska 1999] a ouvert récemment le champ de leurs applications au domaine médical et plus précisément à la fabrication de prothèses de hanches [Bokros 1969].

Cependant, il est nécessaire de signaler l'inconvénient majeur des composites C/C, qui est leur oxydabilité à partir de 500°C. Une partie de ce handicap peut toutefois être éliminée grâce à l'application d'un revêtement protecteur à base de carbure de silicium.





**Figure I-6 : Exemples d'applications des composites C/C**

### I.1.3. Procédés d'élaboration des matériaux composites C/C

L'élaboration des matériaux composites C/C comporte trois étapes : (i) la fabrication de la préforme, (ii) le remplissage de la préforme par la matrice de carbone et (iii) un traitement thermique à haute température (3000°C) destiné à graphitiser la matrice pour en améliorer les propriétés mécaniques. La seconde phase de remplissage constitue l'étape la plus complexe et la plus déterminante vis-à-vis des propriétés du matériau final ; aussi c'est uniquement à cette phase que nous nous intéresserons par la suite.

Il existe quatre techniques principales d'élaboration de la matrice carbone, elles sont regroupées suivant la nature du précurseur utilisé. Etant donnée la forte interaction entre le matériau final et le procédé, la voie retenue dépend des propriétés de la matrice que l'on cherche à obtenir. On distingue alors :

- la voie liquide : elle consiste à imprégner un substrat par un précurseur organique liquide (généralement il s'agit de résines phénoliques ou de brais) qui est ensuite converti en céramique par pyrolyse [Dumont 2001]. Cette technique permet d'obtenir des matériaux avec une densité (i) proche de celle du graphite et (ii) homogène au sein de la pièce. En revanche, elle nécessite d'effectuer de nombreux cycles {imprégnation + pyrolyse}

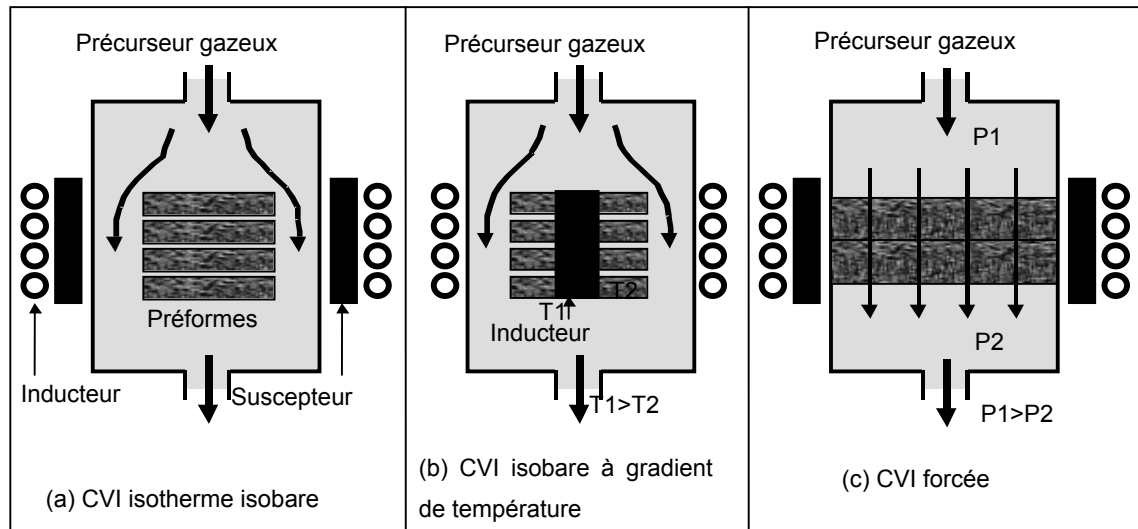


pour obtenir ces hauts niveaux de densité. Le premier inconvénient est donc le temps d'élaboration. Le second inconvénient concerne la nature de la matrice ainsi déposée. Comme nous l'avons vu précédemment, ses propriétés thermomécaniques sont très inférieures à celles des matrices obtenues par voie gazeuse. Le troisième est la dégradation des fibres sous l'effet des retraits successifs de matrice lors des étapes de pyrolyse.

- la voie gazeuse : elle rassemble tous les procédés de type Infiltration Chimique en Phase Vapeur (ICPV), également appelés CVI pour Chemical Vapor Infiltration. Cette méthode est une adaptation du procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) qui consiste à porter un gaz à haute température afin d'obtenir un dépôt solide sur un substrat plan par réactions chimiques. Dans le cas de la CVI, le substrat est constitué par l'architecture fibreuse. Les principaux paramètres de contrôle de ces procédés sont la température, la pression et le temps de séjour ; ils influent en particulier sur la cinétique réactionnelle, sur les processus d'infiltration et sur l'importance des réactions chimiques en phase homogène.

La CVI est un procédé relativement récent puisque la première référence date de 1962 [Bickerdike 1962], elle concerne la densification d'une préforme en carbone. Un brevet a ensuite été déposé en 1964 [Jenkin 1964]. Bien que dans les années 1970 quelques équipes de recherche aient commencé à s'intéresser à ce procédé [Fitzer 1980 et Rossignol 1984] sous l'impulsion d'industriels tels que la SEP (Société Européenne de Propulsion), c'est véritablement à partir du milieu des années 1980 que la CVI a suscité un vif intérêt.

Les procédés CVI sont classés en cinq catégories en fonction de l'uniformité du chauffage et de la manière suivant laquelle les réactifs parviennent dans la préforme [Lackey 1990]. On distingue généralement : (i) la CVI isotherme isobare (I-CVI), (ii) la CVI à gradient thermique (TGCVI), (iii) la CVI à flux forcé, (iv) les variantes telles que la CVI pulsée et (v) le procédé de densification par caléfaction. Les trois premières technologies sont présentées sur la Figure I-7.



**Figure I-7 : Les différents procédés d'Infiltration Chimique en Phase Vapeur [Reuge 2003]**

- i) La CVI isotherme isobare (I-CVI) : c'est le procédé le plus couramment utilisé industriellement, principalement en raison de sa simplicité et de sa flexibilité [Bascobert 1989]. La densification se déroule dans un réacteur à parois chaudes dont le volume peut atteindre plusieurs mètres cubes. Le système de chauffage par les parois ainsi que le contrôle de l'écoulement assurent une température homogène dans l'ensemble du réacteur. Un même four peut ainsi servir à densifier dans les mêmes conditions un grand nombre de pièces de tailles et de formes différentes. Les préformes à densifier sont entourées par le flux gazeux de précurseur ; l'infiltration de ce dernier au sein du milieu poreux se fait par diffusion [Christin 1979]. Ce phénomène lent conduit inévitablement à un gradient de densification partant de l'extérieur de la préforme où la concentration en précurseur est plus élevée qu'au cœur. On assiste alors à la formation d'une « croûte » à l'extérieur de la préforme. Afin de laisser le temps au précurseur de bien pénétrer jusqu'au cœur de la préforme, il est nécessaire de limiter la cinétique réactionnelle pour assurer l'homogénéité de la densification au sein de la pièce. Ceci est effectué en abaissant la pression de l'enceinte ; des conditions classiques pour les procédés industriels sont une température de 1000°C et une pression variant de 1 à 10 kPa [Buckley 1988]. Les temps de densification sont alors considérablement augmentés (des temps de densification de plusieurs semaines sont couramment rencontrés dans l'industrie).

De plus, des écroûtages intermédiaires (usinages destinés à éliminer le dépôt formé à la surface de la préforme) sont souvent réalisés de manière à faciliter l'infiltration de la préforme [Naslain 1985]. Dans certains cas, plusieurs cycles {densification + écroûtage} sont nécessaires pour obtenir le niveau de densification souhaité.

L'I-CVI est donc un procédé lent et nécessitant plusieurs opérations intermédiaires d'usinage, mais il présente les avantages (i) d'être bien maîtrisé et (ii) de pouvoir densifier un grand nombre de pièces variées au cours d'un même cycle.

- ii) *La CVI à gradient de température (TG-CVI)* : ce procédé consiste à générer un fort gradient thermique (plusieurs centaines de degrés par centimètre) au sein de la préforme et dans le sens opposé au gradient de concentration. Technologiquement, ce gradient est réalisé au moyen d'un suscepteur (pièce de forte conductivité électrique) placé au cœur de la pièce à densifier et chauffé par induction. Le refroidissement des bords est assuré par rayonnement et par convection liée au flux de gaz. Cette technique permet de localiser le dépôt dans une zone précise. Le dépôt a donc lieu initialement dans la zone proche du suscepteur. Puis, au fur et à mesure que la densification s'effectue, la conductivité thermique du dépôt augmente et déplace ainsi la zone chaude (zone réactionnelle) vers l'extérieur de la préforme. Il y a donc un front de densification qui se propage du cœur vers la périphérie.

Enfin, il est important de remarquer que diverses solutions technologiques de chauffage peuvent être employées dans les procédés d'Infiltration Chimique en Phase Vapeur. Généralement, le chauffage par induction est utilisé pour chauffer soit un suscepteur qui va ensuite transférer la chaleur de à la préforme, soit directement la préforme [Midha 1997] ; mais d'autres systèmes ont été étudiés. Ainsi, en 1992, Morell & al. ont montré [Morell 1992] l'interaction entre la cinétique et la réaction d'un côté et l'évolution de la porosité de l'autre dans le cas de CVI pulsée avec un chauffage par micro-ondes. Plus récemment, Luo a étudié la densification de composites carbone/carbone par CVI d'une préforme chauffée directement par chauffage résistif [Luo 2002]; il a mis en évidence la nécessité de prendre en compte l'évolution de la résistivité de la préforme au cours de la densification.

*La TG-CVI* permet donc une densification plus homogène et plus rapide que l'I-CVI (les durées sont réduites de une semaine à un ou deux jours [Golecki 1994, Golecki 1995, Golecki 1995-2]), cependant, toutes les géométries ne se prêtent pas aisément à cette technologie particulièrement bien adaptée aux pièces axisymétriques ; par ailleurs un

phénomène fréquent de piégeage de porosité résiduelle au centre des pièces rend le procédé délicat à contrôler.

- *iii) La CVI forcée (F-CVI) :* ce procédé consiste à appliquer un gradient de pression élevé entre les deux faces de la préforme [Stinton 1995] afin que le précurseur infiltre essentiellement la préforme par transport visqueux. La phase gazeuse est ainsi mieux renouvelée que par simple diffusion (dans le cas de l'I-CVI), ce qui permet d'améliorer la vitesse de la densification. Cependant, il est délicat de maîtriser la nanotexture du dépôt car les conditions locales de dépôt varient au sein de la préforme.

La CVI à flux forcé peut également être combinée à un gradient thermique pour améliorer l'efficacité du procédé [Caputo 1985, Vaidyaraman 1995, Vaidyaraman 1995-2]. Diverses solutions technologiques peuvent alors être mises en place pour optimiser les chemins du réactif par rapport au gradient thermique.

La F-CVI permet de réduire les temps de densification par rapport à la CVI classique, toutefois, son application à l'échelle industrielle est limitée en particulier par la géométrie des préformes à infiltrer (préformes cylindriques de préférence) ainsi que par leur épaisseur (généralement de l'ordre de 25 mm). En effet, plus la préforme est épaisse, plus les pertes de charges sont élevées et plus l'énergie nécessaire à l'établissement du gradient de pression est importante. Toutefois, des études préliminaires ont permis de montrer le changement d'échelle possible puisque des préformes de 25 cm de diamètre ont pu être densifiées par ce procédé [Besmann 1995].

- *iv) Autres procédés de CVI :* Des variantes des procédés présentés précédemment sont possibles. La première est la CVI pulsée : elle se différencie des autres procédés par le fait que les paramètres de contrôle ne sont pas constants au cours de l'élaboration [Dupel 1994]. Ainsi, la CVI pulsée consiste à réaliser un certains nombres de cycles de pression (ou pulses) {remplissage depuis le vide + palier de pression + évacuation des gaz}. Ce cycle permet de séquencer les trois phénomènes intervenant en CVI {infiltration des gaz réactifs au sein de la préforme + réactions chimiques de dépôt + évacuation des produits gazeux}. Cette méthode permet en particulier de diminuer le gradient d'infiltration en favorisant le renouvellement de la phase gazeuse dans les porosités. La CVI pulsée a principalement été étudiée à l'échelle du

laboratoire, et plus particulièrement dans le cas du carbone [Jeong 1996, Ohzawa 1997], mais n'a pas encore pu être adaptée à l'échelle industrielle.

Plus récemment, une initiative originale a été développée par Xiao & al. pour la densification de tissus 2D en carbone [Xiao 2001]. L'infiltration se fait toujours par voie gazeuse mais elle est réalisée « au défilé ». Le tissu est déroulé en continu et passe dans le réacteur où il est densifié. Les auteurs ont montré que la maîtrise du gradient thermique le long du chemin parcouru par le tissu permettait de densifier tout d'abord les microporosités (entre les fibres d'un fil) puis les macroporosités (entre les fils et les pas de tissage). Ce procédé est, à notre connaissance, le seul permettant de contrôler la densification des porosités micro et macroscopiques ; toutefois, il ne paraît pas envisageable de l'appliquer à des préformes 3D, où l'infiltration est beaucoup plus complexe.

- iv) *Le procédé de densification par caléfaction* : c'est le procédé que nous nous étudions dans ce mémoire. Une description détaillée de ce procédé ainsi que de ses avantages et inconvénients est proposée dans la partie suivante.

- la voie mixte : elle alterne successivement des imprégnations en phase liquide et de dépôts en phase vapeur. Toutefois, son utilisation pour l'élaboration des composites C/C reste marginale.

## **1.2. Présentation du procédé de densification par caléfaction**

### **1.2.1. Quelques éléments historiques**

Avant d'effectuer quelques rappels historiques sur le procédé étudié ici, il est nécessaire de faire un point sur la dénomination employée. En effet, le « **procédé de densification par caléfaction** » est également appelé « **Kalamazoo** » ou « **procédé de densification rapide** ». Cette dernière dénomination ayant déjà été utilisée pour d'autres procédés de type TG-CVI, nous emploierons préférentiellement dans ce mémoire, les deux autres. Par ailleurs, le nom original de « Kalamazoo » est à mettre en relation avec la ville du Michigan éponyme. Bien que les explications diffèrent sur l'origine exacte de ce terme, la traduction la plus répandue de Kalamazoo est « boiling pot » [Kalamazoo 1978], c'est-à-dire « marmite qui bout ». Cette traduction fait référence à une légende populaire [Willis 1969] qui met en scène l'histoire d'un Indien Potawatomi et d'un endroit où une rivière est en ébullition. A notre sens, le terme Kalamazoo désigne et singularise parfaitement bien le procédé étudié ici puisqu'il met en

avant sa spécificité : l'ébullition du précurseur dans l'enceinte. Enfin la dénomination la plus répandue est « procédé de densification par caléfaction » (ou « film-boiling process »). Ce terme fait référence à un autre phénomène caractéristique de ce procédé : la caléfaction qui, par définition (J.O. du 27 décembre 1989), est le processus thermique caractérisé par un mauvais transfert de chaleur entre une paroi et un fluide, et qui résulte de présence de vapeur. Ainsi, nous définirons la zone de caléfaction comme étant la zone de mauvais transfert thermique, c'est-à-dire la zone de vapeur sèche.

Le procédé de densification par caléfaction a été mis au point dans les années 1970 au CEA et breveté en 1981 par M. Houdayer, J. Spitz et D. Tran Van [Houdayer 1981]. Le brevet a ensuite été étendu aux Etats-Unis en 1984 [Houdayer 1984]. La société américaine Textron a ensuite exploité le procédé sous licence à partir de 1988 [Thurston 1995, Carroll 1995, Scaringella 1996]. Textron a montré qu'il était possible de produire des disques de freins 100 fois plus rapidement que par I-CVI . Des études ont alors été reprises au CEA et plusieurs brevets ont été déposés en collaboration avec la SEP (Société Européenne de Propulsion) [David 1993, David 1997, David 1997]. Récemment, au début de l'année 2003, Messier-Bugatti (groupe Snecma) a racheté la société Textron. Des études de faisabilité sont actuellement en cours sur l'élaboration industrielle d'une gamme complète de disques de freins par le procédé de densification par caléfaction.

### 1.2.2. Description du procédé de densification par caléfaction

Le procédé de densification par caléfaction est en fait assez semblable aux procédés d'Infiltration Chimique en Phase Vapeur, et en particulier à la TG-CVI, puisque la matrice de carbone est issue de réactions chimiques, à haute température, d'un précurseur. Un schéma descriptif du procédé de densification par caléfaction est présenté à la Figure I-8.

La préforme à densifier baigne dans le précurseur qui, dans le cadre de notre étude, est le cyclohexane. Toutefois, plusieurs études ont été menées à partir du toluène comme précurseur [Beaugrand 2000, Rovillain 1999]. Ces deux espèces carbonées ont été choisies car elles sont liquides à température ambiante et ont des températures d'ébullition assez faibles (autour de 400 K). Notons par ailleurs que l'influence du précurseur sur la densification par caléfaction a été étudiée [Coquillat 2001].

Différents systèmes de chauffage sont utilisés pour atteindre une température de densification de l'ordre de 1300 K. Le premier est le chauffage par induction qui utilise un inducteur dans lequel circule un courant de forte intensité variable et une pièce sur laquelle vont se développer les courants induits générant le chauffage par effet Joule. Deux variantes existent : (i) le couplage direct qui consiste à réaliser le couplage électromagnétique directement sur la préforme, la puissance volumique de chauffage étant donc produite directement à l'intérieur de la préforme, et (ii) le couplage indirect qui fait appel à une pièce supplémentaire de forte conductivité électrique : le suscepteur, dans lequel sont concentrées les lignes de champ, et qui transfère la chaleur à la préforme par conduction. Le second système d'apport énergétique est le chauffage purement résistif. Il consiste à faire circuler directement un courant de forte intensité à l'intérieur de la pièce à chauffer. Généralement, le courant circule dans une pièce de forte résistivité électrique, appelée résistor, et autour de laquelle est placée la préforme.

Sous l'effet de cet apport énergétique important, le précurseur s'évapore jusqu'à créer une zone de caléfaction dans laquelle ont lieu les réactions de craquage ( $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et de dépôt. Afin de limiter la consommation en précurseur, un condenseur est installé en partie haute du réacteur. Il permet de condenser les vapeurs de précurseur et également des hydrocarbures les plus lourds issus des réactions chimiques. Les hydrocarbures plus légers ainsi que l'hydrogène, plus difficilement condensables, sont extraits en partie supérieure.

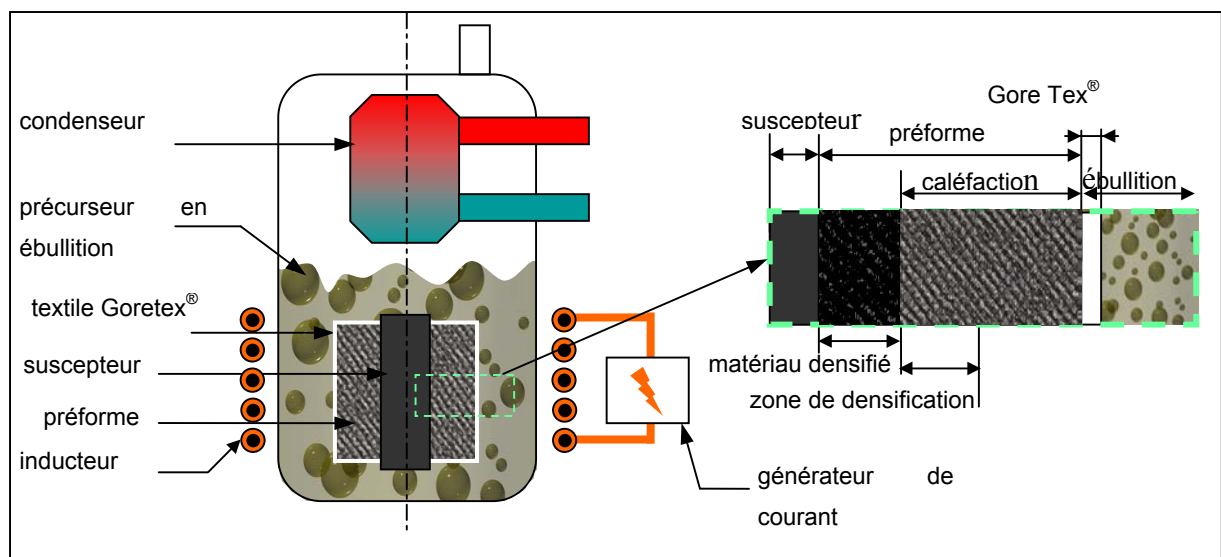


Figure I-8 : Schéma descriptif du procédé de densification par caléfaction à chauffage par induction

Il est important de remarquer que le précurseur peut exister dans les deux états liquide et gazeux dans la préforme. Ceci peut d'ailleurs conduire à la coexistence de dépôts de natures différentes au sein du même matériau final (par exemple dépôt de type mosaïque et laminaire).

La première spécificité de ce procédé est la pression de travail (1 bar à plusieurs bars) beaucoup plus élevée qu'en CVI, ce qui conduit à des cinétiques de densification de 50 à 100 fois supérieures à celles rencontrées en CVI. Les temps d'élaboration sont ainsi réduits de ce même facteur, d'où le nom de « procédé de densification rapide » souvent utilisé. Notons qu'il est possible d'utiliser des pressions élevées en CVI mais, les cinétiques des réactions chimiques dans la phase gazeuse à l'extérieur de la préforme sont aussi augmentées considérablement. On assiste alors à la formation de suies (ou noirs de carbone) qui consomment en grande quantité le précurseur et qui sont néfastes à une bonne densification. L'avantage du procédé de densification est qu'il n'y a pas de zone chaude dans le réacteur à l'extérieur de la préforme, puisque tout le volume externe est occupé par le précurseur à sa température d'ébullition (environ 400 K sous 1 bar). On limite ainsi les zones où pourraient se fabriquer les suies.

La seconde caractéristique du Kalamazoo est l'existence d'un très fort gradient thermique, pouvant atteindre  $1000 \text{ K.cm}^{-1}$ . L'existence de ce fort gradient thermique confère les mêmes avantages que ceux rencontrés dans le procédé de TG-CVI (cf § I-1.3). En effet, le gradient thermique est opposé au gradient de concentration, ce qui permet de localiser la zone réactionnelle et assure ainsi l'établissement d'un front de densification qui se propage du cœur vers la périphérie. En contrôlant la compétition entre le gradient thermique et le gradient de concentration, il est ainsi possible de contrôler l'homogénéité de la densification.

Enfin, il est important de noter que dans le cadre de cette étude nous nous intéressons uniquement à l'élaboration de composites carbone/carbone ; mais le procédé de densification par caléfaction peut également être utilisé pour élaborer d'autres types de matériaux composites à matrice céramique. B. Narcy a effet montré [Narcy 1996] qu'il était possible de densifier des préformes par du nitrure de bore, de la silice, du carbure de silicium ou du nitrure de silicium. La principale problématique est alors de choisir un précurseur adapté pour obtenir une matrice exempte de carbone.



### I.2.3. Rappels sur les études antérieures sur le procédé de densification par caléfaction

Les principales études sur le Kalamazoo ont été réalisées dans le cadre de trois thèses à caractère plutôt expérimental [Narcy 1996, Rovillain 1999, Beaugrand 2000]. Toutefois quelques travaux de modélisation ont été entrepris comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Les études expérimentales s'articulent autour de trois problématiques : (i) influence des paramètres opératoires, (ii) détermination de la cinétique et des mécanismes réactionnels et (iii) analyse du matériau final.

#### *I.2.3.1. Influence des paramètres opératoires*

- Le premier paramètre étudié est la **température** du cœur de la préforme. Trois domaines ont été mis en évidence quelque soit le précurseur. Pour une gamme de température comprise entre 900 °C et 1200 °C, les composites sont bien densifiés : ils présentent une grande homogénéité ainsi qu'une texture laminaire rugueuse orientée concentriquement par rapport aux fibres. Autour de 1250 °C, on observe un régime de transition où le pyrocarbone est moins bien orienté et où l'homogénéité de la préforme commence à se détériorer. Enfin, pour une température à cœur supérieure ou égale à 1300 °C, la porosité résiduelle est importante, la densification est hétérogène et la texture est quasiment isotrope. Ainsi, les composites carbone/carbone sont élaborés de préférence dans la gamme de température de 900 °C à 1200 °C.

- S. Beaugrand s'est plus particulièrement intéressée à l'influence de la **pression** dans l'enceinte du réacteur. La gamme de pression étudiée est de 0,1 MPa à 0,5 MPa. L'auteur a montré qu'une surpression améliore non seulement la cinétique et le rendement énergétique global mais aussi la qualité du dépôt : pour une densification à partir du cyclohexane, la matrice est homogène et n'est constituée que de pyrocarbone laminaire rugueux.

- L'influence du **substrat** sur la qualité du dépôt a été étudiée par B. Narcy. Ainsi plusieurs types d'architectures fibreuses ont été étudiées : 2,5 D (aiguilletés), 3D et 3D prédensifiées par CVI. L'auteur a montré que les substrats 2,5 D sont densifiés de manière homogène, avec

une densité géométrique de 1,69, ce qui signifie qu'il subsiste une quantité importante de porosité résiduelle. Par ailleurs, il a observé que la texture du pyrocarbone était fortement dépendante de la nanotexture au contact de la fibre. Les substrats 3D conduisent quant à eux une plus grande hétérogénéité de la matrice, en particulier à cause des différentes gammes de porosités : la porosité de faible dimension entre les fibres d'un même fil est moins bien remplie que la porosité plus grande entre les fils. Peu de différences avec la densification des préformes 3D prédensifiées ont été notées. Il a déduit de ces observations que c'est la nature de la fibre qui influence la nature du dépôt. Cette hypothèse a ensuite été controversée.

Ainsi, S. Beaugrand s'est également intéressée à l'influence du substrat sur le dépôt, en comparant une préforme 2,5D et un feutre. Elle a montré que le dépôt de mosaïque est uniquement dû à l'architecture de la préforme (espacement entre les fibres) et non à la nature des fibres. De même l'analyse des hétérogénéités de nanotexture autour d'une fibre isolée et dans un paquet de fibres, au sein d'une même préforme, a permis de montrer l'influence importante de l'espacement entre les fibres. Elle a aussi étudié l'influence de la nature du substrat sur les profils de température ainsi que sur l'ébullition, grâce à un modèle d'ébullition en milieu poreux. Globalement, la zone d'assèchement est plus importante pour la préforme 2,5D (Novoltex) que pour le feutre (RVC 2000). Ceci peut s'expliquer principalement par la différence de comportement thermique entre les deux substrats. En effet, la conductivité thermique du Novoltex est plus élevée que celle du RVC 2000, et permet donc de conduire la chaleur et d'évaporer le précurseur sur une plus grande distance.

- L'étude de la **nature du précurseur** a été amorcée par B. Narcy et poursuivie par D. Rovillain. Les précurseurs étudiés sont : le benzène, le toluène, le chlorobenzène, l'ortho-dichlorobenzène, le bromobenzène, le chlorocyclohexyl et le cyclohexane, qui constitue la référence. Les diverses analyses ont montré que : (i) la vitesse de densification est améliorée de 10% si l'on utilise un composé benzénique ou halogéné, (ii) le rendement en carbone peut être augmenté d'un facteur supérieur trois (de 18% à 70 %) par rapport au cyclohexane grâce aux composants benzéniques ou halogénés, (iii) les cycles aromatiques halogénés conduisent à des matériaux de moins bonne densité (de 1,64 à 1,72 contre 1,76 à 1,79 pour le cyclohexane), et (iv) il n'y a pas d'influence notable sur la nanotexture du dépôt (elle est homogène et de type laminaire rugueux).

Plus récemment, B. Coquillat s'est intéressé à l'influence des précurseurs lourds sur la nanotexture de la matrice déposée [Coquillat 2001]. Les précurseurs lourds étudiés

(naphthalène, fluorène, phénanthrène, pyrène, fluoranthène) étant solides à température ambiante, ils sont mis en solution dans du cyclohexane dans des proportions de 4 % à 5 %. Ces faibles quantités n'ont pas permis de mettre en évidence une influence nette ni sur la vitesse de densification, ni sur la qualité du dépôt.

- Enfin, le dernier paramètre étudié est le rôle du **Gore Tex**. D. Rovillian est le premier à avoir utilisé ce tissu en polytétrafluoréthylène (PTFE) de 0,2 mm d'épaisseur, pour entourer les préformes afin de diminuer la puissance consommée. L'influence de cette membrane sur les divers paramètres du procédé a été étudiée par S. Beaugrand. Cette dernière a montré que le Goretex influait fortement sur le profil de température au sein de la préforme. Le Gore Tex permet en particulier de repousser la zone d'ébullition à l'extérieur de la préforme, ce qui conduit à des gradients de température plus faibles. Il a aussi été montré que le Gore Tex permet de limiter la formation de mosaïque car la préforme est entièrement remplie de gaz. En outre, les vitesses de densifications sont très légèrement améliorées mais aucune influence notable sur les rendements en carbone n'a été notée. Enfin, le Gore Tex permet de diminuer les puissances consommées d'au moins 30 %.

#### *1.2.3.2. Détermination de la cinétique et des mécanismes réactionnels*

Les différents auteurs se sont bien évidemment intéressés à la cinétique réactionnelle. Les expériences ont été réalisées sur des réacteurs de tailles différentes, avec différents moyens de chauffage. Toutes les études s'accordent sur le fait que la réaction globale est du premier ordre. Cependant, l'énergie d'activation apparente est assez variable et semble dépendre fortement du réacteur ainsi que de la géométrie du substrat. Pour le cyclohexane, elle varie entre  $110 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $305 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Il est important de remarquer que cette dernière valeur a été obtenue sur le dispositif « Micro-kalamazoo » [Trinqucoste 1999, Rovillain 2000]. Ce dispositif expérimental permet d'observer au microscope le dépôt autour d'une fibre isolée. La mesure du diamètre de la fibre au cours du temps permet ensuite d'accéder à la cinétique de dépôt. Cette expérience est assez proche d'une expérience de type CVD. L'intérêt est de mesurer uniquement la cinétique sans prendre en s'affranchissant au maximum des phénomènes diffusionnels. Une expérience semblable a été réalisée par B. Coquillat [Coquillat 2001] qui a mesuré l'épaisseur de dépôt autour d'un fil de platine dans un réacteur de densification par caléfaction. Il obtient une énergie d'activation apparente de  $235 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

La détermination des mécanismes réactionnels conduisant au dépôt est très délicate. En effet, S. Beaugrand et D. Rovillain ont effectué des analyses du liquide réactionnel après densification par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, ainsi que l'analyse des gaz incondensables. Ils ont mis en évidence l'existence de plus de 30 sous produits dans le liquide réactionnel, dont une grande partie composés à noyaux aromatiques. Les produits observés en haut de la colonne de distillation sont principalement de l'hydrogène ainsi que des hydrocarbures légers tels que le méthane et l'éthylène. Il est donc difficile de déterminer le chemin réactionnel exact, il faudrait pour cela pouvoir réaliser des prélèvements in-situ au sein de la préforme.

#### *1.2.3.3. Analyse des matériaux produits*

L'analyse des matériaux présente deux aspects : (i) la graphitabilité et (ii) l'étude des propriétés mécaniques.

- (i) Etude de la *graphitabilité* : Comme nous l'avons vu précédemment, le caractère graphitable ou non de la matrice carbonée est un indicateur de qualité de la densification. Aussi, les matériaux produits par les différents auteurs ont été étudiés après traitements thermiques à très haute température : 2000 °C, 2400 °C et 2700 °C, sous argon. D'une manière générale, les matériaux produits par caléfaction présentent une aptitude élevée à la graphitisation.

- (ii) Peu de travaux ont été entrepris pour étudier les corrélations entre les *propriétés mécaniques* des matériaux densifiés par Kalamazoo et leur nanotexture. B. Narcy a montré que, en dépit des nombreuses décohésions interfaciales, la liaison fibre-matrice des composites 3D est suffisamment forte pour permettre un transfert de charge sur les fibres, évitant ainsi une rupture de type fragile. De plus, la présence d'une zone anisotrope concentrique en bord de fibre permet aux composites d'avoir un comportement élastique endommageable, grâce au déchaussement des fibres. En revanche, pour les composites 2,5D, il n'y a pas de zone de pyrocarbone orienté concentriquement dans la région interfaciale, ce qui conduit à une interface forte, empêchant ainsi le déchaussement des fibres. Ceci conduit à une rupture fragile du composite. Enfin, notons, qu'aucune comparaison avec les matériaux issus des autres procédés de densification n'a été effectuée.

#### I.2.4. Bibliographie sur la modélisation du procédé de densification par caléfaction

Parmi les études antérieures, plusieurs travaux de modélisation du procédé de densification par caléfaction ont été menés. Nous nous proposons d'en présenter ici les méthodes employées ainsi que les principaux résultats obtenus.

##### *I.2.4.1. Analogie avec les fronts de flamme*

Le premier travail de modélisation entrepris sur le procédé de densification par caléfaction a été réalisé par D. Rovillain en collaboration avec G. Damamme [Rovillain 1999]. En raison du fort gradient thermique, et de l'existence d'un front de densification de faible épaisseur, une analogie avec la théorie des flammes a pu être faite. La méthode des développements asymptotiques a été utilisée pour calculer, entre autres, les vitesses de propagation du front de densification. Le développement analytique des équations limite l'application de ce modèle et des résolutions numériques demanderaient à être utilisées pour poursuivre cette analogie avec les fronts de flamme.

##### *I.2.4.2. Analyse phénoménologique*

S. Beaugrand a été la première à proposer une description détaillée des différentes étapes de la densification [Beaugrand 2000], ainsi que des phénomènes physiques et chimiques intervenant au cours du régime établi de densification. Elle a ainsi proposé un découpage spatial de la préforme en fonction des phénomènes intervenant dans les différentes zones.

A partir de cette analyse, trois études ont été menées grâce à différents modèles. Une étude thermique a tout d'abord permis de montrer que le transfert de la chaleur ne freine pas l'avancée du front de densification. Ensuite, un modèle d'ébullition en milieu poreux a été utilisé pour étudier l'influence de la pression et de la température sur la taille de la zone d'assèchement. En outre, il a également été montré que la zone de caléfaction est plus large dans le Novoltex que dans le RVC 2000. Enfin, le troisième modèle, basé sur la résolution des équations de conservation de la masse, de la chaleur et de la quantité de mouvement, a permis de déterminer une cinétique globale de densification par recalage avec les résultats expérimentaux de D. Rovillain [Rovillain 1999]. Enfin, il est important de noter qu'un grand

nombre de données physiques (lois constitutives pour les préformes, le précurseur et les pyrocarbones) nécessaires à la modélisation ont été rassemblées par S. Beaugrand [Beaugrand 1999].

#### *1.2.4.3. Premier modèle 1D du procédé de densification par caléfaction*

En s'appuyant sur l'analyse des phénomènes issue de [Beaugrand 2000] et sur les travaux de modélisation de la CVI réalisés au LCTS [Descamps 2000], F. Pailler a pu proposer un premier modèle unidimensionnel de la densification d'une préforme par Kalamazoo [Pailler 2000]. Ce modèle prend en compte les phénomènes de diffusion d'espèces chimiques gazeuses dans un milieu poreux, une réaction chimique globale et le transport de la chaleur. Ces équations ont ensuite été implémentées dans un code de calcul par éléments finis. Cette étude a montré que ce modèle permettait de suivre l'établissement et la propagation d'un front de densification. La comparaison des vitesses de densification expérimentales et numériques a permis de valider quantitativement ce modèle. De plus les influences respectives des flux visqueux et diffusifs (diffusion binaire et diffusion de Knudsen) ont été étudiées.

#### 1.2.5. Conclusion et objectifs industriels

Nous venons de voir que le procédé Kalamazoo présente de nombreux avantages par rapport aux procédés classiquement utilisés dans l'industrie. Le premier est le **gain considérable de temps** : les durées de densification par caléfaction sont environ 50 fois plus courtes que celles nécessaires pour l'Infiltration Chimique en Phase Vapeur, et la qualité du matériau est comparable à celle d'un matériau obtenu par CVI. Ce gain de temps est complété par un gain d'étapes de fabrication : d'une part, la densification se fait en **un seul cycle**, contrairement à l'imprégnation en phase liquide et d'autre part, il n'est plus nécessaire de procéder à des phases d'écroûtage comme en I-CVI. Ceci permet donc, en plus, une **économie de main d'œuvre**. Par ailleurs, il a été montré que ce procédé pouvait se diversifier vers **l'élaboration de composites de diverses natures** et ceci sans modification importante de l'installation. Enfin, la **technologie** utilisée est relativement **simple** puisque l'on peut travailler à pression atmosphérique.

Cependant, quelques inconvénients limitent le développement du procédé de densification par caléfaction. Tout d'abord, dans le cadre de l'élaboration de composites C/C, des difficultés

subsistent pour maîtriser la nanotexture du pyrocarbone de la matrice ; ceci est principalement dû au gradient thermique qui évolue au cours du temps et modifie ainsi les conditions locales de dépôt. Mais, le principal inconvénient demeure les puissances colossales mises en jeu. Celles-ci sont directement reliées au fort gradient thermique nécessaire à une bonne densification.

En conclusion, le Kalamazoo est un procédé innovant et prometteur mais il est nécessaire de l'optimiser pour pouvoir l'industrialiser. L'objectif est donc de déterminer des paramètres opératoires permettant de réduire l'énergie consommée tout en garantissant la qualité finale du matériau. Dans notre étude, nous chercherons à réduire la puissance consommée ainsi que les temps de densification et nous regarderons l'homogénéité de la densité du matériau comme critère de qualité. Afin de répondre à cet objectif technologique d'optimisation du procédé, il a été choisi de mettre en place un modèle. En effet, cette approche par la modélisation permet d'effectuer des simulations numériques pour tester un grand nombre de jeux de paramètres. Nous avons vu, dans la partie I.2.4, que des travaux de modélisation ont déjà été effectués sur le Kalamazoo, toutefois, ils sont peu nombreux. Par ailleurs, comme le procédé de densification par caléfaction présente de nombreuses similitudes avec les autres procédés d'élaborations de composites par Infiltration Chimique en Phase Vapeur, il est utile de s'intéresser également aux travaux de modélisation des procédés de type CVI.

### **I.3. Etude bibliographique sur la modélisation des procédés de type CVI**

#### **I.3.1. Introduction**

La densification d'une préforme grâce à un procédé de type CVI fait intervenir un grand nombre de phénomènes physiques et chimiques que l'on peut rassembler dans trois grands groupes : (i) les phénomènes liés à l'infiltration de la préforme par le précurseur (il s'agit principalement de phénomènes de transfert de masse et de quantité de mouvement), (ii) les réactions chimiques homogènes (celles qui ont lieu dans la phase gazeuse) et hétérogènes (celles qui conduisent au dépôt solide à partir du mélange gazeux) et (iii) les phénomènes de transfert de chaleur. Plusieurs études ont été consacrées à la modélisation de la CVI afin de mieux contrôler les phénomènes physiques et chimiques, dans le but final de maîtriser à la fois la qualité du dépôt et les vitesses de densification [Sampath 1998]. Nous proposons ici de les regrouper en fonction de l'échelle d'espace à laquelle la modélisation est réalisée.

L'objectif est de mettre en avant la complémentarité de ces échelles d'étude. Le formalisme de cette approche, qualifiée de multi-échelle, se prête particulièrement bien à l'étude des milieux poreux. En effet, prenons l'exemple de la simulation d'un écoulement à travers une préforme complète de plusieurs centimètres et dont la taille caractéristique des pores est de l'ordre du micromètre. Les méthodes classiques de description continues demanderaient une description très précise de la géométrie (chacun des pores serait représenté), et ceci engendrerait des temps de calculs totalement prohibitifs. Or, en général il n'est nul besoin de connaître précisément le champ des vitesses au niveau de chaque pore, on cherche uniquement à connaître l'écoulement à l'échelle de la préforme. Aussi est-il plus avantageux d'utiliser des méthodes dites de changement d'échelle telles que la prise de moyenne [Quintard 1993, Whitaker 1999] ou l'homogénéisation [Kaviany 1991], pour traiter un tel problème.

Pour cette étude bibliographique, les modèles de CVI ont ainsi été regroupés dans cinq échelles : (i) l'échelle du dépôt (quelques nm), (ii) l'échelle du pore (de 1  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ ), (iii) l'échelle de la cellule élémentaire (arrangement de plusieurs fibres de 10  $\mu\text{m}$  à quelques mm), (iv) l'échelle de la préforme (1 cm à 10 cm) et (v) l'échelle du réacteur (10 cm à quelques mètres).

### 1.3.2. Modélisation du dépôt : échelle nanométrique

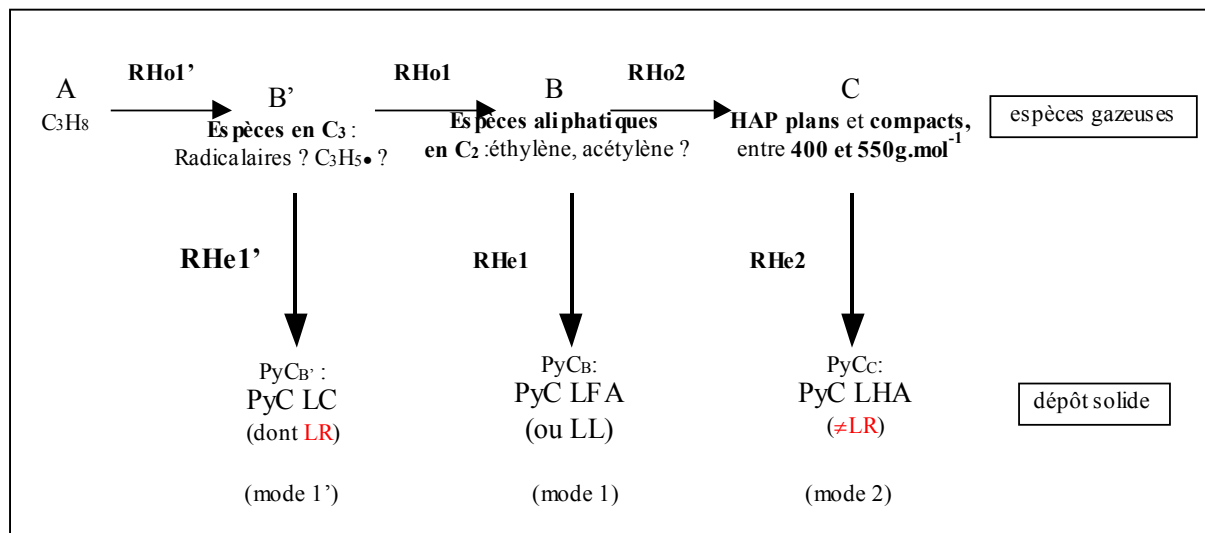
Comme nous l'avons déjà évoqué au paragraphe I.1.1.2, l'objectif de notre travail n'est pas la détermination des mécanismes réactionnels. Toutefois il est important de souligner que cette échelle d'étude est fondamentale pour comprendre les mécanismes réactionnels conduisant au dépôt à partir du précurseur et déterminer la cinétique réactionnelle. Le but final de ces études est de déterminer les corrélations entre les conditions opératoires (pression, temps de séjour, température, rapport surface/volume) et les différents types de pyrocarbone déposés. Nous évoquerons ici uniquement les travaux les plus récents réalisés au LCTS ; pour une analyse bibliographique plus complète il est possible de se référer à [Le Poche 2003, Reuge 2003].

Trois types d'approches expérimentales sont corrélées pour les modélisations à ces petites échelles : une étude des cinétiques des dépôts, une étude de la texture des dépôts à l'échelle micrométrique et nanométrique, et enfin une analyse de la composition de la phase gazeuse. Grâce à des moyens expérimentaux variés (couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse, spectrométrie de masse MALDI-TOF et chromatographie



d'exclusion stérique pour l'étude de la composition gazeuse, microscopie électronique en transmission et microscopie optique en lumière polarisée pour la caractérisation du dépôt) H. Le Poche a pu proposer un modèle qualitatif simplifié de formation des différents pyrocarbones à partir du propane (Figure I-9).

Enfin notons que la simulation numérique peut également être utilisée pour la détermination des mécanismes réactionnels. Ainsi, C. Descamps [Descamps 1999] a construit un modèle de chimie complexe de la pyrolyse du propane à partir de données bibliographiques et grâce à des méthodes de réduction ; le modèle a pu être réduit à 40 espèces. Plus récemment, la confrontation des résultats expérimentaux sur la densification de milieux poreux modèles avec des simulations numériques a amené N. Reuge à établir une corrélation entre les vitesses de dépôt calculées des différentes espèces moyennes et l'angle d'extinction du pyrocarbone obtenu.



**Figure I-9 : Modèle qualitatif très simplifié de formation des 3 microtextures principales obtenues en CVD et CVI à partir du propane [Le Poche 2003]**

En dépit de ces études, les mécanismes de formation du pyrocarbone demeurent complexes et aucun modèle quantitatif n'a pu être proposé à ce jour.

### 1.3.3. Modélisation à l'échelle du pore

C'est la première échelle qui a été étudiée. Bien que n'étant pas destinée initialement à l'étude de la CVI, la première mise en équations des phénomènes de réactions chimiques hétérogènes et de diffusion d'espèces gazeuses, a été réalisée par Thiele en 1939 [Thiele 1939]. Ce dernier

a mis en évidence la compétition entre les deux phénomènes (diffusion et réaction) et en donne une « mesure » à travers le module de Thiele défini par :

$$\phi = \sqrt{\frac{\sigma_v \cdot k_{\text{hétéro}} \cdot L^2}{D_{\text{eff}}}} \quad (\text{I-1})$$

où  $\sigma_v$  est la surface volumique du milieu poreux,  $k_{\text{hétéro}}$  est la constante cinétique des réactions hétérogènes et  $D_{\text{eff}}$ , le coefficient de diffusion effectif du gaz dans la préforme.

Ce pore modèle a ensuite été amélioré par Petersen [Petersen 1957] qui prend en compte l'évolution de la géométrie du pore due aux réactions chimiques hétérogènes. La première application du pore modèle à la CVD a été réalisée par Van den Brekel [Van den Brekel 1981]. La taille du pore est suffisamment grande pour ne tenir compte que de la diffusion binaire. A partir de 1984, Naslain et al. reprennent ce travaux [Rossignol 1984, Naslain 1989, Fedou 1992, Fedou 1993]. L'espace entre les fibres est modélisé par un pore cylindrique de faible diamètre évolutif au cours de la densification, ainsi a-t-il été nécessaire de prendre en compte la diffusion de Knudsen en plus de la diffusion ordinaire. Le même modèle a été appliqué dans le cadre d'un pore avec un gradient de température pour optimiser la TGCVI [Gupte 1989]. En 1990, Middleman a apporté deux améliorations au modèle classique du pore [Middleman 1990] : (i) la densification est traitée comme la croissance d'un film et (ii) un couplage avec les phénomènes externes au pore est pris en compte. Le modèle du pore a également été utilisé pour traiter d'autres procédés de type CVI. Ainsi, en 1995, Roman [Roman 1995] étudié l'influence de la vitesse du gaz sur la densification d'un pore modèle par F-CVI. Il souligne toutefois que ce type de modèle peut uniquement donner des tendances et ne peut pas être prédictif quantitativement. Enfin, à mi-chemin entre l'échelle du pore et celle de la cellule élémentaire, Tai et Chou ont étudié la densification d'une mèche de fibres où l'espace poreux est assimilé à un ensemble de tubes cylindriques [Tai 1988, Tai 1989], c'est la première modélisation bidimensionnelle du pore. Ils ont montré que l'augmentation de la température permettait d'accélérer la densification mais détériorait également la qualité du matériau en augmentant la porosité résiduelle

L'avantage de ce genre de modèles est l'analyse de la compétition entre les phénomènes de transport de masse et les réactions chimiques. Cependant, la confrontation avec les résultats expérimentaux est délicate car des mesures locales au niveau d'un pore sont difficilement réalisables. Quelques travaux ont tout de même pu être confrontés à des résultats

expérimentaux de CVD [Fitzer 1992]. Il n'en demeure pas moins que ces travaux ne sont pas complètement représentatifs de la diffusion au sein d'une préforme beaucoup plus complexe.

#### 1.3.4. Modélisation à l'échelle d'un ensemble de fibres : échelle mésoscopique

Cette échelle de modélisation est plus particulièrement étudiée pour déterminer les propriétés équivalentes qui alimenteront les modèles aux échelles supérieures. Les travaux réalisés à cette échelle consistent principalement à modéliser les transferts de masse, de quantité de mouvement et de chaleur sur des cellules élémentaires, ou Volumes Élémentaires Représentatifs (VER). Ces cellules élémentaires sont définies de telle sorte que : (i) les variables sont indépendantes de la taille du VER (ce ne sont des variables que de l'espace macroscopique et du temps) et (ii) que la taille du VER soit la même sur tout le poreux [Kaviany 1991]. Les principales grandeurs que l'on cherche à déterminer grâce à ces modèles sont : la conductivité thermique, la perméabilité, les coefficients de diffusion en milieu poreux (binaire et Knudsen) et la surface spécifique.

Les premiers travaux à l'échelle de la cellule élémentaire ont été réalisés sur des réseaux de pores modèles, ou sur des empilements de fibres. Ainsi, Starr s'est intéressé à un modèle de pores connectés pour déterminer l'évolution (i) de la perméabilité au gaz et (ii) de la surface spécifique au cours de la densification par CVI d'une préforme [Starr 1995]. Melkote et Jensen se sont quant à eux plus spécifiquement attachés à la détermination de la diffusivité de Knudsen dans des distributions aléatoires de fibres [Melkote 1990].

Il est intéressant de noter la diversité des méthodes employées pour déterminer les propriétés équivalentes dans les cellules élémentaires. Ainsi, Sotirchos et al. ont principalement employé des méthodes numériques avec des algorithmes de type Monte-Carlo (marcheurs aléatoires) pour déterminer des lois d'évolution de la surface volumique, des tortuosités binaire et de Knudsen ainsi que de la perméabilité [Ofori 1996, Sotirchos 1990, Tomadakis 1992]. Vignoles a également utilisé l'algorithme de Monte-Carlo pour déterminer les tortuosités binaires et de Knudsen dans des milieux constitués de torons tissés [Vignoles 1995]. En revanche, Jin et al. ont utilisé des méthodes de recherche de front (type « level set ») pour suivre l'évolution de la porosité au cours de la densification de cellules élémentaires constituées d'arrangements aléatoires de fibres [Jin 1999, Jin 2000, Jin 2002]. Une méthode numérique a dû être développée pour détecter les pores inaccessibles et prévoir ainsi la porosité résiduelle fermée.

Plus récemment, le développement des techniques d'observation, et plus particulièrement celui des techniques d'imageries de type tomographie aux rayons X, a permis de s'intéresser à des cellules élémentaires plus proches des objets réels. Ainsi, les travaux réalisés au LCTS par O. Coindreau [Coindreau 2001, Coindreau 2003] permettent de déterminer les propriétés de transport équivalentes d'un volume élémentaire dans des substrats réels, avec une architecture complexe telle que l'aiguilletage. Il s'agit tout d'abord de tomographier des préformes partiellement densifiées, puis de les numériser en trois dimensions. Les volumes représentatifs sont ensuite découpés en sous-volumes sur lesquels sont calculées des propriétés locales, par des méthodes de type marcheur aléatoire. Un changement d'échelle permet alors de remonter aux propriétés du volume représentatif.

### 1.3.5. Modélisation à l'échelle de la préforme

Grâce à la détermination de propriétés effectives, soit par mesures, soit à partir des travaux de modélisation à l'échelle mésoscopique, il a été possible de considérer l'ensemble {préforme + précurseur} comme un milieu homogène et continu et de lui appliquer des lois de conservation moyennées de la masse, de la quantité de mouvement et de la chaleur.

Ainsi, les premiers à avoir appliqué les propriétés effectives dans la modélisation de la densification d'une préforme sont Ofori et Sotirchos [Ofori 1996]. Ils ont montré qu'une attention toute particulière doit être portée sur la détermination des propriétés effectives. De plus, il est important de noter que ce sont les premiers à avoir appliqué un modèle rigoureux de transport dans le milieu poreux : le Dusty gas model [Ofori 1996\_2]. A partir de leur modèle, ils ont pu mettre en évidence des paramètres de pression et température optimaux pour la CVI [Ofori 1996\_3].

Tago et al. ont modélisé le milieu poreux par un réseau cubique de cylindres connectés. Ils ont ainsi pu modéliser la TG-CVI appliquée à des substrats constitués de fibres courtes et étudier l'influence de la pression totale ainsi que de la température de surface [Tago 2001]

En 1996, Vaidyaraman et al. utilisent un modèle 1D pour simuler la CVI à flux forcé dans le cadre de la fabrication de composites C/C [Vaidyaraman 1996]. La préforme cylindrique est découpée en plusieurs tranches dans lesquelles la concentration et la températures sont supposées constantes. La comparaison avec des résultats expérimentaux a permis de valider le modèle.

### 1.3.6. Modélisation à l'échelle du procédé

Enfin, plus rares sont les travaux de modélisation de l'ensemble du réacteur. Pourtant, les paramètres de contrôle se trouvent généralement au niveau du réacteur et non de la préforme (on contrôle un débit gazeux ou une température en entrée du réacteur). Ainsi, il est important de signaler le mérite des modèles qui traitent du couplage entre la préforme et le milieu libre ou qui prennent en compte l'influence du système de chauffage.

Parmi les études traitant le couplage avec le système de chauffage, Morell et al se sont intéressés à la modélisation de la CVI pulsée avec un chauffage par micro-ondes [Morell 1992-2]. Ils ont pu mettre en évidence l'influence des variables de contrôle (période du pulse, densité de puissance, fraction molaire du gaz ne entrée) sur l'uniformité de la densification et le temps de la densification. Economou s'est également intéressé au chauffage par induction appliqué à la TG-CVI [Midha 1997]

Enfin, le couplage entre le milieu poreux et le milieu libre a rarement été pris en compte. Les premiers à avoir réalisé ce couplage sont Mc Allister et al. [Mc Allister 1993] ainsi que Minkina [Minkina 1997]. Ils ont modélisé la densification d'un empilement de plusieurs préformes fibreuses par du pyrocarbone. Toutefois, ce modèle est limité aux cas où les gaz réactifs sont très dilués, en raison d'une approximation sur les phénomènes de transport. Plus récemment, un modèle prenant en compte le couplage poreux/libre et traitant le transport réactif multicomposant dans le poreux (en appliquant la méthode de bifurcation [Descamps 2000] au Dusty Gas Model) et à l'extérieur a été réalisé par N. Reuge [Reuge 2002]. L'outil de simulation global qu'il a construit a été appliqué à l'I-CVI du carbure de silicium. Il a permis de déterminer l'influence du débit de gaz réactif ainsi que du diamètre du réacteur sur la densification.

### 1.3.7. Conclusion

Plusieurs échelles de modélisation ont été présentées ici : (i) l'échelle nanoscopique qui est utile pour la détermination des mécanismes réactionnels chimiques, (ii) l'échelle du pore qui a été historiquement la première échelle d'étude et a été très utile pour mettre en évidence la compétition entre les différents phénomènes physiques et chimiques, (iii) l'échelle de la

cellule élémentaire qui permet de mieux comprendre comment apparaît la porosité résiduelle et surtout qui permet de déterminer des propriétés effectives, (iv) l'échelle de la préforme à laquelle on s'intéresse pour prévoir l'homogénéité macroscopique de la densification et (v) l'échelle du procédé qui permet de raccorder les modèles de densification aux paramètres de contrôle. La complémentarité de ces échelles est donc évidente, ainsi il est nécessaire de prendre en compte toutes ces échelles pour proposer un modèle cohérent.

Il est important de remarquer que cette approche multi-échelle aux procédés est récente ; elle commence à être appliquée dans le domaine de la métallurgie [Inoue 2033] et également à la modélisation des procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) [Caussat 2002, Merchant 2000, Srolovitz 1997] et CVI. La modélisation multi-échelle de la CVI est actuellement mise en place au LCTS par G. Vignoles à travers des travaux à différentes échelles : détermination des propriétés effectives de la préforme, modélisation de la densification d'une préforme et modélisation du réacteur. En effet, les différentes échelles ont été, en général étudiées séparément dans la littérature, aussi l'enjeu actuel consiste-t-il principalement à intégrer ces échelles d'étude au sein d'une modélisation complète et cohérente du procédé.

En outre, nous avons vu que le procédé Kalamazoo présente des similitudes avec la CVI, c'est pourquoi, l'approche multi-échelle a été retenue pour la modélisation du procédé de densification par caléfaction. Nous nous proposons de justifier ce choix dans le paragraphe suivant.

#### **I.4. Objectifs et définition de la stratégie de modélisation**

Le procédé de densification rapide fait intervenir de nombreux éléments dont les dimensions caractéristiques ont été reportées sur la Figure I-10. Cette échelle met en évidence une large gamme allant de  $10^{-6}$  m pour les éléments tels que les pores jusqu'à 10 m pour la taille du dispositif industriel et de son environnement.

L'analyse de cette échelle spatiale a permis de définir la stratégie de modélisation multi-échelle. L'objectif final étant l'optimisation du procédé, il est important de proposer un modèle global du procédé afin de déterminer des **paramètres de contrôle** optimisés pour le procédé. En outre, l'optimisation peut également être effectuée par un choix adapté de composants, aussi est-il nécessaire de proposer un modèle de fonctionnement pour chaque

composant ancillaire. Afin de prévoir la qualité du matériau final, un modèle prévisionnel de la densification a également été mis en place à l'échelle de la préforme; il s'appuie sur la modélisation des phénomènes physico-chimiques intervenant dans la préforme. Enfin, la bibliographie sur la modélisation aux échelles microscopiques telles que celle du pore ou de la fibre fournit des données qui alimenteront le modèle de densification (par exemple, la cinétique réactionnelle et les modèles de surface spécifique).

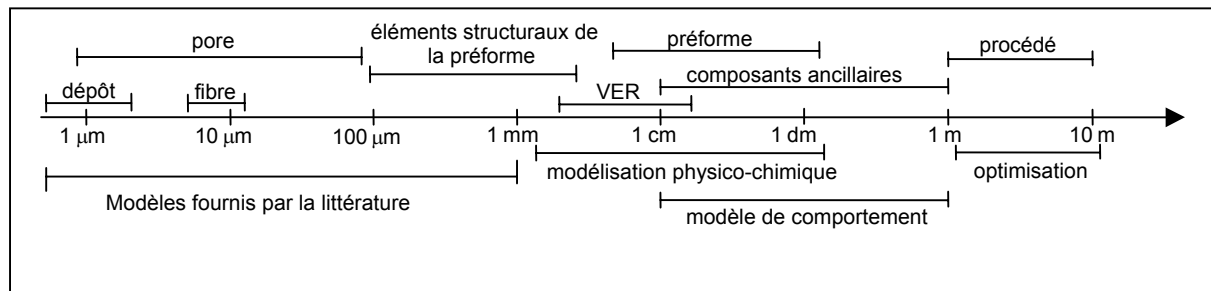


Figure I-10 : Echelle des dimensions caractéristiques dans le procédé Kalamazoo

### I.5. Conclusion

Dans ce premier chapitre, le procédé de densification par caléfaction, ou Kalamazoo, a été présenté. La comparaison de ce procédé avec les autres procédés d'élaboration de matériaux composites carbone/carbone a permis de mettre en évidence les avantages et inconvénients du Kalamazoo et ainsi de dégager la problématique industrielle. L'objectif final est d'optimiser le procédé de densification par caléfaction en choisissant des jeux de paramètres opératoires tels que (i) la puissance consommées soit diminuée, (ii) les temps de densification soient réduits et (iii) ceci tout en garantissant un certain niveau de qualité du matériau final (c'est-à-dire une porosité résiduelle minimale et une densification homogène). Afin de répondre à ces exigences d'optimisation des paramètres de contrôle, une stratégie basée sur la modélisation du procédé a été retenue. L'objectif que nous nous sommes fixés dans ce mémoire est donc de proposer un modèle du procédé de densification par caléfaction qui permette de prévoir l'évolution de la densification de la préforme à partir des paramètres de contrôle.

Les analogies avec les procédés d'infiltration chimique en phase vapeur nous ont naturellement amenés à nous intéresser aux travaux de la littérature consacrés à la modélisation de ce genre de procédés. Diverses échelles complémentaires de modélisation ont ainsi été mises en évidence ; elles nous ont guidés dans l'élaboration de notre stratégie de

modélisation. L'objectif du chapitre suivant est donc de présenter en détails la modélisation du procédé de densification par caléfaction.



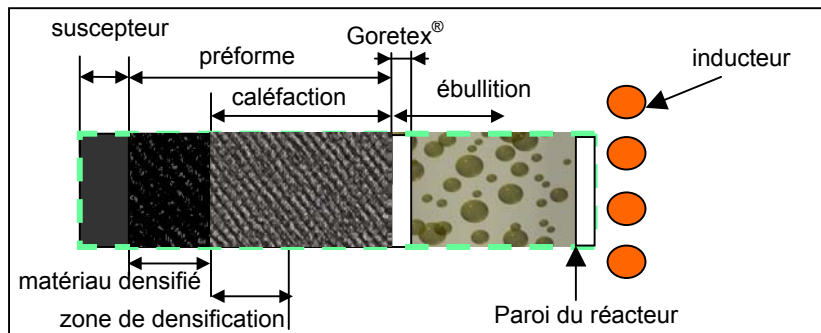
## II. MODELISATION

L'objectif de ce chapitre est de présenter la modélisation des phénomènes physiques et chimiques qui interviennent dans la préforme. Dans un premier temps, une analyse phénoménologique a permis de lister les phénomènes intervenant dans la densification de la préforme. L'étude des couplages entre ces phénomènes a alors permis de les rassembler autour de quatre thèmes : (i) l'apport énergétique, (ii) la thermique, (ii) l'ébullition et (iv) la diffusion réaction. Dans un second temps sont présentés les quatre sous-modèles avec en particulier les équations différentielles qui ont été implémentées dans un code de calcul par éléments finis. Enfin, la chaîne de calcul construite est présentée.

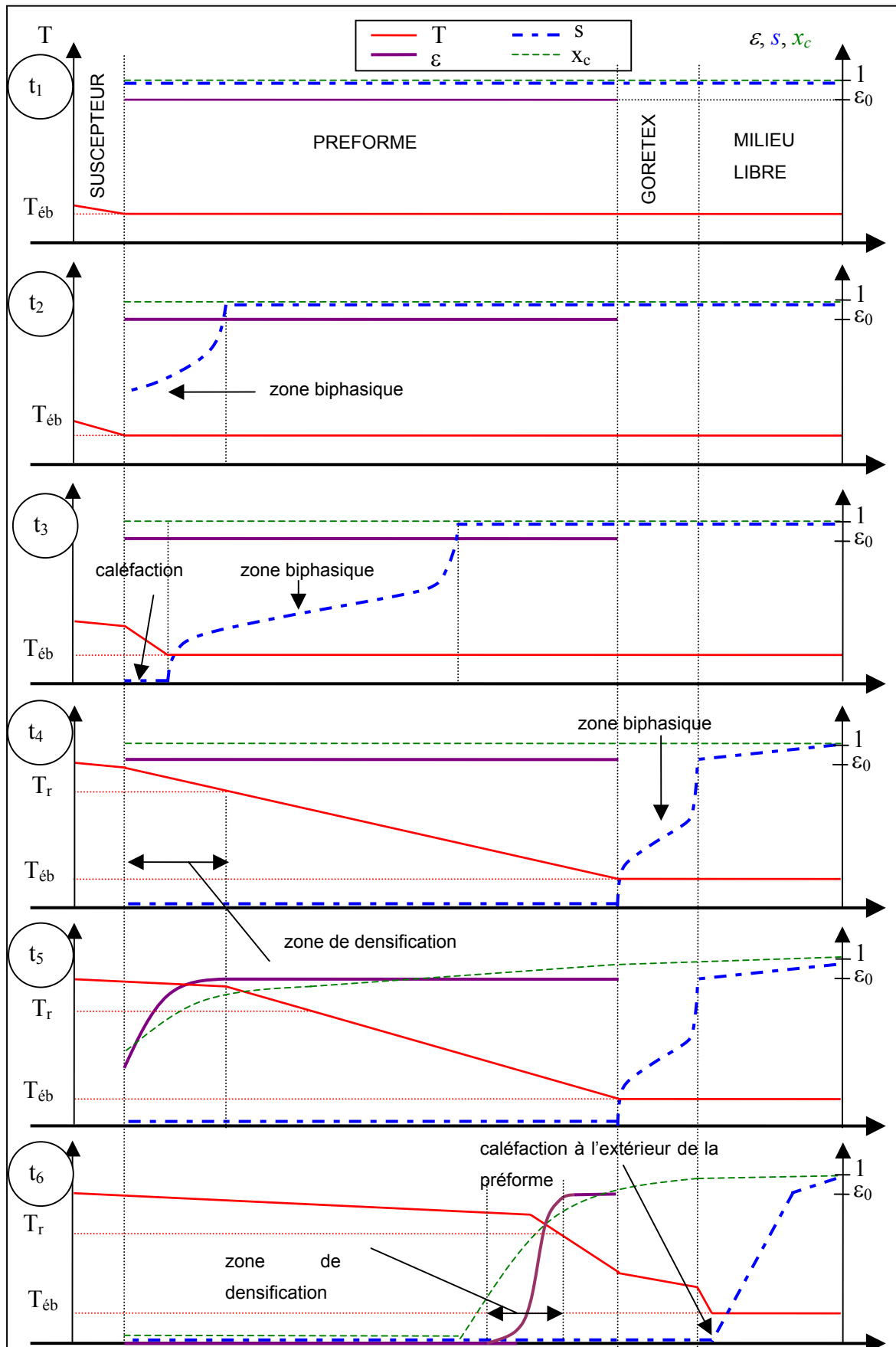
### II.1. Stratégie de modélisation

#### II.1.1. Analyse phénoménologique

Nous discuterons de cette analyse dans le cas du chauffage inductif, le passage au chauffage résistif étant aisé. Les études antérieures [Beaugrand 2000, Narcy 1997, Rovillain 1999] sur le procédé de densification par caléfaction ont permis de mettre en évidence les nombreux phénomènes physiques et chimiques conduisant à la densification de la préforme par le précurseur carboné. Ces phénomènes sont bien sûr couplés et ont lieu simultanément ; toutefois, afin de proposer une liste quasi exhaustive de ces derniers et de mieux dégager les différentes étapes de la densification au sein de la préforme, une description chronologique est présentée ici (Figure II-2). Le dispositif de chauffage inductif considéré est composé d'un inducteur à spires et d'un suscepteur en graphite ; la préforme à chauffer est positionnée dans l'entrefer. Le schéma d'une tranche radiale d'une préforme cylindrique représenté Figure II-1 permet de mettre en évidence les zones dans lesquelles interviennent les différents phénomènes.



**Figure II-1 : Tranche radiale d'un dispositif de densification par caléfaction à chauffage inductif**



**Figure II-2 : Evolutions typiques de la température, de la porosité, de la fraction molaire de précurseur et de la saturation en liquide**

L'état initial ( $t_0$ ) correspond à la situation pour laquelle la préforme vierge baigne dans un précurseur liquide à température ambiante sous une pression de l'ordre de la pression atmosphérique. La préforme est emmanchée sur un suscepteur en graphite et entourée de Goretex.

A  $t_1$ , on commence à faire circuler un courant sinusoïdal dans l'inducteur en cuivre. Un champ magnétique est alors créé dans le solénoïde. Les lignes de champ sont captées principalement par le suscepteur en graphite dont la conductivité électrique est 100 fois supérieure à celle de la préforme vierge. Selon la loi de Lenz, des courants induits sont générés au sein du suscepteur pour s'opposer à la variation de champ magnétique. La circulation de ces courants chauffe le suscepteur par effet Joule. La chaleur est transmise à travers la préforme et le précurseur liquide par conduction et rayonnement à travers le précurseur entre les fibres; des effets convectifs sont générés dans le précurseur qui reste liquide tant que la température du suscepteur est inférieure à la température d'ébullition du précurseur.

Entre  $t_1$  et  $t_2$ , l'intensité du courant augmente jusqu'à ce que le flux de chaleur soit suffisant pour entraîner un changement de phase du précurseur. Cette ébullition s'accompagne de phénomènes de transfert de masse et de quantité de mouvement pour le fluide dans la préforme et dans le milieu libre. La modification du profil de saturation en liquide  $s$  s'accompagne d'une modification du profil de température.

A  $t_3$ , l'intensité du courant augmente jusqu'à l'obtention d'une zone de vapeur sèche (ou zone de caléfaction) au contact du suscepteur. Toutefois, la température maximale reste inférieure à la température de réaction du précurseur ( $T_r$ ). La présence du Goretex modifie les transferts de quantité de mouvement, et par conséquent les transferts de masse, entre la préforme et le milieu libre, et permet ainsi d'étendre rapidement la zone de caléfaction à l'ensemble de la préforme. Le précurseur est ainsi gazeux partout dans la préforme. Le changement de phase se produit principalement dans la couche de Goretex et à sa périphérie proche.

L'instant  $t_4$  correspond au moment où la température de la préforme atteint la température de réaction  $T_r$  nécessaire au dépôt de pyrocarbone. Cette zone chaude est ainsi le siège de réactions chimiques homogènes (dans la phase gazeuse) et hétérogènes (réactions conduisant à un dépôt solide). Différentes espèces gazeuses sont produites par ces nombreuses réactions chimiques. Les analyses de gaz en sortie de réacteur [Rovillain 1999] ont mis en évidence la

formation de  $H_2$  et de diverses espèces carbonées. Sous l'effet des gradients de pressions partielles et de température, de la diffusion multicomposants a lieu. De plus, étant donné que les pores de la préforme peuvent avoir des dimensions très petites (surtout en fin de densification). Leur taille pouvant être de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des espèces, la diffusion de Knudsen doit être prise en compte.

Entre  $t_4$  et  $t_5$ , la partie de la préforme proche du susceptible a été densifiée. Cette zone plus dense a des propriétés différentes de celles de la préforme vierge. En particulier, ses conductivités électrique et thermique sont augmentées. Ainsi, une partie des lignes de champ électromagnétique est captée au sein même de la préforme, entraînant ainsi un terme source de chauffage dans la zone densifiée. Ce phénomène, associé à un bon transfert thermique dans la zone densifiée, conduit à une augmentation de la taille de la zone chaude. La zone réactionnelle est donc déplacée. Il est important de noter, ici, que le gradient thermique est ainsi modifié : au fur et à mesure que l'on densifie la préforme, celui-ci augmente, ce qui signifie que le flux de chaleur est plus important et donc qu'il est nécessaire d'augmenter la puissance au cours de la densification. Dans le même temps, la réaction de densification conduit à un dégagement de produits réactionnels gazeux qui diffusent vers l'extérieur de la préforme. Ces espèces constituent un frein à l'apport de précurseur dans la zone réactionnelle, au même titre que le bouchage des pores. Dans certaines configurations, ce frein peut prendre une ampleur telle que le précurseur n'arrive plus jusqu'à l'arrière de la zone de densification ; il en résulte alors des porosités résiduelles. Nous aurons l'occasion de revenir en détail sur cet effet lorsqu'il sera question d'optimisation du procédé (chapitre IV).

On assiste alors à l'établissement d'un front de densification qui se propage entre  $t_5$  et  $t_6$  conduisant à la densification de l'ensemble de la préforme. Enfin, il est important de remarquer que, en fin de densification, le flux de chaleur devient tellement élevé que la couche de caléfaction sort du Goretex et s'installe à l'extérieur de la préforme. Ce phénomène conduit à l'établissement d'une pellicule de gaz de faible conductivité thermique. Les échanges de chaleur avec l'extérieur de la préforme sont alors fortement modifiés ; le coefficient d'échange diminue brutalement. La température à l'extérieur du Goretex augmente alors de quelques centaines de degrés, dépassant largement la température d'ébullition du précurseur : c'est la « crise d'ébullition ». Il est ainsi possible d'atteindre la température de réaction et donc de densifier la totalité de la préforme. Toutefois, expérimentalement, les expériences sont arrêtées avant ce point car on assiste alors à un rougissement de la préforme

qui traduit des pertes par rayonnement élevées conduisant à un échauffement sensible et dangereux du réacteur.

### II.1.2. Regroupement en sous-modèles et couplages

L'analyse chronologique précédente vient de mettre en évidence de nombreux phénomènes faisant appel à divers domaines des sciences physiques et chimiques. Afin de pouvoir les modéliser plus efficacement, il a été utile de les regrouper dans les quatre sous-modèles suivants :

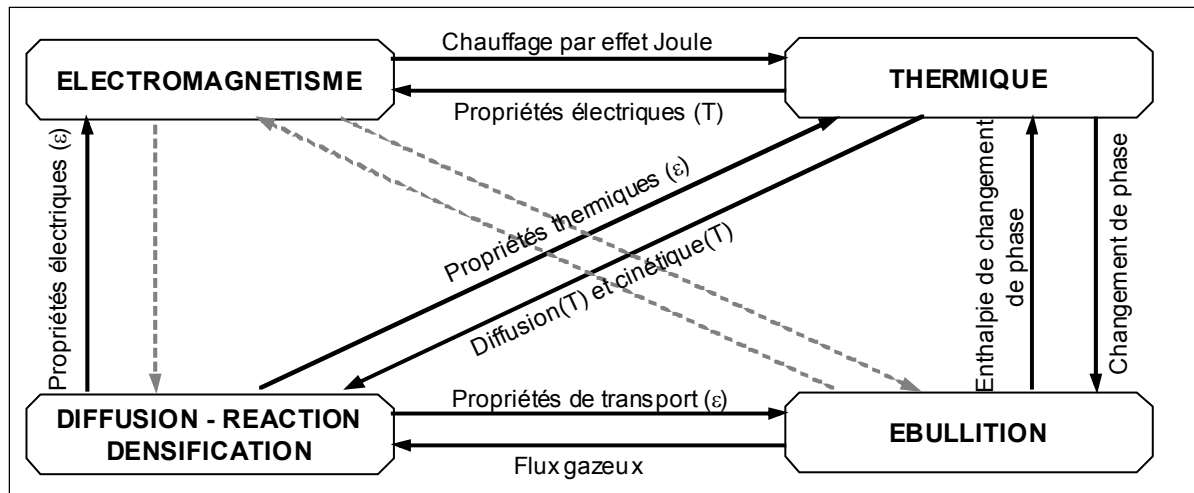
*Electromagnétisme.* Ce sous-modèle traite de l'apport énergétique par divers moyens de chauffage électriques. Elle prend en compte les phénomènes d'induction magnétique et de chauffage par effet Joule.

*Thermique.* Ce sous-modèle s'intéresse au transfert de la chaleur et permet de déterminer la température dans la préforme.

*Ebullition.* Ce sous-modèle rassemble tous les phénomènes d'écoulement (transport de masse et de quantité de mouvement) aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de la préforme. Il permet de déterminer l'état du fluide (liquide, vapeur) ainsi que l'énergie consommée par le changement de phase. Ce sous-modèle est fortement couplé à celui de thermique.

*Diffusion-réaction, densification.* Cette partie traite tout d'abord le transport des espèces gazeuses dans la préforme, en prenant en compte la diffusion ordinaire, la diffusion de Knudsen et également la viscosité du gaz. On s'intéresse également ici aux réactions chimiques conduisant au dépôt de pyrocarbone et à la cinétique réactionnelle.

Ces quatre sous-modèles ne sont en aucun cas indépendants, aussi, est-il important d'étudier leurs couplages. La Figure II-3 fait apparaître deux paramètres principaux de ces couplages : (i) la température, et (ii) la porosité. La température varie dans une large gamme (de 300 K à 1400 K) : c'est donc un paramètre qui intervient de façon significative dans les lois de comportement électrique et thermique. De même, la porosité joue un rôle important dans les propriétés de transport. Son évolution traduit l'avancement de la densification.



**Figure II-3 : Couplages entre les sous-modèles**

Un tel découpage en sous-modèles présente un avantage important de modularité. En effet, sur le plan de la technique de modélisation, il est possible de modifier un sous-ensemble sans avoir à modifier la chaîne de calcul complète. Par exemple, deux sous-modèles d'apport énergétique ont été mis en place : (i) l'un modélisant le chauffage par induction et (ii) l'autre le chauffage purement résistif. Ces deux sous-modèles étant implémentés dans le même code de calcul par éléments finis, il est possible de les échanger facilement suivant la configuration que l'on souhaite modéliser. Passons à présent à la modélisation (équations et conditions aux limites) de chacun de ces sous-modèles.

## **II.2. Apport énergétique**

On s'intéresse ici à la modélisation du système de chauffage. Deux types de chauffage sont utilisés dans les différents dispositifs expérimentaux : (i) chauffage inductif et (ii) chauffage purement résistif. Les deux systèmes d'apport énergétique sont modélisés et étudiés ici.

La modélisation de l'apport énergétique est importante car elle permet de suivre l'évolution de la répartition de la puissance volumique de chauffage au cours de la densification. En effet, les propriétés électriques de la préforme évoluent en fonction de la porosité (la conductivité électrique de la préforme densifiée est 10 fois plus élevée que celle de la préforme vierge [Leutard 2000]), et par conséquent, la répartition de la puissance varie. La puissance injectée au système doit donc être ajustée au cours de la densification de la pièce.

### II.2.1. Chauffage par induction

Il consiste à générer un champ magnétique alternatif dans la pièce à chauffer afin de créer des courants induits à l'intérieur de cette dernière. La circulation du courant électrique dans la pièce va chauffer cette dernière par effet Joule [Develey]. Le champ magnétique est généralement produit par la circulation d'un courant de forte intensité dans une pièce de cuivre appelée inducteur. La configuration modélisée ici fait intervenir un suscepteur de forte conductivité électrique et sur lequel va s'effectuer le couplage électromagnétique.

L'objectif de ce paragraphe est ici de présenter le modèle électromagnétique permettant de calculer le champ de puissance volumique de chauffage à partir de la géométrie du dispositif et de l'intensité du courant injectée dans l'inducteur.

#### *II.2.1.1. Modélisation du chauffage par induction*

On utilise les équations de Maxwell [Queyrel 1995] qui vont permettre de déterminer les champs magnétique et électrique (respectivement  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{E}$ ) partout autour de l'inducteur et plus particulièrement dans la pièce à chauffer.

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= \rho^e \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \mathbf{J}^e + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \text{Equations de Maxwell} \quad (\text{II-1})$$

Des lois de comportement permettent de relier les champs électrique et magnétique aux champs  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{D}$  ainsi qu'à la densité de courant  $\mathbf{J}^e$ :

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0^e \cdot \varepsilon_r^e \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{J}^e &= \sigma^e \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu_0^e \cdot \mu_r^e \cdot \mathbf{H} \end{aligned} \right\} \text{Lois de comportement} \quad (\text{II-2})$$

où  $\sigma^e$  est la conductivité électrique du milieu,  $\mu^e$  est la permittivité électromagnétique et  $\varepsilon^e$  la perméabilité électromagnétique.

Le courant injecté dans l'inducteur est sinusoïdal et de fréquence assez faible (typiquement quelques centaines de kHz), ce qui autorise à passer en notations complexes et à effectuer les simplifications liées à l'Approximation des Régimes Quasi-Stationnaires. Il est alors possible d'utiliser le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  défini par :

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad (\text{II-3})$$

Les systèmes d'équations (II-1) et (II-2) se réduisent alors dans le cas d'une configuration axisymétrique à l'unique système suivant (le développement mathématique conduisant à l'établissement de ce système est proposé en Annexe B):

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 A_r}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial A_r}{\partial r} - \frac{A_r}{r^2} + \mu_0^e \cdot \mu_r^e \cdot \sigma^e \cdot \omega \cdot A_i = -\mu_0^e \cdot \mu_r^e \cdot J_{s\theta} \\ \frac{\partial^2 A_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial A_i}{\partial r} - \frac{A_i}{r^2} - \mu_0^e \cdot \mu_r^e \cdot \sigma^e \cdot \omega \cdot A_r = 0 \end{cases} \quad (\text{II-4})$$

$$\text{avec } \sigma^e = \begin{cases} 0 & \text{dans l'inducteur et dans le précurseur ou l'air} \\ \sigma_s^e & \text{dans le suscepteur} \\ \sigma_p^e & \text{dans la préforme} \end{cases} \quad \text{et } J_{s\theta} = \begin{cases} J_s & \text{dans l'inducteur} \\ 0 & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

La résolution de ce système permet de calculer la partie réelle  $A_r$  et la partie imaginaire  $A_i$  de la composante orthoradiale du potentiel vecteur  $\mathbf{A}$ . Les pertes par effet Joule sont alors calculées à l'aide de la loi d'Ohm :

$$Q_{th} = \frac{1}{2} \sigma^e \cdot \omega^2 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^* \quad (\text{II-5})$$

Ce modèle a été implémenté numériquement dans un code de calcul par éléments finis (*FlexPDE*). Le maillage et les conditions aux limites sont renseignés sur la Figure II-4.

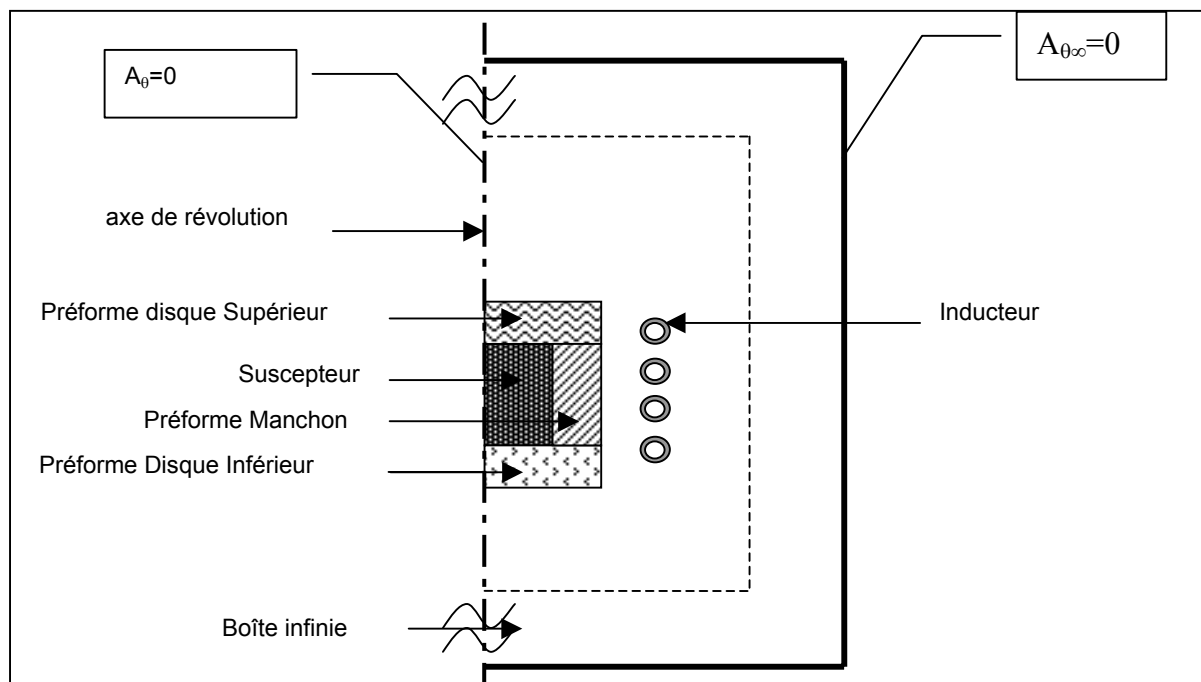


Figure II-4 : Conditions aux limites du modèle de chauffage par induction



La symétrie de révolution impose que le potentiel vecteur soit nul sur l'axe de révolution :  $\mathbf{A}_{(r=0)} = \mathbf{0}$ .

La seconde condition implique que le potentiel vecteur soit nul à l'infini :  $\mathbf{A}_{(r=\infty)} = \mathbf{0}$ . En pratique, cette condition peut être ramenée à une distance finie grâce à une transformation géométrique mais des simulations ont montré qu'il est possible de placer l'"infini" à trois fois la taille représentative du dispositif sans altérer de façon significative la précision des résultats.

Enfin, les lois constitutives choisies sont rassemblées en annexe A. Il est important de noter que la conductivité électrique de la préforme dépend à la fois de la porosité et de la température [Leutard 1999]. Ceci permettra d'étudier l'évolution du couplage électromagnétique sur la préforme en cours de densification ainsi que le couplage avec le sous-modèle de thermique.

### II.2.1.2. Validation numérique du modèle de chauffage inductif

Afin de valider l'implémentation numérique de ce modèle de chauffage inductif dans le code de calcul par éléments finis *FlexPDE*, une confrontation avec un code du commerce (*Flux Expert* [Sabonadière 1981]) a été effectuée. Cette confrontation a été effectuée sur la configuration SFRT4\_01 utilisée par A.-C. Courault [Courault 1998]. Cette configuration ne fait pas intervenir de préforme manchon, mais des préformes en forme de disques placées au-dessus et en dessous du suscepteur.

La Figure II-5 présente la cartographie du terme *Raoc* qui est significatif du champ magnétique et est défini par :

$$Raoc = r \cdot A_r(r, z) \quad (\text{II-6})$$

On constate une bonne adéquation qualitative entre les calculs issus de l'implémentation du modèle sous *FlexPDE* et ceux issus du code commercial *Flux Expert*. Les ordres de grandeurs sont également bien respectés. Une bonne corrélation qualitative est également obtenue pour les champs de puissance volumique (Figure II-6). Les profils radiaux de puissance volumique (Figure II-7) font apparaître un excellent accord quantitatif qui a permis de valider l'implémentation numérique du sous-modèle de chauffage par induction.

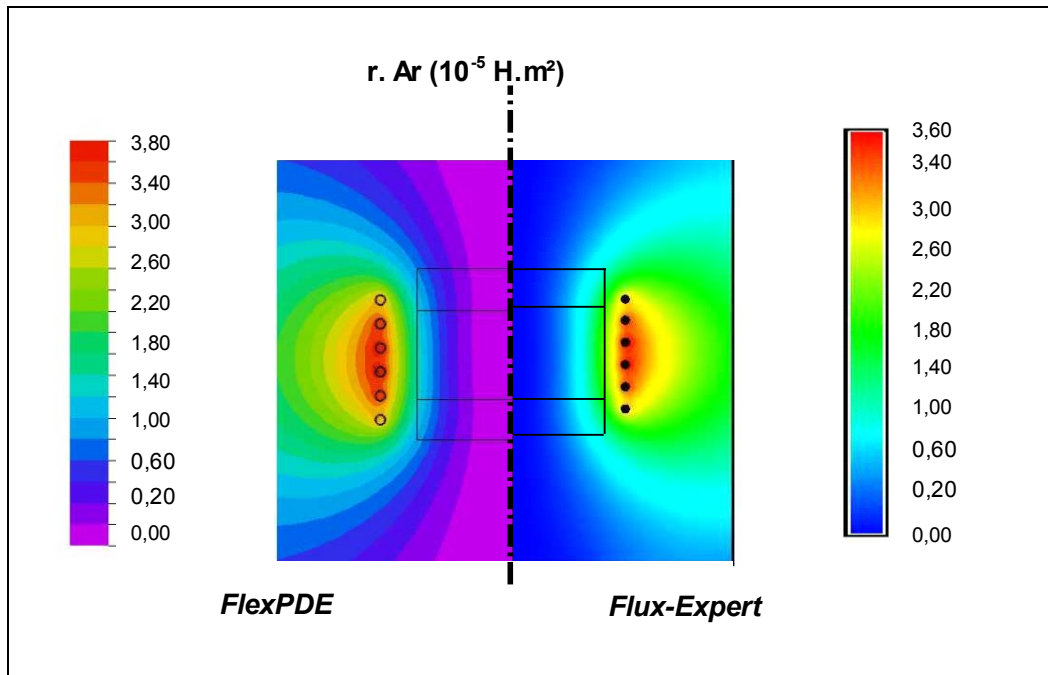


Figure II-5 Comparaison des champs d'induction électromagnétique calculés par FlexPDE et Flux Expert

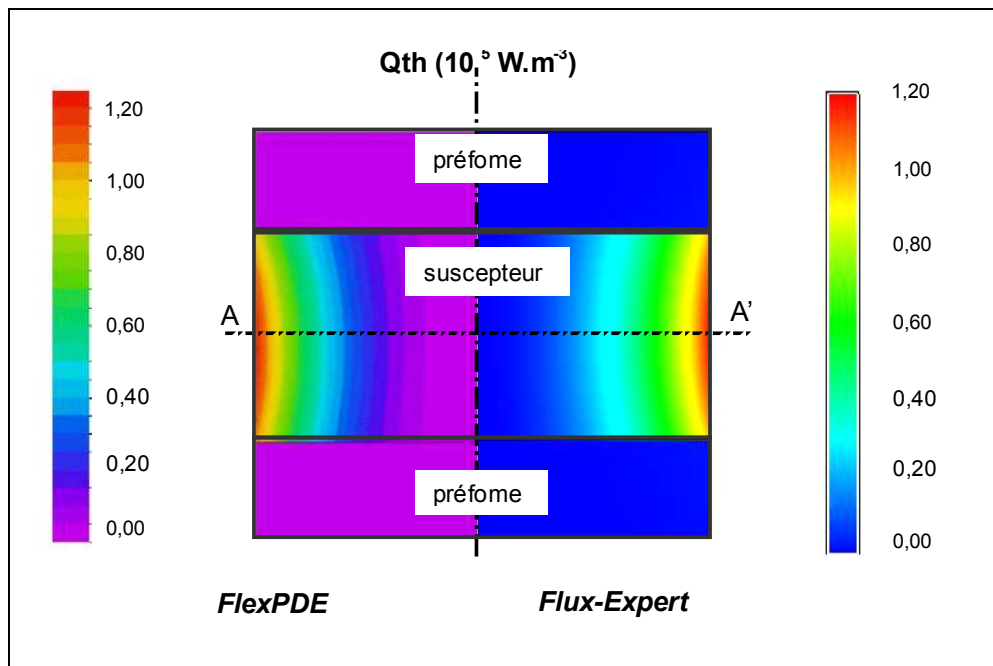


Figure II-6 : Comparaison des puissances volumiques de chauffage dans la préforme et le suscepteur

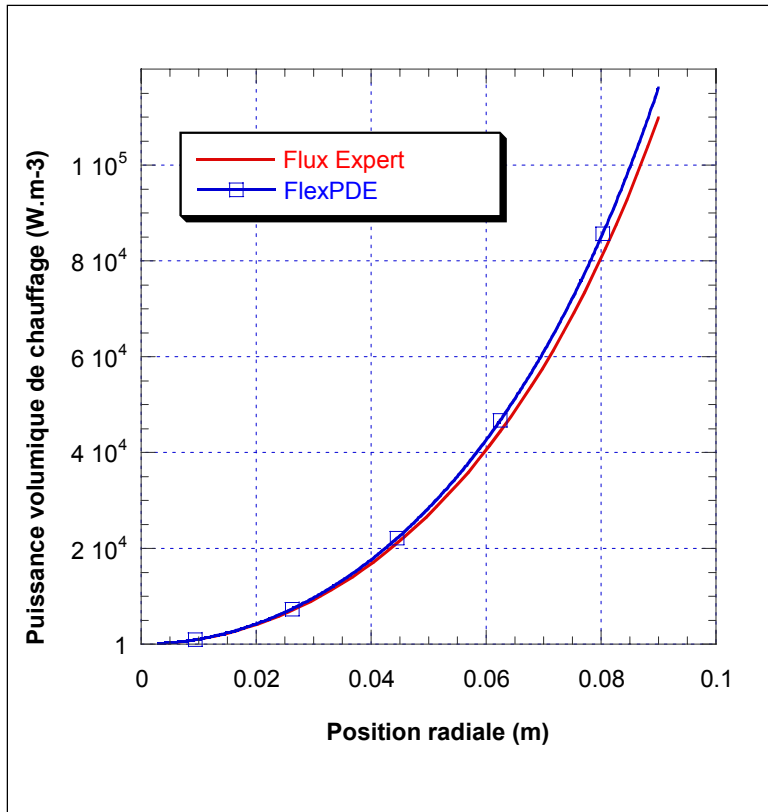


Figure II-7 : Comparaison des profils de puissance volumique de chauffage suivant l'axe de symétrie A-A'

### II.2.2. Chauffage purement résistif

Contrairement au chauffage inductif, le chauffage résistif consiste à faire circuler le courant directement dans la pièce à chauffer, en imposant une différence de potentiel aux bornes de l'élément chauffant (appelé résistor). Dans ce cas, le courant est constant et les équations de Maxwell se simplifient sous la forme d'une équation de conservation de la charge électrique [Sabonnadière].

$$\nabla \operatorname{div}(\sigma^e \cdot \nabla V) = 0 \quad (\text{II-7})$$

En considérant que la totalité de la puissance électrique est transformée en puissance thermique par effet Joule, le terme source de puissance volumique de chauffage  $Q_{th}$  est alors défini par :

$$Q_{th} = \frac{1}{\sigma^e} |\sigma^e \cdot \nabla V|^2 \quad (\text{II-8})$$

Les conditions aux limites traduisent d'une part l'application d'une tension imposée par le générateur aux bornes du résistor (condition de Dirichlet  $V=V_0$ ) et d'autre part un courant nul dans le milieu ambiant de conductivité électrique très faible devant celle de la préforme et du résistor (condition de Neumann  $\nabla V \cdot \mathbf{n}=0$ ). La conductivité électrique est la même que celle utilisée pour le modèle de chauffage inductif.

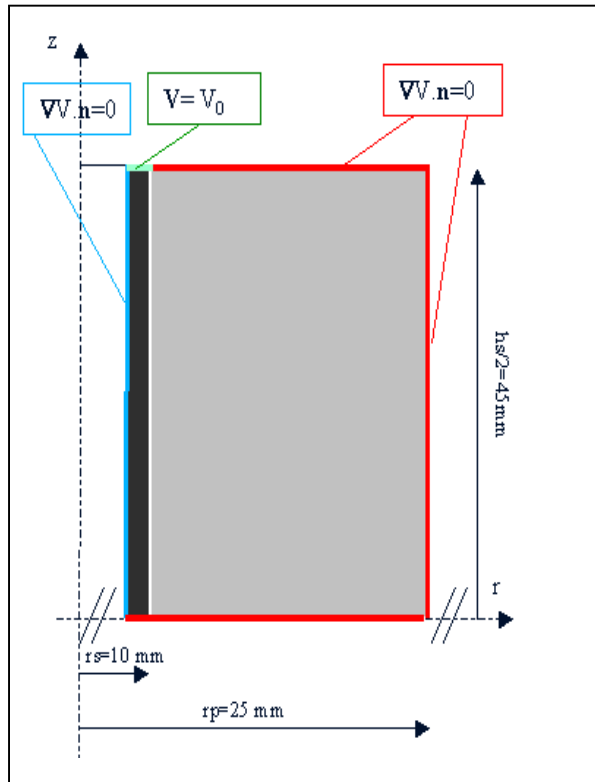


Figure II-8 : Conditions aux limites du calcul de chauffage résistif

### II.3. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur tient une place prépondérante dans le procédé de densification rapide puisque c'est la température qui active la réaction de densification. L'objectif de ce sous-modèle est donc de déterminer le profil thermique au sein de la préforme. Toutefois, il est également indispensable de connaître le champ de température dans l'élément chauffant pour remonter au flux traversant la préforme. En effet, des calculs préliminaires ont montré des écarts importants entre les calculs et les expériences dans le cas où l'on modélisait la partie « élément chauffant » par une Condition aux Limite (CL) de type flux imposé ou température imposée.

La préforme est un milieu poreux rempli d'un fluide ; ainsi, le transfert de chaleur s'effectue suivant différents modes au sein de cette dernière : conduction, convection du fluide et rayonnement [Goyhénèche 1997]. Plusieurs modèles de transfert de chaleur dans un milieu poreux existent. Dans certains cas, une équation de la chaleur est écrite pour chaque phase (solide, liquide, gaz) [Petit 1998]. Il est alors nécessaire de connaître des coefficients d'échange entre les différentes phases. Un tel modèle est principalement utilisé dans le cadre de phénomènes très rapides (explosions de réacteur nucléaires) pour lesquels l'équilibre thermique entre les phases n'a pas le temps de s'effectuer [Petit 1998]. Cependant pour l'application du procédé de densification par caléfaction, où les phénomènes transitoires sont lents (cf échelle des temps § II-6), l'utilisation d'un modèle avec trois équations de la chaleur n'est pas justifiée. Nous ferons donc par la suite l'hypothèse de l'équilibre thermique local entre les différentes phases et le milieu poreux. La conservation de l'énergie se réduit donc à une seule équation appliquée à un Volume Élémentaire Représentatif (VER) pour lequel on déterminera des propriétés effectives (notation : \*).

$$(\rho c)^* \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda^* \nabla T) + (\alpha_l \rho_l c_l \mathbf{V}_l + \alpha_v \rho_v c_v \mathbf{V}_v) \cdot \nabla T = -\Gamma \Delta h_v + Q_{th} \quad (\text{II-9})$$

Cette équation fait intervenir : (i) un terme d'accumulation temporelle, (ii) un terme de conduction dans lequel la conductivité équivalente  $\lambda^*$  traduit tous les modes de transfert (conduction, convection et rayonnement) au sein d'un VER, (iii) un terme convectif qui pourra être négligé dans le cas où la préforme est remplie uniquement de gaz (en raison du faible  $\rho_v c_v$ ), (iv) un terme de puits de chaleur induit par le changement de phase ( $\Gamma$  est le taux de changement de phase), par lequel s'effectue principalement le couplage avec les équations de transport liquide et gazeux au sein de la préforme et (v) un terme source de chaleur produit par effet Joule. Nous considérons ici que le bilan final des différentes réactions chimiques conduisant au dépôt est athermique (pas de terme source ou puits dû aux réactions chimiques). En effet, ces quantités sont négligeables dans le cas de la CVI du pyrocarbone [Reuge 2002]

Différents modèles de conductivités effectives existent en fonction de la géométrie des pores et des différents modes de transfert considérés. Quelques modèles sont rassemblés dans la littérature [Vafai 2000, Kaviany 1991]. Souvent, la loi des mélanges simple (linéaire) donne des résultats satisfaisants, c'est donc la loi retenue. Les propriétés thermiques des divers constituants sont présentées en annexe A.

$$(\rho c)^* = (1 - \varepsilon) \rho_s c_s + \varepsilon \cdot s \cdot \rho_l c_l + \varepsilon \cdot (1 - s) \cdot \rho_v c_v \quad (\text{II-10})$$

$$\lambda^* = (1 - \varepsilon)\lambda_s + \varepsilon \cdot s \cdot \lambda_l + \varepsilon \cdot (1 - s) \cdot \lambda_v \quad (\text{II-11})$$

L'équation de la chaleur est donc résolue sur le domaine constitué par les préformes et l'élément chauffant (Figure II-9). Les conditions aux limites sont : (i) une condition de flux nul (Neumann) sur l'axe de symétrie et (ii) une condition de type convection (Fourier) ou de température imposée (Dirichlet) à l'extérieur de la préforme. Ces deux conditions sont équivalentes lorsque le coefficient de convection est très élevé, ce qui est le cas lorsqu'il y a de l'ébullition à l'extérieur de la préforme. En revanche, une condition de Dirichlet ne peut pas traduire la présence d'une couche de caléfaction à l'extérieur de la préforme en fin de densification. De même, un coefficient d'échange constant n'est pas suffisant pour exprimer les différents régimes d'ébullition hors de la préforme. Le choix d'un coefficient d'échange adapté fait l'objet de la partie III-2.

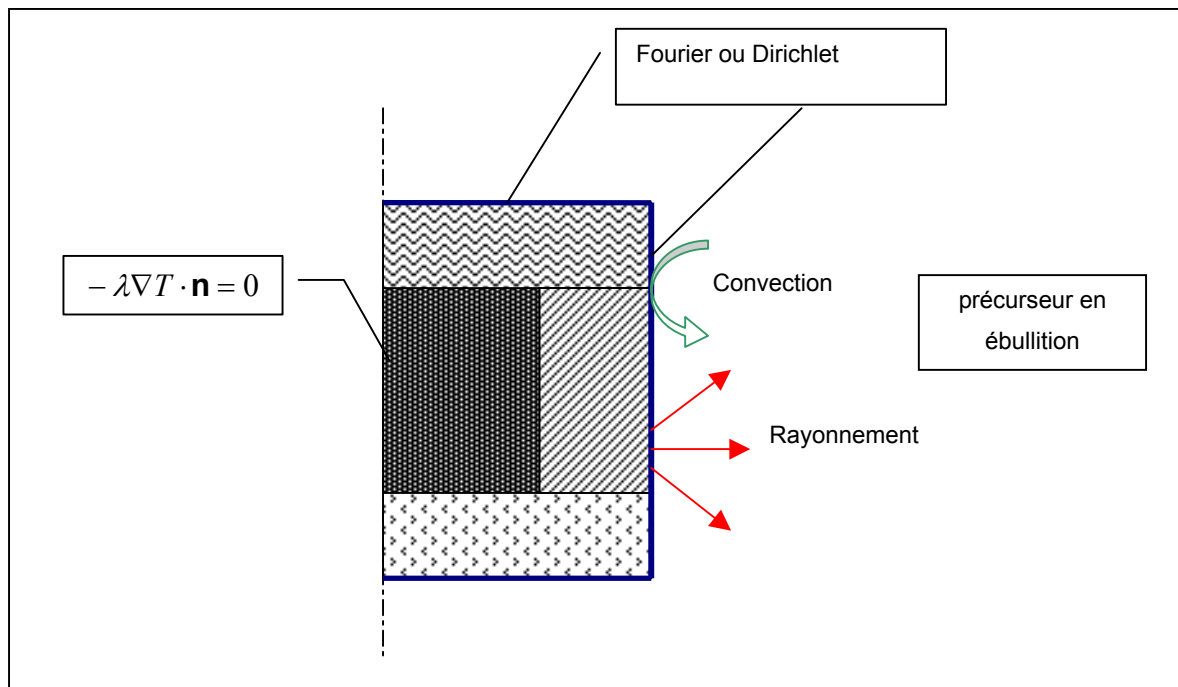


Figure II-9 : Conditions aux limites pour le calcul de thermique

#### II.4. Ebullition

L'ébullition est un phénomène important dans le procédé de densification rapide, tant sur le plan énergétique que pour son influence sur les profils de densification. En effet, l'ébullition consomme près de 80% de l'énergie apportée au système (cf bilan énergétique § IV-1), aussi est-il nécessaire de bien connaître la corrélation entre le flux de masse de gaz nécessaire et l'énergie consommée.

De plus, les résultats expérimentaux [Beaugrand 2000] ont montré que dans certaines configurations, le front d'ébullition se trouvait à l'intérieur même de la préforme. Le profil thermique prend alors l'allure présentée sur la Figure II-10. Cette figure fait apparaître 3 zones importantes dans la préforme vierge. La zone de caléfaction (zone 3) est remplie uniquement de vapeur dont la faible conductivité thermique ( $\approx 0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) conduit à un fort gradient de température ; le transfert de chaleur se fait principalement par conduction. La seconde zone est caractérisée par une température quasi-uniforme (zone 4). Elle est le siège du changement de phase liquide  $\leftrightarrow$  vapeur et le précurseur existe donc sous ces deux phases. Le terme puits de chaleur, dû à l'enthalpie de changement de phase, est alors prépondérant dans le transfert thermique. Enfin, la dernière zone traduit l'existence possible d'une zone de liquide pur (zone 5). Il est important de noter que dans notre système, une telle zone remplie uniquement de liquide n'existe vraisemblablement pas puisqu'on observe un flux gazeux sortir de la préforme.

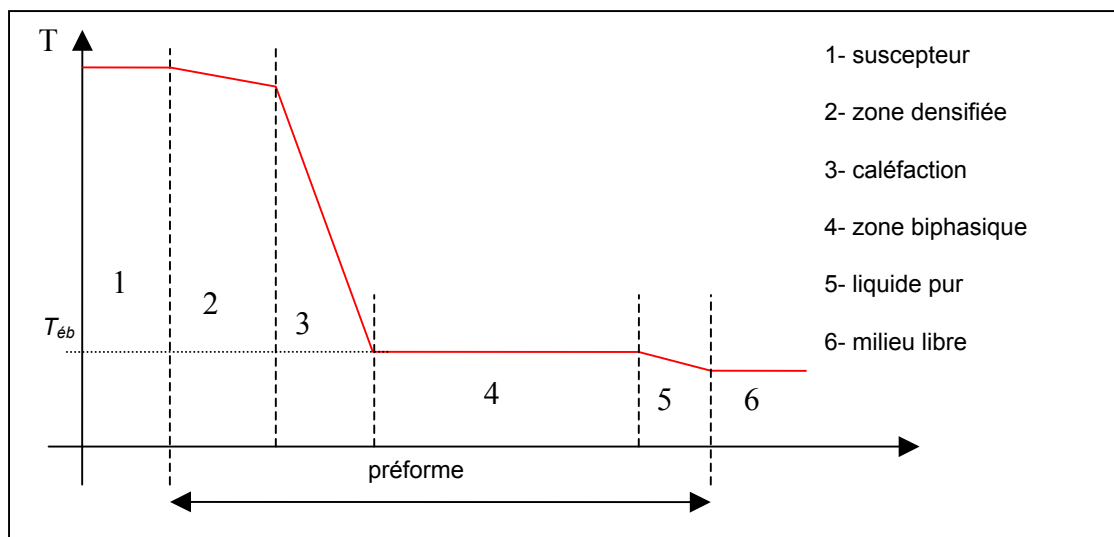


Figure II-10 Profil thermique avec ébullition dans la préforme

L'objectif de cette partie est donc de développer un modèle permettant de prendre en compte la modification du profil thermique dans la préforme sous l'effet du changement de phase.

Les différents modèles d'ébullition rencontrés dans la littérature sont le plus souvent basés sur des modèles d'écoulements multiphasiques avec changement de phase. Leurs applications les plus courantes concernent (i) les écoulements eau-huile dans les sols (application pour la récupération du pétrole dans les différentes nappes [Shutler 1969, Crone 2002, Olivella 2000]), (ii) la prévision du refroidissement du cœur d'un réacteur nucléaire en cas

d'accident [Petit 1998, Berthoud 1994]. Des résultats sur des lits de billes de diamètre calibré ont également été produits pour des études théoriques [Stemmelen 1999]. Même si les milieux poreux évoqués dans ces exemples sont assez différents en terme de structure, de porosité et de propriétés telles que la perméabilité, la phénoménologie reste la même et c'est la raison pour laquelle nous nous sommes orientés vers ce type de modèle.

Les équations de base communes à tous ces modèles traduisent les lois de conservation sur des VER (Volumes Élémentaires Représentatifs) [Miller 1996].

- la conservation de la masse pour chacune des phases liquide et vapeur

$$\begin{cases} \frac{\partial(\alpha_l \rho_l)}{\partial t} + \nabla(\alpha_l \rho_l \cdot \mathbf{V}_l) = \Gamma \\ \frac{\partial(\alpha_v \rho_v)}{\partial t} + \nabla(\alpha_v \rho_v \cdot \mathbf{V}_v) = -\Gamma \end{cases} \quad (\text{II-12})$$

où  $\Gamma$  est le taux de changement de phase.  $\alpha_l$  et  $\alpha_v$  sont respectivement les fractions volumiques du liquide et de la vapeur définies par

$$\begin{cases} \alpha_l = \varepsilon \cdot s \\ \alpha_v = \varepsilon \cdot (1 - s) \end{cases} \quad (\text{II-13})$$

$\varepsilon$  est la porosité et  $s$  la saturation en liquide.

- la conservation de la quantité de mouvement pour chacune des phases liquide et vapeur : elle s'exprime en général directement par une équation déjà intégrée de type Darcy-Brinkman ou Forchheimer [].

$$\begin{cases} -\nabla p_l = \frac{\mu_l}{k \cdot k_{rl}} \mathbf{V}_l + \frac{\rho_l}{\eta \cdot \eta_{rl}} |\mathbf{V}_l| \cdot \mathbf{V}_l - \rho_l \cdot \mathbf{g} \\ -\nabla p_v = \frac{\mu_v}{k \cdot k_{rv}} \mathbf{V}_v + \frac{\rho_v}{\eta \cdot \eta_{rv}} |\mathbf{V}_v| \cdot \mathbf{V}_v - \rho_v \cdot \mathbf{g} \end{cases} \quad (\text{II-14})$$

Ce système relie les gradients de pression du liquide et de la vapeur aux vitesses respectives de liquide et de vapeur. Le premier terme de chacune des équations est le terme « classique » de Darcy. Il fait intervenir des caractéristiques du fluide (viscosité  $\mu_i$ ) et des propriétés de la préforme (perméabilité  $k$  et perméabilité relative  $k_r$ ). La seconde partie des équations permet de prendre en compte d'éventuels écoulements turbulents à l'intérieur de la préforme par le biais d'un terme quadratique. Elle fait intervenir la passabilité  $\eta$  de la préforme, ainsi que les passabilités relatives de la vapeur et du liquide  $\eta_{rv}$  et  $\eta_{rl}$ . Ce terme sera négligé dans notre



étude. Enfin, le dernier terme modélise les effets de la gravité. L'étude menée par [Beaugrand 2000-2] a montré que le terme dû à la gravité ne peut pas toujours être négligé. Divers modèles existent dans la littérature pour exprimer les perméabilités relatives en fonction de la saturation  $s$ . Parmi les différents modèles recensés par [Kaviany 1991], nous avons retenu ceux présentés au tableau Y.

- l'équation de la chaleur. Bien que le bilan global de la chaleur fasse partie d'un autre sous-modèle, l'équation de la chaleur apparaît ici car on la retrouve dans tous les modèles d'ébullition. En effet, le couplage très fort existant entre écoulements avec changement de phase et thermique oblige à traiter l'équation de la chaleur en même temps que les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement.

Afin d'assurer la fermeture du problème, des équations supplémentaires sont nécessaires. La première relation de fermeture est associée aux phénomènes capillaires. Elle donne l'expression de la pression capillaire qui est la différence de pression entre le liquide et la vapeur :

$$p_v - p_l = p_c = \sigma \cdot \cos(\theta) \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon}{k}} \cdot J(s) \quad (\text{II-15})$$

où  $\theta$  est l'angle de contact entre le liquide et le gaz et  $J(s)$  est une fonction de la saturation en liquide  $s$ . De nombreuses corrélations existent pour la fonction  $J(s)$  appelée fonction de Leverett [Buckley 1942]. Les relations retenues pour cette étude sont présentées en annexe A :

La seconde relation de fermeture traduit l'équilibre ou au contraire le non équilibre thermodynamique. Dans le premier cas, la pression de vapeur est directement reliée à la pression capillaire et à la température par la relation de Kelvin-Laplace:

$$p_c = p_{sat} \cdot \exp\left(-\frac{2\sigma/R}{\rho_l \mathcal{R}T}\right) \quad (\text{II-16})$$

La seconde possibilité est d'écrire une relation traduisant le non-équilibre thermodynamique. Une telle relation exprime le taux de changement de phase en fonction de l'écart à la courbe de saturation. Parmi les diverses corrélations, nous avons retenu la relation de Theofanous et Amarasoorya [Amarasoorya 1991] qui exprime le taux d'évaporation en fonction de l'écart à la pression de saturation :

$$\Gamma = \frac{\rho_v}{\tau} \left( \frac{p_{sat}}{p_v} \right)^{\gamma-1} \quad (\text{II-17})$$

où  $\tau$  est une constante de temps classiquement comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-4}$  s [Meignen 2001] et  $\gamma$  est le rapport de la capacité calorifique massique à pression constante sur la capacité à volume constant pour le gaz..

Cette formulation de non-équilibre thermodynamique paraît plus propice à une implémentation numérique dans un code de calcul par éléments finis. En effet, elle permet de conserver la symétrie (liquide/vapeur) du problème. De plus, elle fait intervenir des grandeurs définies sur tout le domaine de la préforme, alors que les relations d'équilibre thermodynamique font appel à la pression capillaire qui n'a de sens que dans la zone diphasique. Ceci est la principale raison pour laquelle cette relation est utilisée dans les codes d'ébullition [Meignen 2001]. Nous avons donc retenu cette formulation du non-équilibre thermodynamique local pour la suite de notre étude.

Enfin, la fermeture du problème s'effectue grâce aux lois de comportement permettant d'exprimer les propriétés (viscosités, conductivités, angle de contact, tension interfaciale) en fonction des inconnues du problème : principalement la température, la saturation en liquide et la porosité. Les propriétés des constituants ainsi que les lois permettant d'obtenir les propriétés effectives sont rappelées en annexe A.

Les équations de conservation de la quantité de mouvement étant déjà intégrées, le modèle se résume donc à trois équations différentielles (deux de conservation de la masse et une équation de la chaleur) avec trois inconnues  $p_v$ ,  $p_l$  et  $T$ . Le traitement de ces équations et leur résolution diffèrent ensuite suivant les applications. Il est possible de les regrouper en deux grandes familles :

- (i) les modèles à recherche de position de frontière [Jamet 2000, Parmentier 1979, Harris 2001]. Ces modèles conduisent souvent à des solutions quasi-analytiques. Ils sont particulièrement intéressants dans le cadre d'études de prédimensionnement pour des configurations 1D ou des écoulements le long d'une paroi plane chaude [Cheng 1981]. En effet, la recherche de front dans l'espace (2D et 3D) devient plus délicate et fait appel à des algorithmes délicats à mettre en œuvre. Un premier modèle de ce type a pu être adapté au code de calcul par éléments finis *FlexPDE* et a permis de retrouver les allures des profils de saturations rencontrés dans la littérature [Crone 2002]. Cependant,

son adaptation aux configurations 2D n'est pas possible directement, aussi est-t-il nécessaire de s'intéresser à une autre catégorie de modèles.

- (ii) les modèles faisant appel uniquement à des résolutions numériques par Eléments Finis ou Volumes Finis [Celia 1992, ]. La simplification des équations est vite limitée et la plus grande difficulté réside dans le choix d'algorithmes numériques robustes et bien adaptés à des singularités. Effectivement, ce type de modèle applique les mêmes équations partout dans la préforme, or les variables ne sont pas définies sur tout le domaine de la préforme. Par exemple, la pression du liquide n'a pas de sens dans la zone de caléfaction. Les équations de conservation liées à  $p_l$  se singularisent et conduisent à des solutions triviales délicates à résoudre numériquement. Quelques méthodes permettent de contourner ces difficultés. Parmi elles, la méthode dite « two phase mixture model » (également appelée « fractional flow approach ») [Wang 1993\_1 et 2, Binning 1999] semble avantageuse puisque le fluide est considéré en tout point comme un mélange. Ainsi, les grandeurs liées au « mélange » sont définies partout dans la préforme. Cette méthode semble la plus adaptée à notre problématique.

Cependant l'implémentation numérique sur le code de calcul FlexPDE s'est avérée infructueuse. Les algorithmes implémentés dans ce code de calcul EF ne semblent pas assez robustes pour pouvoir traiter les brusques variations de saturation au voisinage de  $s = 0$  et de  $s = 1$ .

Notre étude est par la suite centrée sur les configurations où le front d'ébullition est à l'extérieur de la préforme. En effet, nous n'avons pas disposé du temps nécessaire au développement d'un code de calcul dédié à l'ébullition en milieu poreux et nous nous sommes heurtés à des difficultés d'approvisionnement des codes commerciaux [Lines 2000] (codes dédiés à la sûreté nucléaire MC3DREPO ou Cathare), Les cas étudiés correspondent à des configurations où la préforme est uniquement remplie de gaz. Ils sont couramment rencontrés dans les configurations où la préforme est enroulée dans du Gore Tex. S. Beaugrand a en effet montré que le Gore Tex permettait de repousser la zone biphasique à l'extérieur de la préforme [Beaugrand 2000]; ceci a été confirmé dans d'autres études [Lucas 2002, Lachaud 2002].

## **II.5. Diffusion et réaction**

Cette partie vise à modéliser les phénomènes chimiques conduisant au dépôt de pyrocarbone à partir d'un précurseur carboné. Il est donc ici question de réactions chimiques ainsi que de transport d'espèces. Ce modèle nécessite (i) un bilan réactionnel global ainsi que la cinétique associée et (ii) des équations de conservation pour les différentes espèces chimiques.

Il est tout d'abord important de remarquer que (i) le fort bouillonnement à l'extérieur de la préforme permet d'homogénéiser le fluide, et (ii) les quantités de produits sont très inférieures à la quantité de précurseur liquide (85% à 95% de cyclohexane dans le liquide résiduel après densification [Beaugrand 2000]). Nous ferons donc par la suite l'hypothèse que la phase liquide est uniquement constituée de précurseur et nous nous intéresserons donc seulement au transport d'espèce dans la phase gazeuse à l'intérieur de la préforme. Ainsi les phénomènes modélisés dans ce sous-ensemble de « Diffusion-réaction » sont semblables à ceux intervenant dans les procédés CVI plus classiques. Aussi, la construction de ce sous-modèle s'est-elle fortement appuyée sur certains travaux de modélisation de la CVI à l'échelle de la préforme [Reuge 2002, Descamps 2000, Leutard 2001]. Toutefois, certaines conditions sont spécifiques au procédé de densification par caléfaction : (i) un fort gradient thermique ( $1000 \text{ K.cm}^{-1}$ ) et (ii) une pression d'enceinte élevée (de 1 à 10 bars). Une attention particulière sera ainsi portée sur les conséquences de ces conditions lors des simplifications conduisant à l'établissement des équations aux dérivées partielles. Le modèle présenté ici est celui utilisé par F. Pailler [Pailler 2000]. Grâce à une étude 1D, il a montré que ce modèle simple permettait de rendre compte (i) du phénomène de propagation de front de densification ainsi que (ii) de l'existence de situations où l'on obtient des porosités résiduelles.

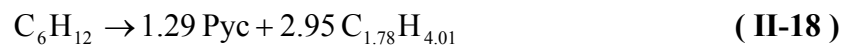
### **II.5.1. Bilan réactionnel**

Les mécanismes réactionnels conduisant au dépôt de pyrocarbone à partir d'un précurseur carboné sont complexes et encore aujourd'hui controversés [Le Poche 2003]. De plus, en dépit de certaines études [Arabike 1981, Korzun 1979, Tsang 1978, Fabus 1964], il n'existe pas, à notre connaissance, de mécanisme complet établi pour le dépôt de pyrocarbone à partir du cyclohexane. L'étude de ces mécanismes n'étant pas l'objectif de ce travail, un bilan chimique simplifié et basé sur des observations expérimentales sera utilisé dans le cadre de cette modélisation.

Le bilan proposé a été établi pour modéliser (i) le rendement global en carbone et (ii) la limitation de l'apport de masse par diffusion du cyclohexane à travers les produits gazeux. Le

rendement en carbone est issu des résultats expérimentaux de [Beaugrand 2000]. Une espèce gazeuse carbonée X, qualifiée de « virtuelle » car n'ayant pas de réalité physique, a été choisie pour représenter l'ensemble des sous-produits gazeux. Son coefficient stoechiométrique a été calculé grâce à l'analyse des gaz en sortie de réacteur [Beaugrand 2000]. Cette analyse a mis en évidence la présence majoritaire d'hydrogène et d'espèces carbonées légères (jusqu'en C<sub>6</sub>) dans le gaz et d'espèces lourdes (C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>) dans le liquide résiduel. Enfin, la composition de l'espèce X a été choisie pour équilibrer le bilan réactionnel. On fait ici l'hypothèse selon laquelle X a des propriétés représentatives (principalement coefficient de diffusion) du milieu constitué par l'ensemble des produits gazeux issus des réactions chimiques. Par défaut les propriétés de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sont choisies car c'est une espèce dont la composition est proche de X. Une étude de sensibilité sur les coefficients de diffusion sera alors indispensable pour valider cette hypothèse. De même il sera important d'étudier l'influence du choix du coefficient stoechiométrique de X sur la vitesse de densification. En effet, le coefficient choisi ne tient pas compte des espèces lourdes qui peuvent avoir un rôle important dans le transport de masse.

Finalement, le bilan réactionnel retenu est :



La cinétique associée à ce bilan réactionnel a été déterminée par méthode inverse par [Beaugrand 2000]. Des travaux antérieurs [Arabike 1981, Korzun 1979, Tsang 1978, Fabus 1964] ont tout d'abord montré que la cinétique globale de la réaction de décomposition du cyclohexane était d'ordre un. Une loi de type Arrhénius-Kooij a été choisie pour exprimer la constante cinétique  $k_g$ . La confrontation d'un modèle de densification à l'échelle de la fibre avec les mesures d'épaisseurs de dépôt au cours de la densification [Rovillain 1999] a permis d'ajuster les paramètres de la loi cinétique. La loi retenue pour la cinétique globale est :

$$k_g = 8,0 \cdot T^{2,02} \exp\left(-\frac{3,05 \cdot 10^5}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (\text{II-19})$$

Le modèle chimique de dépôt proposé ici est certes très simplifié et ne permet pas d'étudier le type de pyrocarbone déposé en fonction des conditions expérimentales. Pour ce faire, une étude approfondie des mécanismes réactionnels serait nécessaire. Il permet tout de même d'étudier la compétition entre transport de masse et réaction, ce qui est un paramètre important pour la qualité de la densification. En revanche, la simplicité de ce modèle permet

de faire intervenir seulement deux espèces gazeuses et donc de traiter le transport d'espèces dans le cas simplifié de la diffusion binaire. Il serait toutefois possible d'implémenter un mécanisme plus complexe à plusieurs espèces ; dans un tel cas, la méthode de bifurcation pourrait être appliquée au calcul des flux diffusifs sans altérer la précision des calculs [Reuge 2003].

## II.5.2. Equations de conservation des espèces dans le milieu poreux

### *II.5.2.1. Forme générale des équations de conservations des espèces*

Les équations de conservation des espèces gazeuses en milieu poreux sont déterminées en moyennant les équations de conservation locales sur un V.E.R. de porosité  $\varepsilon$ . Une démonstration de l'obtention de ce type d'équations est proposée par Quintard et Whitaker [Quintard 1993]. On obtient ainsi pour chaque espèce gazeuse  $i$  une équation de la forme :

$$\frac{\partial(\alpha_i \rho_i^0)}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}_i^t = S_i \quad (\text{II-20})$$

où  $\alpha_i$  est la fraction volumique occupée par l'espèce  $i$  de masse volumique  $\rho_i^0$ .  $S_i$  est le taux de production de l'espèce  $i$  (dû aux réactions chimiques) et  $\mathbf{j}_i^t$  est le flux massique total de l'espèce  $i$ .

$\alpha_i$  n'étant pas une grandeur facilement contrôlable, en particulier pour les conditions aux limites, il est préférable de travailler avec les pressions partielles  $p_i$ . Il est donc utile de réécrire l'équation ( II.16 ) avec  $p_i$  pour inconnue.

Soit  $\rho_i$  la masse volumique partielle de  $i$  définie par :

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_{\text{gaz}}} \quad (\text{II-21})$$

On peut alors aisément montrer que  $\alpha_i \rho_i^0 = \varepsilon \rho_i$ . On note que l'on retrouve donc les équations locales de conservations des espèces en milieu libre pondérées par la porosité  $\varepsilon$ . De la même manière on tiendra compte du fait que tout le volume n'est pas accessible par le gaz en pondérant les coefficients de diffusion par  $\varepsilon$ .

Dans le cadre de notre étude, les gaz considérés pour la diffusion sont principalement du cyclohexane, de l'hydrogène et des espèces carbonées légères en  $C_2$ . En effet, on fait l'hypothèse que les intermédiaires réactionnels lourds conduisant au dépôt sont totalement

consommés par les réactions hétérogènes et ne diffusent donc pratiquement pas. Les températures critiques de ces espèces vont de 33 K pour H<sub>2</sub> à 553 K pour le cyclohexane [Reid]. Or, La gamme de température dans la préforme s'étale de 353 K à 1400 K. Il est classiquement admis qu'un gaz a les propriétés d'un gaz parfait si la pression est faible ou si sa température est au moins d'environ deux fois sa température critique [Reid 1987]. Ceci signifie que l'hydrogène peut aisément être considéré comme un gaz parfait. En ce qui concerne le cyclohexane et les espèces carbonées dont les températures critiques sont plus élevées, nous ferons toujours la même hypothèse du gaz parfait puisque les pressions de l'enceinte (1 à 2 bar) demeurent relativement faibles devant les pressions critiques (41 bar pour le cyclohexane). Ainsi :

$$\rho_i = \frac{p_i M_i}{\mathfrak{R}T} \quad (\text{II-22})$$

où  $M_i$  est la masse molaire de  $i$  et  $p_i$  la pression partielle de  $i$  définie par

$$p_i = x_i p \quad (\text{II-23})$$

où  $x_i$  est la fraction molaire en espèce  $i$  et  $p$  la pression totale.

L'équation II-16 peut alors s'écrire sous la forme suivante.

$$\frac{\partial \left( \frac{\varepsilon M_i p_i}{\mathfrak{R}T} \right)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i^t = S_i \quad (\text{II-24})$$

Une équation similaire peut être écrite pour la conservation du pyrocarbone. Ce dernier étant solide, on a bien sûr  $\mathbf{j}_{pyc}^t = 0$ . En considérant que la masse volumique du pyrocarbone est constante, on obtient alors l'équation d'évolution de la porosité :

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{1}{\rho_{pyc}} S_{pyc} \quad (\text{II-25})$$

### II.5.2.2. Détermination du taux massique de production de l'espèce $i$

Soit la réaction chimique suivante faisant intervenir les espèces  $E_i$  avec les coefficients stoechiométriques  $\nu_i^+$  et  $\nu_i^-$  :



Le taux massique de production ou consommation  $S_i$  est défini par [Levenspiel 1972]:

$$S_i = M_i \nu_i^- k_{\text{homogène}} \prod_j C_j^{\nu_{ij}^0} \quad (\text{II-26})$$

où  $\nu_{ij}^0$  est l'ordre de la cinétique par rapport à l'espèce  $j$ .

Dans le cas d'une réaction hétérogène dans un milieu poreux, ce taux réactionnel est pondéré par la surface spécifique  $\sigma_v$  (ou surface volumique) [Sotirchos 1990]. L'équation II-26 devient alors :

$$S_i = \sigma_v M_i \nu_i^- k_{\text{hétérogène}} \prod_j C_j^{\nu_{ij}^0} \quad (\text{II-27})$$

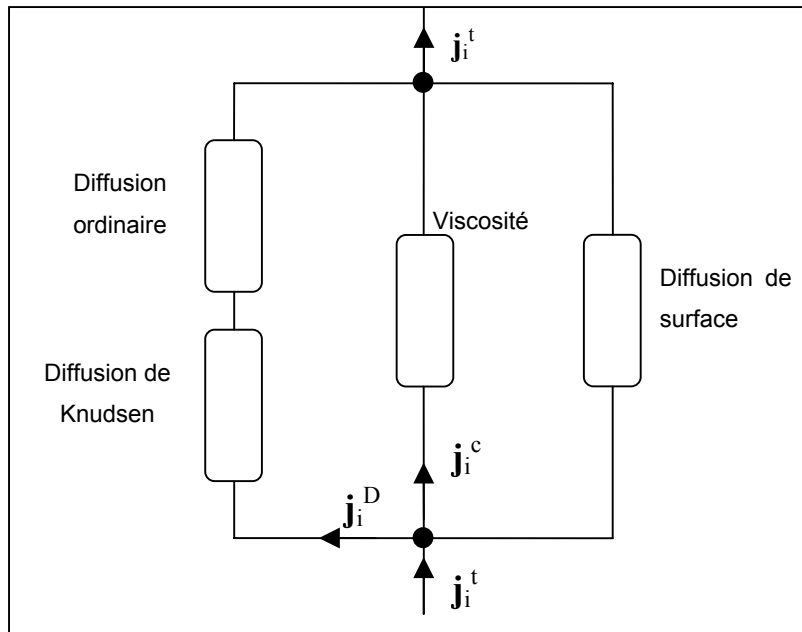
### II.5.3. Expression des flux

Le transport d'espèces en milieu poreux est un phénomène complexe puisqu'il fait intervenir à la fois les phénomènes de viscosité liés au déplacement global du fluide dans le milieu poreux, mais également des phénomènes de diffusion liés aux collisions entre molécules de différentes espèces (diffusion ordinaire) ainsi qu'aux collisions différentes de chaque espèce avec les parois du milieu poreux (diffusion de Knudsen). Toutefois, afin de représenter simplement les interactions entre les différents phénomènes de diffusion, une analogie électrique a été proposée par Mason et Evans [Mason 1969]. La Figure II-11 met ainsi en évidence l'additivité des flux diffusifs et visqueux et une association en série des phénomènes de diffusion ordinaire et de Knudsen. Le flux total  $\mathbf{j}_i^t$  du composant  $i$  s'écrit alors :

$$\mathbf{j}_i^t = \mathbf{j}_i^c + \mathbf{j}_i^D \quad (\text{II-28})$$

où  $\mathbf{j}_i^c$  est le flux convectif et  $\mathbf{j}_i^D$  le flux diffusif.





**Figure II-11 : Schéma électrique équivalent au transport d'espèces dans un milieu poreux, d'après [Mason 1969]**

*II.5.3.1. Calcul du flux convectif (flux visqueux)*

Le flux convectif est lié au gradient de pression totale, il représente les effets de la viscosité. Il est déterminé par l'équation de Darcy :

$$\mathbf{J}_i^c = -c_i \frac{k}{\mu^*} \nabla p \quad (\text{II-29})$$

où  $k$  est la perméabilité de la préforme et  $\mu^*$  est la viscosité du mélange du fluide. Dans cette étude  $k$  sera considéré comme une grandeur scalaire déterminée par un modèle théorique pour un milieu poreux constitué de pores cylindriques (équation II-30). Ce type de modèle convient particulièrement bien aux préformes de type RVC 2000. En revanche, si l'on souhaite étudier les effets d'anisotropie induits par la structure en couches des préformes de type Novoltex,  $k$  devra être considéré comme un tenseur. Les différents termes de ce tenseur pourront par la suite être alimentés par les méthodes issues des travaux d'O. Coindreau [Coindreau 2003].

$$k = \frac{\varepsilon}{\eta_v} \frac{d_p^2}{32} \quad (\text{II-30})$$

où  $\eta_v$  est la tortuosité du milieu poreux (grandeur permettant de rendre compte des écarts au modèle théorique et généralement supérieure à 1) et  $d_p$  est le diamètre moyen des pores qui peut être évalué par [Satterfield 1970] :

$$d_p = \frac{4\varepsilon}{\sigma_v} \quad (\text{II-31})$$

### II.5.3.2. Calcul des flux diffusifs

Dans un milieu libre, le calcul des flux diffusifs se fait grâce aux équations de Stefan-Maxwell, qui traduisent la conservation de la quantité de mouvement de chacune des espèces. Ce système d'équations permet de relier les flux diffusifs aux différentes forces s'appliquant sur les molécules [Taylor 1993]. Dans le procédé de densification par caléfaction, les différentes forces susceptibles d'agir sont : (i) le gradient de concentration, (ii) le gradient de pression total et (iii) le gradient de température [Hirschfelder 1963]. Il est en effet possible de négliger les effets de diffusion forcée qui n'ont lieu que sous l'application de forces extérieures au système (gravité, ultracentrifugation, diffusion dans des électrolytes). La forme générale des équations de Stefan-Maxwell pour la diffusion multicomposants est alors [Mason 1983] :

$$-\sum_{j=1}^n \frac{x_j \mathbf{J}_i^D - x_i \mathbf{J}_j^D}{c \cdot D_{ij}} = \nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla \ln p + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \nabla \ln T \quad (\text{II-32})$$

où  $\alpha_{ij}$  est un terme de thermodiffusion, généralement de l'ordre de 0,1 à 1 pour les gaz [Galliéro 2003]. En CVI isotherme isobare, il est aisé de faire l'hypothèse que les gradients de pression et de température sont quasiment nuls et donc que la diffusion se fait uniquement sous l'effet du gradient de concentration. En revanche dans le procédé de densification par caléfaction et en CVI à gradient thermique (TGCVI), les gradients de température peuvent atteindre  $1000 \text{ K.cm}^{-1}$ . Il est donc important d'étudier l'ordre de grandeur de la thermodiffusion (ou effet Soret). En effet, plusieurs auteurs ont montré que cet effet de second ordre [Kempers 2002] ne pouvait pas toujours être négligé dans le transport diffusif en milieu poreux [Costesèque 2002, Ouarzazi 2002, Lacabanne 2002]. Considérons par exemple la configuration expérimentale CRPP [Lucas 2002]. Le gradient thermique est d'environ  $1000 \text{ K.cm}^{-1}$ , la température moyenne est  $T_m=1000 \text{ K}$ , le gradient de fraction molaire correspondant est de  $1.10^{-2} \text{ m}^{-1}$  (le cyclohexane pur est à l'extérieur de la préforme et sa fraction molaire est presque nulle au fond du front de densification). Etudions donc les ordres de grandeur des différentes forces de l'équation (II-32) dans le cas de la diffusion de deux espèces.

$$\nabla x_i \approx 1.10^2 \text{ m}^{-1} \quad (\text{II-33})$$

$$(x_i - \omega_i) \nabla \ln p \approx x_i \frac{\nabla p}{p} \approx 1 \frac{1.10^5 \cdot 10^2}{0,5 \cdot 10^5} \approx 20 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \quad (\text{II-34})$$

$$x_1 (1 - x_1) \alpha_{ij} \frac{\nabla T}{T} \approx 0,5 \cdot 0,1 \cdot \frac{1000 \cdot 10^2}{1000} \approx 0,05 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1} \quad (\text{II-35})$$

L'étude de ces ordres de grandeurs montre qu'il est possible de négliger en première approximation la thermodiffusion. Ainsi le système d'équations (II-32) se simplifie en :

$$-\sum_{j=1}^n \frac{x_j \mathbf{J}_i^D - x_i \mathbf{J}_j^D}{c \cdot D_{ij}} = \nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla \ln p \quad (\text{II-36})$$

A partir de ces équations (II-36) et de l'hypothèse de séparation des flux (figure II-10) Mason et Malinauskass ont développé un modèle de diffusion multi-composants appliqué au milieu poreux et appelé « Dusty Gas Model » [Mason 1983]. L'idée originale de ce modèle consiste à considérer le milieu poreux comme une espèce gazeuse très lourde et de vitesse nulle : la « poussière » (dusty). Cette hypothèse conduit à écrire que pour toutes les espèces gazeuses,  $\omega_i \ll x_i$ . En séparant le terme dû au poreux des autres espèces gazeuses, on obtient finalement le système suivant où les effets du milieu poreux se retrouvent dans le coefficient de diffusion de Knudsen  $D_i^K$ :

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^n \frac{x_j \mathbf{J}_i^D - x_i \mathbf{J}_j^D}{D_{ij}} + \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} = -\frac{\nabla p_i}{\mathfrak{R}T} \\ \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} = \frac{\nabla p}{\mathfrak{R}T} \end{cases} \quad (\text{II-37})$$

Notons qu'il existe un autre modèle de diffusion multi-composants en milieu poreux : le « Binary Friction Model » de Kerkhof [Kerkhof 1996]. Au lieu de présupposer une séparation en parallèle des flux diffusif et visqueux, le BFM comptabilise les forces de friction s'exerçant sur une espèce donnée ; les forces de friction contre la paroi sont la résultante en parallèle du transport visqueux et de la diffusion de Knudsen. Ces deux modèles étant algébriquement équivalents [Reuge 2003], nous nous en tiendrons au « Dusty Gas Model ».

### II.5.4. Bilan : équations de diffusion-réaction implémentées

Il est donc choisi d'appliquer ces équations de conservations au bilan réactionnel retenu au § II-5-2, pour les espèces : (i) cyclohexane (indice c), (ii) espèce gazeuse X (indice x) et (iii) le pyrocarbone déposé. Cette dernière équation est l'équation d'évolution du milieu poreux, elle est écrite avec la porosité  $\varepsilon$  pour inconnue.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \left( \frac{\varepsilon \cdot p_c}{\mathfrak{R}T} \right)}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_c^t = R_c \\ \frac{\partial \left( \frac{\varepsilon \cdot p_x}{\mathfrak{R}T} \right)}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_x^t = -2,95 \cdot R_c \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = 1,29 \cdot R_c \end{array} \right. \quad (\text{II-38})$$

Où  $R_c$  est le taux de consommation en cyclohexane défini par :

$$R_c = -\sigma_v \cdot k_g(T) \cdot \frac{p_c}{\mathfrak{R}T} \quad (\text{II-39})$$

Enfin, les flux sont calculés dans ce cas limité à deux espèces par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{J}_1^t = \left[ -\frac{x_1 D_1^K D_2^K + D_1^K D_{12}}{x_1 D_2^K + D_{12} + x_2 D_1^K} \frac{\nabla p_1}{\mathfrak{R}T} - \frac{x_1 D_1^K D_2^K}{x_1 D_2^K + D_{12} + x_2 D_1^K} \frac{\nabla p_2}{\mathfrak{R}T} \right] - \frac{p_1}{\mathfrak{R}T} \frac{k}{\mu^*} \nabla p \\ \mathbf{J}_2^t = \left[ -\frac{x_2 D_1^K D_2^K}{x_1 D_2^K + D_{12} + x_2 D_1^K} \frac{\nabla p_1}{\mathfrak{R}T} - \frac{x_2 D_1^K D_2^K + D_2^K D_{12}}{x_1 D_2^K + D_{12} + x_2 D_1^K} \frac{\nabla p_2}{\mathfrak{R}T} \right] - \frac{p_2}{\mathfrak{R}T} \frac{k}{\mu^*} \nabla p \end{array} \right. \quad -(\text{II-40})$$

Où  $D_i^K$  et  $D_{12}$  sont respectivement les coefficients de diffusion de Knudsen :

$$D_i^K = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon}{\eta_K} \sqrt{\frac{8 \cdot \mathfrak{R}T}{\pi M_i}} \cdot d_p \quad (\text{II-41})$$

et de diffusion binaire évalués par [Reid 1987] :

$$D_{12} = \frac{\varepsilon}{\eta_b} \frac{0,00266 \cdot 10^{-4} T^{3/2}}{p_{bar} \sqrt{M_{12}} \sigma_{12}^2 \Omega_d} \quad (\text{II-42})$$

Les différentes constantes des espèces nécessaires au calcul des coefficients de diffusion sont rappelées en annexe A.

Ce sous-modèle permet donc de déterminer l'évolution de la porosité au cours de la densification à partir de la température ; celle-ci influe principalement sur la cinétique réactionnelle.

## **II.6. Intégration des modèles**

Plusieurs modèles de phénomènes ont été construits ci dessus. L'objectif de cette partie est de présenter l'assemblage de ces sous-modèles au sein d'une chaîne de calcul cohérente. Afin de déterminer la structure de cette chaîne de calcul, les temps caractéristiques des divers phénomènes ont été reportés sur l'échelle des temps de la Figure II-12 et comparés. Cette échelle met en évidence une large gamme de temps allant de 10<sup>-5</sup> s pour les temps caractéristiques des phénomènes d'induction électromagnétique, à plusieurs heures pour les temps de densification de pièces.

La première conclusion qu'il est possible de faire grâce à l'analyse de cette échelle est que, étant donné les faibles temps du chauffage par induction devant les autres phénomènes, il est possible de modéliser le chauffage par induction dans le cadre de l'Approximation des Régimes Quasi Stationnaires (ARQS).

La seconde point que l'on peut déduire de cette échelle est que les temps de la thermique sont assez faibles devant ceux de la densification pour pouvoir faire un couplage faible entre ces deux sous-modèles. Ainsi, la structure de la chaîne de calcul proposée (Figure II-13) est linéaire : après avoir initialisé toutes les variables aux conditions initiales (température ambiante (25 °C) partout, porosité initiale, pression partielle de produits gazeux = 0, pression partielle de cyclohexane = pression de travail dans l'enceinte), le calcul d'apport énergétique permet de déterminer le champ de pertes par effet Joule qui va ensuite être utilisé comme entrée du sous-modèle de thermique ; ce dernier permet de calculer le champ de température partout dans la préforme et dans l'élément chauffant. A son tour, la température est utilisée en entrée du sous-modèle de densification ; elle est en particulier utile pour déterminer la cinétique réactionnelle. Enfin, le calcul de diffusion-réaction permet de déterminer le champ des pressions partielles et surtout le nouveau champ de porosité dans la préforme. Le temps est alors incrémenté pour tenir compte des nouveaux profils de température, de pressions

partielles et de porosité. La convergence du calcul est assurée en choisissant un pas de temps d'incrémentation adapté. Les écarts de temps caractéristiques entre la thermique et la diffusion-réaction nous amène à choisir un pas de temps de l'ordre de quelques minutes. Afin de valider ce choix, des calculs ont été effectués pour différents pas de temps (Figure II-14). On constate qu'un pas de temps de 200 s permet d'assurer une bonne précision des calculs, ce qui confirme notre choix.

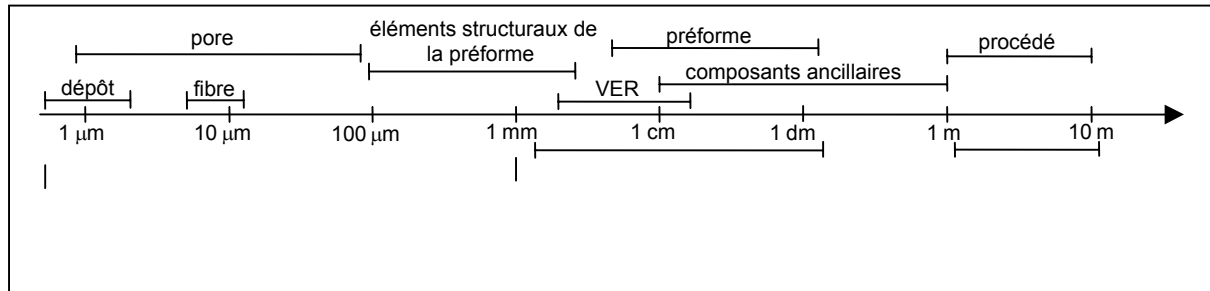


Figure II-12 : Echelle des temps caractéristiques

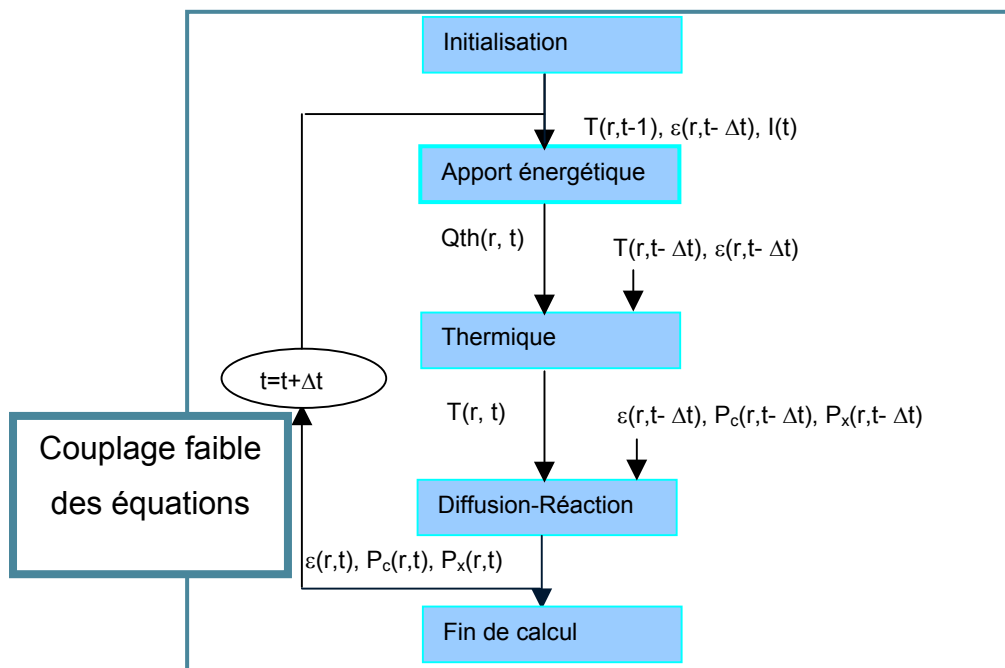
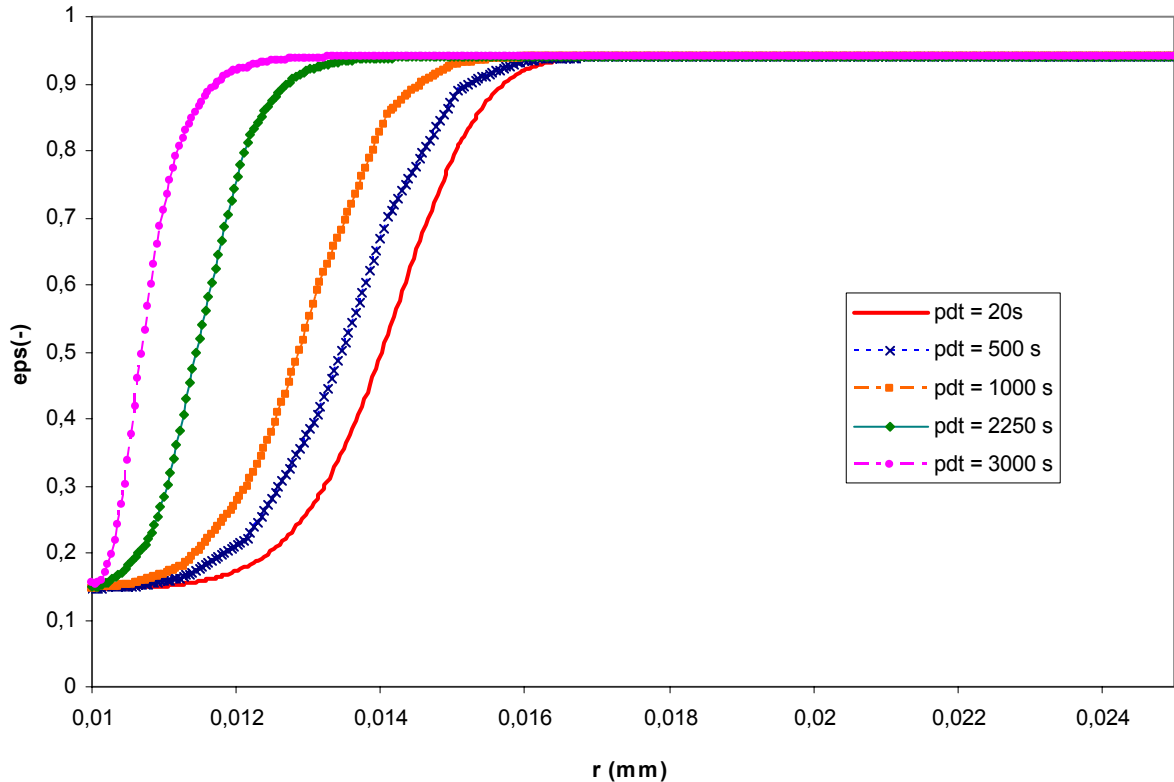


Figure II-13 : Chaîne de calcul



**Figure II-14 : Influence du pas de temps de calcul (pdt) sur le profil de porosité après 2 h 30 min de densification**

## **II.7. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, l'analyse phénoménologique du procédé de densification par caléfaction a été réalisée et a permis de rassembler les phénomènes physiques et chimiques dans quatre sous-modèles : (i) l'apport énergétique, (ii) la thermique, (iii) l'ébullition et (iv) le transport réactif dans un milieu poreux. Pour chaque sous-modèle, des équations de conservation ont été écrites à l'échelle de la préforme et ont été implémentées dans un code de calcul par éléments finis. Afin de proposer une modélisation complète intégrant tous ces phénomènes, une étude de l'échelle des différents temps caractéristiques a permis de dégager des couplages faibles entre certains sous-modèles et a ainsi permis de proposer une architecture de calcul simplifiée.

A présent, il est important de valider la chaîne de calcul qui vient d'être mise au point. Pour ce faire, une confrontation des simulations numériques à des résultats expérimentaux est présentée dans le chapitre suivant.

### **III. ANALYSE DE LA CHAÎNE DE CALCUL : ETUDE DE SENSIBILITE ET VALIDATION EXPERIMENTALE**

Le premier objectif de ce chapitre est d'étudier la sensibilité du modèle à divers paramètres. Nous étudierons plus particulièrement l'influence de la conductivité thermique, des coefficients de diffusion, de la cinétique et de la surface spécifique, afin de montrer qu'il est nécessaire de les déterminer avec précision pour que le modèle soit quantitativement prédictif.

Le second objectif consiste à valider le modèle sur un dispositif à chauffage résistif pour lequel les puissances injectées à la préforme sont parfaitement maîtrisées. A cet effet, un dispositif expérimental instrumenté a été spécifiquement développé et mis en place au CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS Pessac). Les profils de température et de densité expérimentaux et numériques seront confrontés pour valider la modélisation de la densification sur un système à chauffage résistif. Il sera possible de montrer, en particulier, l'influence des caractéristiques de la préforme sur la densification.

#### **III.1. Etude de sensibilité**

L'étude de la sensibilité du modèle a été réalisée sur une configuration où l'on régule la température chaude à 1373 K et la température froide est maintenue à 353 K (température d'ébullition du précurseur). Pour des raisons de temps de calcul les simulations numériques sont réalisées dans un cas 1D axisymétrique. La préforme densifiée est du Novoltex de 15 mm d'épaisseur et le précurseur du cyclohexane. Les deux grandeurs de sortie qui ont été choisies sont (i) le profil de porosité après 5h de densification et (ii) l'évolution du flux de chaleur injecté au système au cours du temps. La première sortie traduit la qualité du matériau ainsi que la vitesse de densification, alors que la seconde montre la puissance consommée.

Les trois paramètres étudiés ici sont des lois de comportement issues de la littérature et injectées dans le modèle. Elles ont en général des incertitudes élevées, c'est pourquoi il est important de connaître l'influence de ces incertitudes sur les simulation numériques. Le premier paramètre étudié est la conductivité thermique, puis nous nous intéresserons à la loi de surface spécifique. Enfin, l'influence de la prise en compte des différents phénomènes de



transport (flux visqueux, diffusion de Knudsen) ainsi que le coefficient de diffusion binaire seront étudiés.

### III.1.1. Influence de la conductivité thermique

Pour cette étude, la loi de conductivité issue de [Leutard 1999] a été choisie comme référence. Deux autres simulations ont été réalisées pour des conductivités dix fois plus petite et dix fois plus grande. La Figure III-1 (a) confirme ce à quoi on pouvait s'attendre, à savoir que la conductivité thermique n'a pratiquement pas d'influence sur le profil de porosité. En effet, il est important de rappeler que ces simulations sont réalisées à températures chaude et froides constantes, c'est-à-dire à gradient thermique imposé. Le profil de température étant imposé, la cinétique l'est aussi et par conséquent, la conductivité thermique n'a pas d'influence sur la densification lorsque l'on travaille à gradient thermique constant. En revanche, si l'on modifie la conductivité et que l'on conserve le même gradient thermique, il est bien évident que le flux (et donc la puissance) va être modifié. Ainsi, pour une conductivité dix fois plus petite, la puissance consommée est elle aussi divisée par un facteur dix ; c'est ce que l'on retrouve sur la Figure III-1 (b).

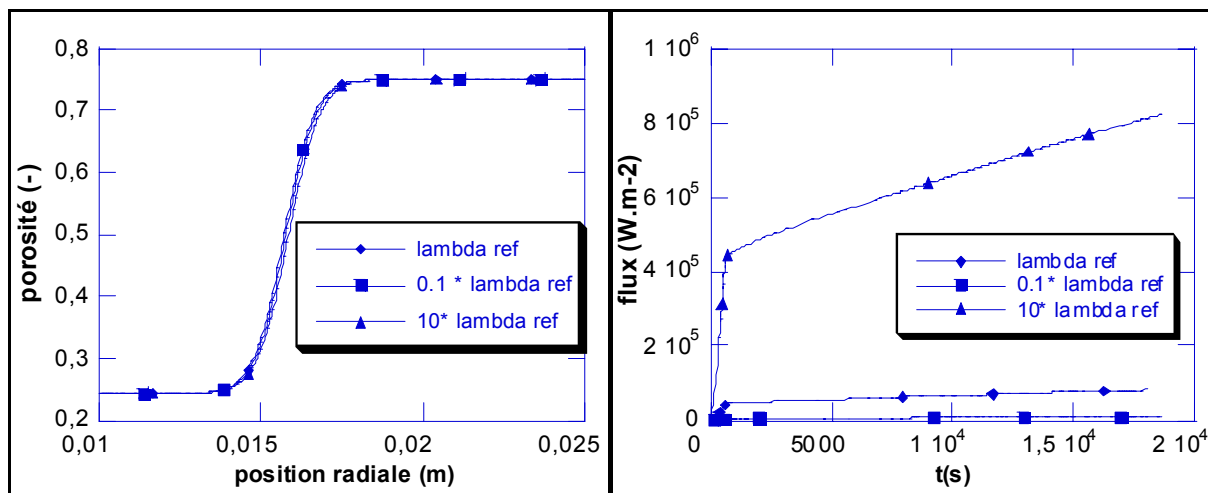


Figure III-1 : Influence de la conductivité thermique (a) sur le profil de porosité après 5h de densification et (b) sur l'évolution de la puissance consommée

### III.1.2. Influence de la surface spécifique

Afin d'étudier la sensibilité du modèle à la loi de surface spécifique, plusieurs lois ont été implémentées dans le code de calcul. Ces lois sont issues soit d'interpolations paraboliques sur des points expérimentaux (lois 1, 2, 3 et 4) soit à partir d'une loi racine qui traduit

l'évolution de la surface spécifique au sein d'un empilement compact de cylindres (loi 6). Les lois 1, 2, 3 et 4 présentent la même amplitude maximale mais se distinguent par des porosités pour lesquelles la surface volumique s'annule, différentes. Le choix de cette porosité limite, appelée porosité fermée, est important car il permet de modéliser l'existence d'une porosité résiduelle fermée ( $\varepsilon_{fermée}$ ) au sein de la pièce même dans les cas de bonne densification. Cette porosité est généralement de l'ordre de 5% à 15 % [Beaugrand 2000]. Il est important de préciser que les courbes de la Figure III-2, représentent l'évolution de la surface spécifique **accessible** en fonction de la porosité **totale**.

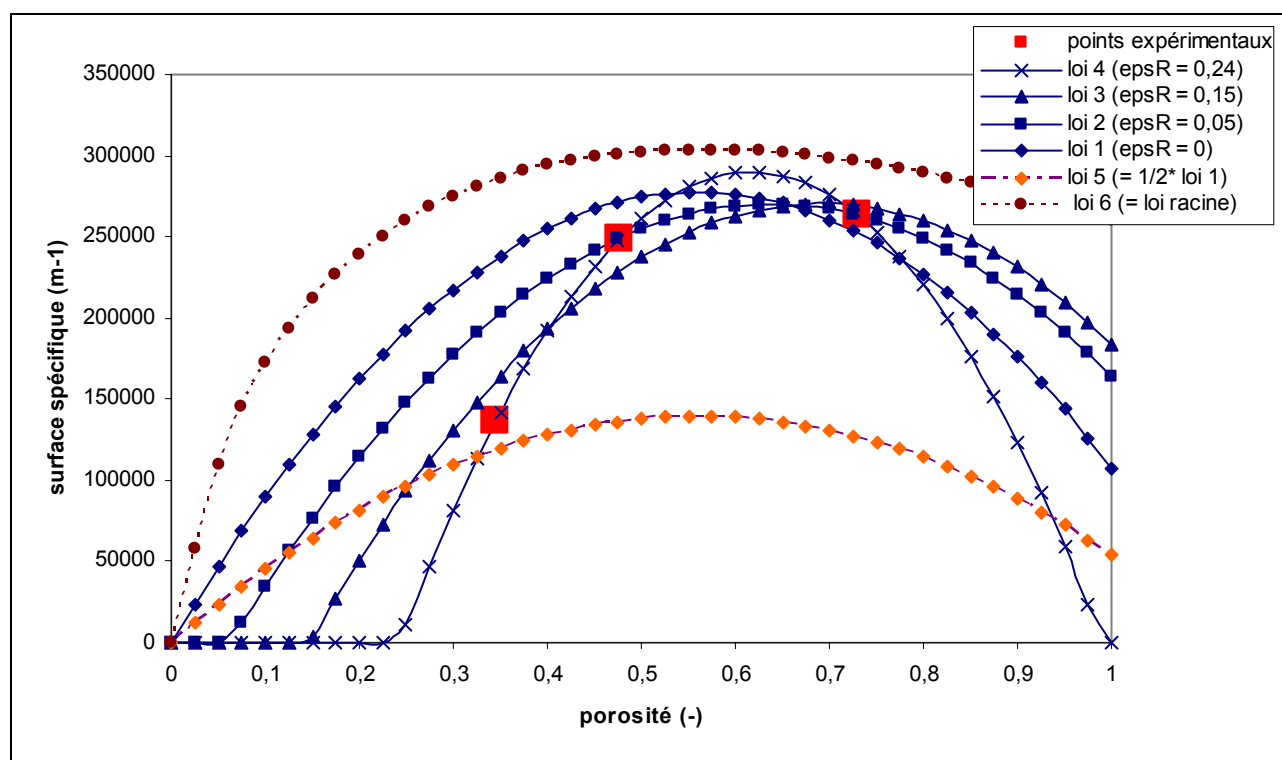
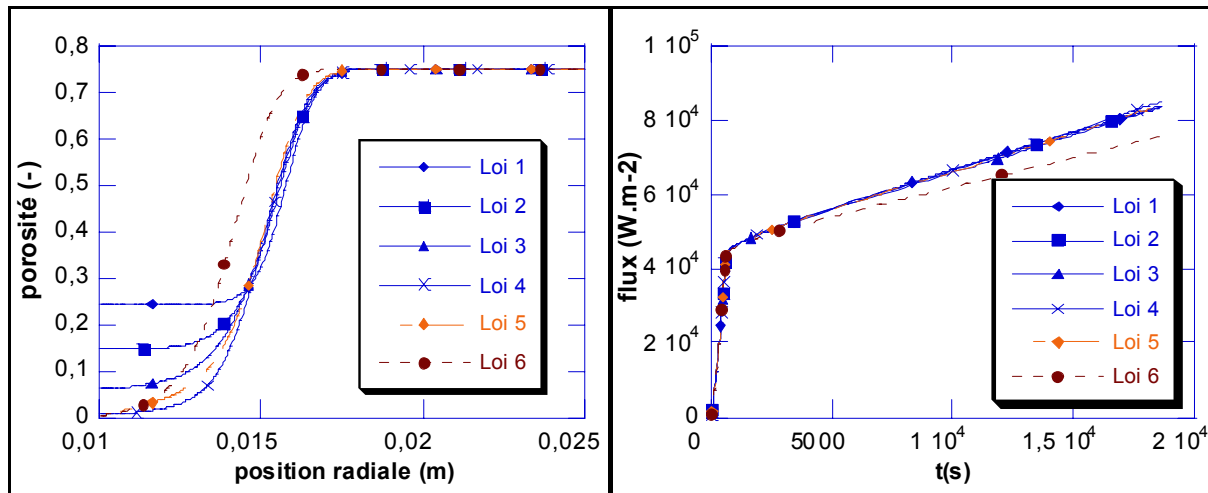


Figure III-2 : Différentes lois de surface spécifique

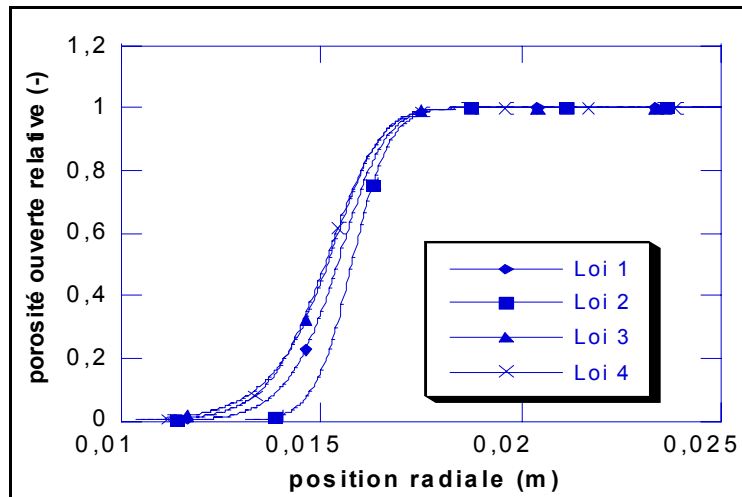


**Figure III-3 : Influence de la surface spécifique sur (a) le profil de porosité après 5h de densification et (b) sur l'évolution de la puissance consommée**

Etudions tout d'abord l'influence de la porosité fermée. La comparaison des profils de densité obtenus pour les lois 1, 2, 3 et 4 (Figure III-3 a), montre clairement l'influence de la porosité limite sur la valeur de la porosité résiduelle. En revanche, la porosité limite n'a pas d'influence ni sur la position de l'avant du front, ni sur l'évolution de la puissance (Figure III-3 b). Cette corrélation entre position du front et évolution de la puissance permet de montrer que la vitesse de densification est indépendante de l'allure du front. En effet, seule est importante la taille de la zone de préforme vierge. Celle ci constitue la couche isolante : elle impose un gradient thermique très élevé à cause de sa faible conductivité. C'est cette partie de la préforme qui dicte l'évolution de la puissance.

Afin de s'affranchir de la valeur de cette porosité fermée résiduelle  $\varepsilon_{or}$ , il est possible normer la porosité en traçant les profils de porosité ouverte relative (Figure III-4). Cette dernière étant définie par :

$$\varepsilon_{or} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fermée}}{\varepsilon_{t=0} - \varepsilon_{fermée}} \quad (\text{III-1})$$



**Figure III-4 : Profils de porosité ouverte relative**

Les profils de porosité normée, obtenus pour des lois de surface spécifique avec différents niveaux de porosité fermée, sont comparés sur la Figure III-4. On constate une bonne superposition des courbes en particulier en avant du front. Toutefois, il n'est pas possible d'établir de corrélation directe entre les modèles de surface spécifique et les allures du bas des fronts étant donné que les modèles (1, 2,3 et 4) présentent, en plus des porosités fermées différentes, des allures quelque peu différentes.

Intéressons-nous à présent à l'influence de l'allure du modèle ainsi qu'à l'amplitude de la loi de surface spécifique. En confrontant les des profils de densité obtenus pour les lois 1 et 6, on peut constater que l'allure (racine ou parabole) a très peu d'impact sur la densification, puisque les profils sont confondus sauf au pied du front.

En revanche, la comparaison des profils obtenus pour les lois 1 et 5 met en évidence une influence notable de l'amplitude de la loi de surface spécifique sur la vitesse de densification. Ainsi, pour une loi divisée par deux, la vitesse est réduite d'environ 20%.

### III.1.3. Influence des termes de transport d'espèce

Cette partie est plus particulièrement consacrée à l'étude de l'influence des différents « freins » à l'apport de précurseur au fond de la préforme. Dans le modèle présenté au chapitre II, trois termes sont pris en compte : le transport par (i) diffusion ordinaire (dans ce cas à deux espèces, il s'agit de la diffusion binaire classique), (ii) la diffusion de Knudsen et

(iii) les effets de la viscosité. Dans un premier temps l'influence de chacun de ces termes est étudiée, puis une étude du coefficient de diffusion binaire est réalisée.

### III.1.3.1. Influence des différents termes de transport

Quatre simulations ont été réalisées pour montrer l'influence de chacun des termes précédents. Le premier calcul a été effectué en prenant en compte tous les termes de transport (flux diffusif binaire + flux diffusif de Knudsen + flux visqueux}. Deux autres simulations sont effectuées en enlevant successivement la diffusion de Knudsen puis les effets de la viscosité.

La Figure III-5 montre que la prise en compte ou non des différents termes de diffusion modifie très peu l'allure du front de densification. Seule la position du front est différente, ce qui signifie que la vitesse de densification a été modifiée. Cette remarque peut être utile si l'on souhaite par exemple construire un modèle simplifié. En effet, il suffit de modéliser tous les freins à l'apport de matière dans un seul coefficient de diffusion ordinaire bien choisi.

Par ailleurs, on constate que la diffusion de Knudsen a peu d'influence sur la vitesse de densification et peu être négligé en première approximation. En revanche, la viscosité est un frein important à l'apport de matière et le flux visqueux ne peut pas être omis.

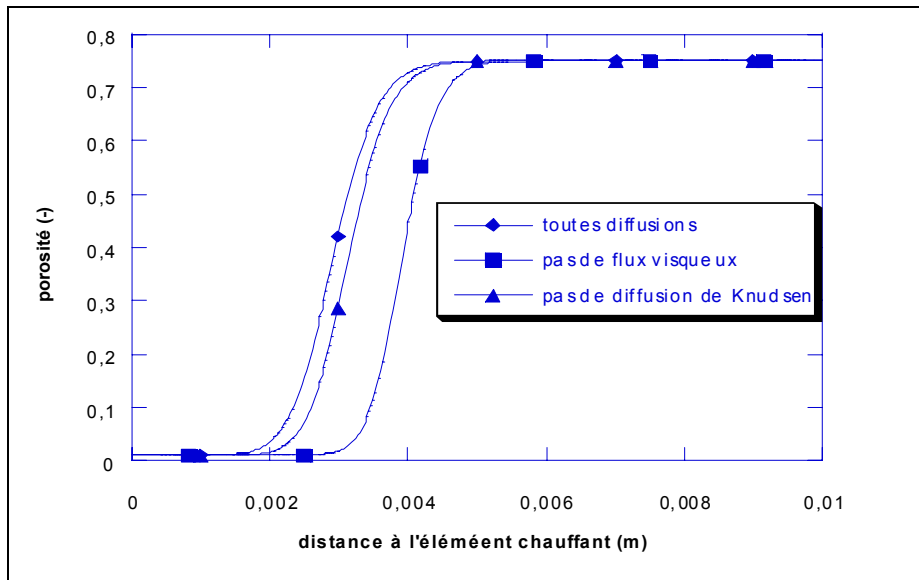


Figure III-5 : Influence des différents freins à l'apport en précurseur

### III.1.3.2. Influence du coefficient de diffusion binaire

Le coefficient de diffusion choisi comme référence est celui déterminé par la relation (II-42). Les autres simulations ont été réalisées pour des coefficients de diffusion dix fois plus grand et dix fois plus petit. La Figure III-6 (a) fait clairement apparaître l'intérêt de bien déterminer le coefficient de diffusion ordinaire. Ce dernier joue un rôle important non seulement sur la position du front, c'est-à-dire sur la vitesse de densification, mais également sur l'allure du profil. En effet, pour un coefficient de diffusion faible, on observe l'apparition d'un second point d'inflexion qui se transforme ensuite en porosité résiduelle dans la pièce finale ; dans ce cas là, le phénomène de diffusion est limitant.

Etant donné que la vitesse de densification est très distincte dans les trois cas, il est logique que les évolutions de la puissance soient différentes. Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la surface spécifique (paragraphe II.1.2), c'est l'épaisseur de la couche d'isolant qui contrôle l'évolution de la puissance ; plus la vitesse du front est élevée et plus la pente du profil de puissance est grande.

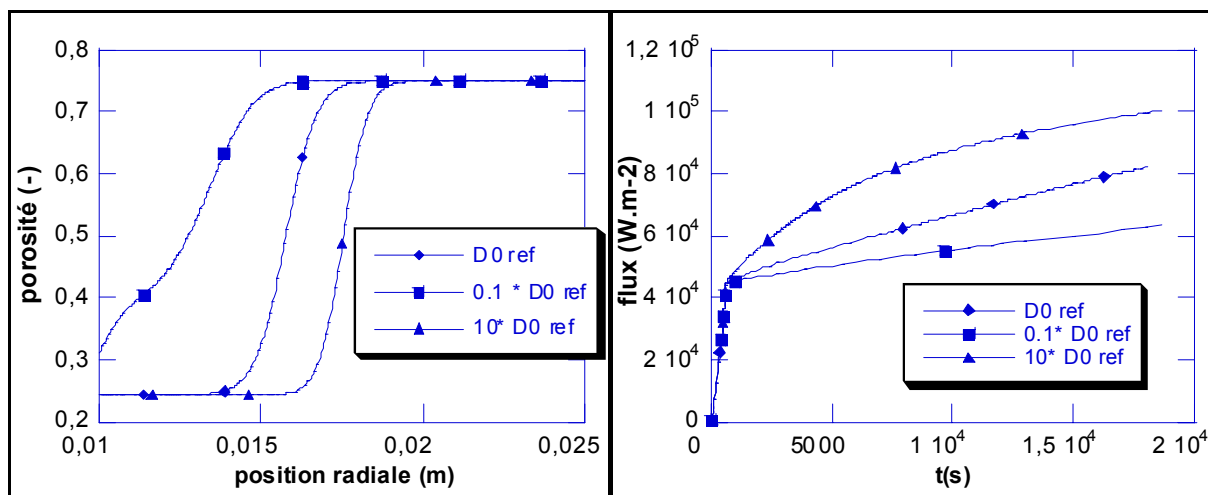


Figure III-6 : Influence du coefficient de diffusion binaire sur (a) le profil de porosité après 5h de densification et (b) sur l'évolution de la puissance consommée

## III.2. Validation expérimentale sur le dispositif CRPP

Le dispositif expérimental développé au CRPP par M. Trinquecoste a deux objectifs. Le premier, qui nous intéresse plus particulièrement ici, est de fournir des résultats expérimentaux sur la densification de préformes par du cyclohexane pour la validation du modèle en configuration de chauffage résistif. A cet effet, des mesures de la puissance électrique injectée au système tout au long de la densification ( $U$  et  $I$ ) sont indispensables. Il

est également important de pouvoir suivre l'évolution des profils thermiques au cours de la densification. Enfin, des analyses « post-mortem » sur l'échantillon en fin d'expérience permettent de vérifier la taille de la zone densifiée ainsi que la qualité du dépôt.

Le second objectif est d'étudier l'influence de certains paramètres sur la densification et plus particulièrement sur les puissances consommées. Ces paramètres sont (i) le type de préforme, (ii) la configuration (densification par caléfaction avec ou sans Goretex ou configuration type CVI) et (iii) la température de l'élément chauffant (ou résistor).

Les expériences ont été réalisées dans le cadre de trois stages sous la direction de M. Trinquecoste et P. Delhaès effectués par : (i) V. Lucas (stage DEA [Lucas 2002]), (ii) J. Lachaud (stage assistant ingénieur [Lachaud 2002]) et (iii) J.C Rietsch [Rietsch 2003].

Dans le cadre du développement du dispositif expérimental, la modélisation a apporté des informations intéressantes. En effet, une analyse s'appuyant sur des modèles simples a permis d'étudier l'influence des conditions expérimentales sur la densification. En particulier, un modèle thermique a tout d'abord permis de montrer que les thermocouples perturbaient très peu les profils de température, puis la modélisation du chauffage résistif a permis d'étudier l'intérêt d'une isolation électrique entre le résistor et la préforme pour diminuer la puissance consommée.

### III.2.1. Présentation du dispositif expérimental et de la campagne de mesures

Le dispositif (Figure III-7) permet de densifier des préformes cylindriques de 50 mm de diamètre et 90 mm de hauteur à partir de cyclohexane comme précurseur. L'apport énergétique est assuré par un système de chauffage résistif. Ce dernier est composé d'un générateur (puissance maximale = 3 kW) faisant circuler un courant de forte intensité dans un résistor tubulaire en graphite autour duquel est emmanchée la préforme à densifier. La pression de l'enceinte est maintenue à la pression atmosphérique et la température au centre du tube de graphite est ajustée pendant la densification à la température de consigne. Deux températures de consigne ont été étudiées : 1273 K  $\pm$ 20 K et 1373 K  $\pm$ 20 K.



Les moyens de mesure et de suivi de la densification sont principalement axés sur l'observation de l'évolution du profil thermique au sein de la préforme. Ainsi, le profil radial de température est obtenu au moyen de 6 thermocouples fixes relevant la température en continu. Un dispositif original a été mis en place pour assurer le positionnement correct des thermocouples (Figure III-8). Par ailleurs, un thermocouple central mobile permet de déterminer le profil thermique axial au centre du résistor en début et en fin d'expérience. Ce profil thermique en début d'expérience, c'est-à-dire avant le début des phénomènes de diffusion et de réaction, permet de valider séparément le sous-modèle de thermique. Enfin, l'observation du profil de densité en fin d'expérience est possible de plusieurs manières. Tout d'abord, la microscopie optique permet de déterminer une épaisseur de dépôt autour des fibres. Ensuite, des radiographies aux rayons X conduisent au champ de densité dans un plan de coupe radial après traitement informatique. Afin d'obtenir l'évolution du champ de densité en cours de densification, quatre expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de pression et de température sur du RVC 2000 et arrêtées à différents temps de densification (expériences JL\_103, JL\_104, JL\_106 et JL\_105 pour respectivement 30 min, 2 h, 3 h et 5 h de densification).

Ce dispositif permet donc de confronter le modèle à l'expérience au travers des profils thermiques et des champs de densité.

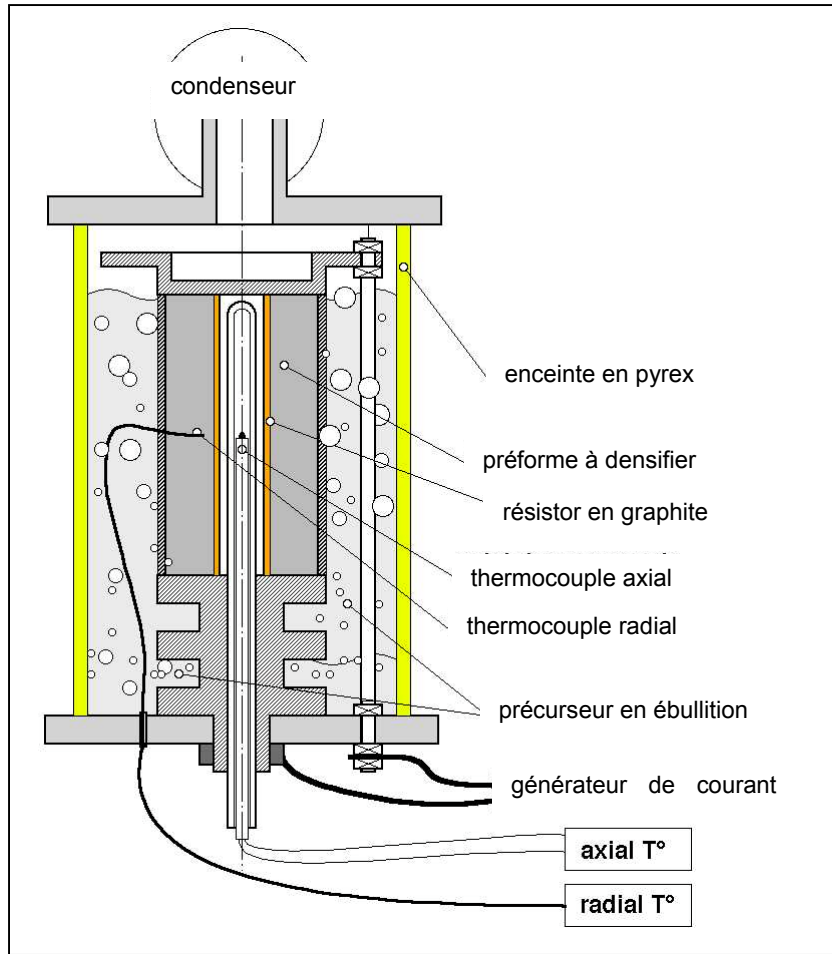


Figure III-7 : Dispositif expérimental de validation (dispositif mis en place au CRPP)

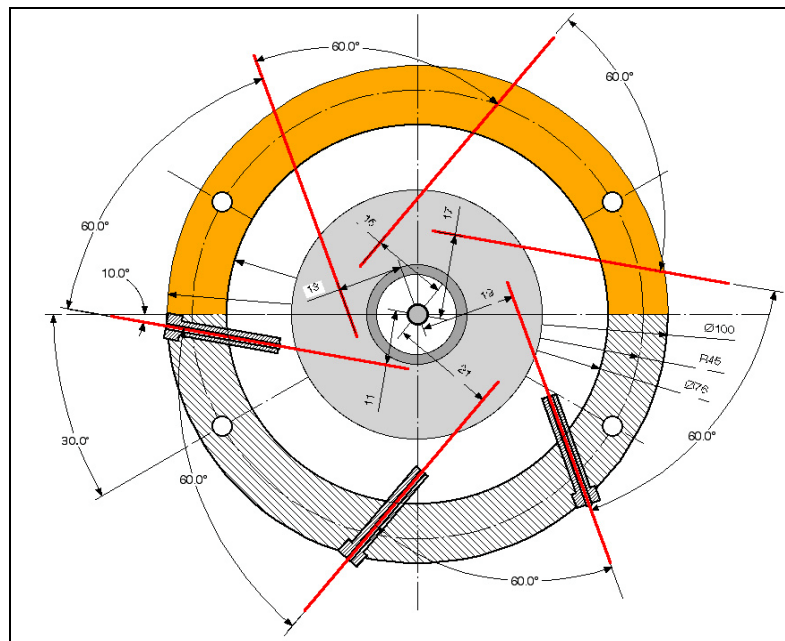
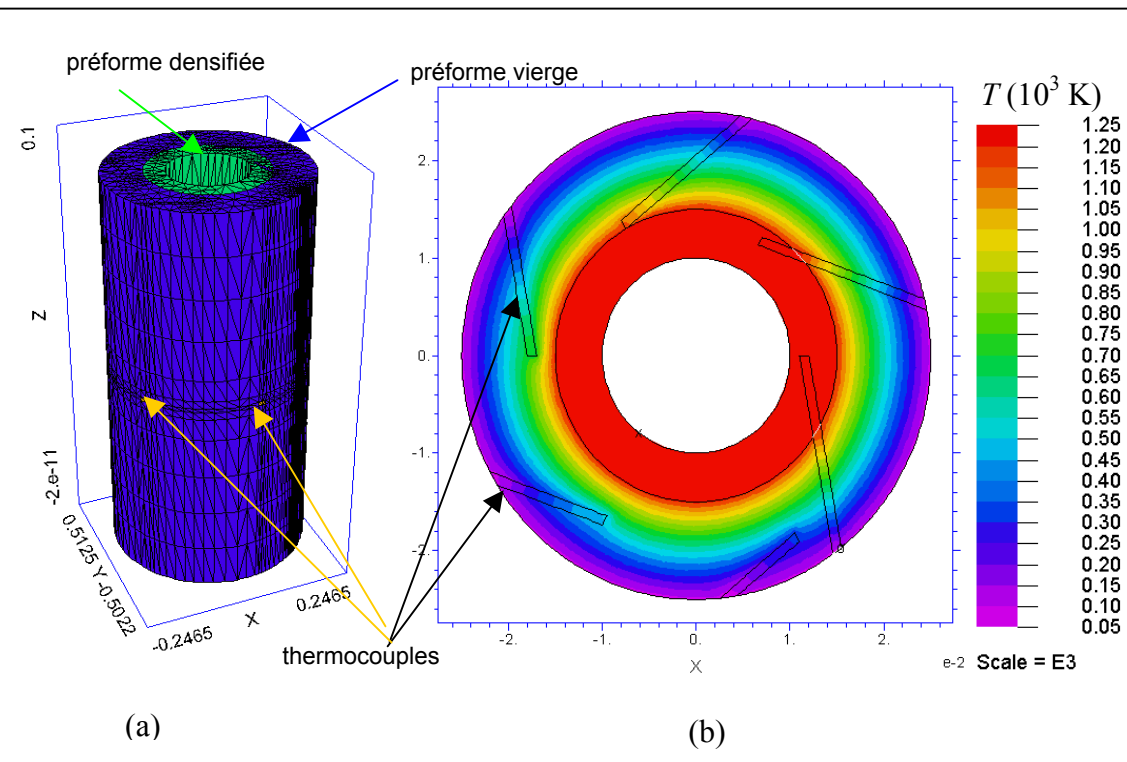


Figure III-8 : Système de positionnement des thermocouples [Lucas 2002]

### III.2.1.1. Influence des thermocouples sur les profils thermiques

Le système de positionnement des thermocouples amène ces derniers à traverser les surfaces isothermes de la préforme aussi est-il important d'étudier l'influence des thermocouples sur les profils de température. A cet effet, un modèle a été implémenté dans un code de calcul par éléments finis. Il s'agit d'un calcul de thermique pour lequel on résout l'équation de la chaleur en régime permanent sur une géométrie 3D (Figure III-9). La zone densifiée de plus forte conductivité est supposée cylindrique ; elle est représentée par la zone verte au cœur de la préforme.



**Figure III-9 : Influence des thermocouples sur le profil thermique. (a) maillage EF 3D et (b) profil thermique dans une coupe radiale**

La Figure III-9-b) montre que les thermocouples peuvent modifier localement les profils de températures de 20 °C au maximum par rapport à une configuration sans thermocouples. Ces modifications sont plus marquées dans la zone de préforme vierge et sont pratiquement nulles dans la préforme densifiée. Par ailleurs il est important de préciser que cette configuration constitue un cas limite non seulement pour le diamètre des thermocouples mais également

pour la conductivité de ces derniers. En effet, pour des raisons de taille de maillage, les thermocouples sont supposés être homogènes et constitués uniquement d'inconel. Dans la réalité, seule la gaine est en inconel et une partie du thermocouple est remplie de vide. Ainsi, la conductivité thermique implémentée est vraisemblablement plus élevée que la conductivité moyenne réelle du thermocouple et constitue une borne max de l'écart induit par la présence des thermocouples.

En conclusion, nous venons de voir que la présence des thermocouples modifie, dans un cas défavorable, au maximum de 20 °C. Cette valeur est assez faible pour pouvoir négliger la perturbation induite par les thermocouples et ainsi valider le dispositif de positionnement de ces derniers.

#### *III.2.1.2. Influence de l'isolation électrique du résistor sur la répartition de la puissance*

L'objectif de cette partie est d'étudier l'intérêt d'une isolation électrique du résistor. En effet, à puissance constante, si l'on souhaite obtenir un niveau de température plus élevé, il peut paraître intéressant de localiser la puissance de chauffage au centre dans le résistor. Nous nous proposons ici d'étudier l'influence de la répartition de la puissance volumique de chauffage sur les profils de température. A cet effet, le modèle de chauffage résistif présenté au chapitre II a été utilisé.

La Figure III-10 présente la répartition de la puissance volumique de chauffage au sein du résistor et de la préforme et en fin de densification avec (image de gauche) et sans isolation électrique (image de droite). On constate évidemment que la puissance est uniformément répartie dans le cas où on utilise un isolant électrique autour du résistor. En revanche, en l'absence d'isolation une partie de la puissance volumique est dissipée au sein même de la préforme. La puissance dissipée au sein de la préforme représente près de 15% de la puissance totale fournie à l'ensemble {résistor + préforme}.

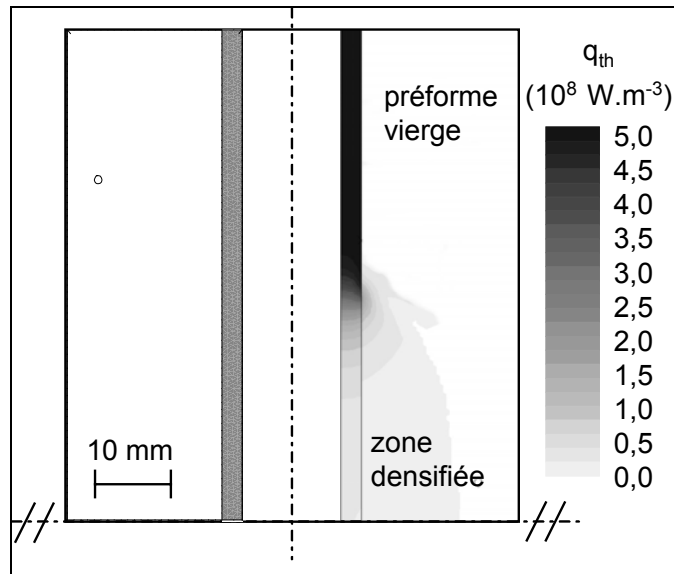


Figure III-10 : Répartition de la puissance volumique de chauffage avec et sans isolation électrique.

Toutefois, la modification de la répartition de la puissance volumique de chauffage a très peu d'influence sur les profils thermiques comme le montre la Figure III-11. On observe en effet un écart maximal de  $30^\circ\text{C}$  entre les deux configurations. Ce gain est trop faible pour justifier l'utilisation d'un isolant électrique entre la préforme et le résistor.

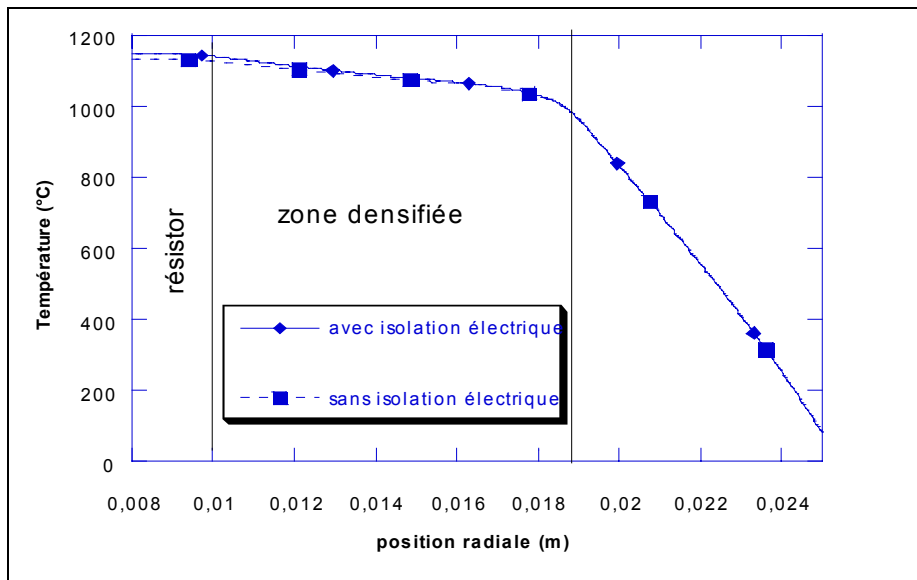


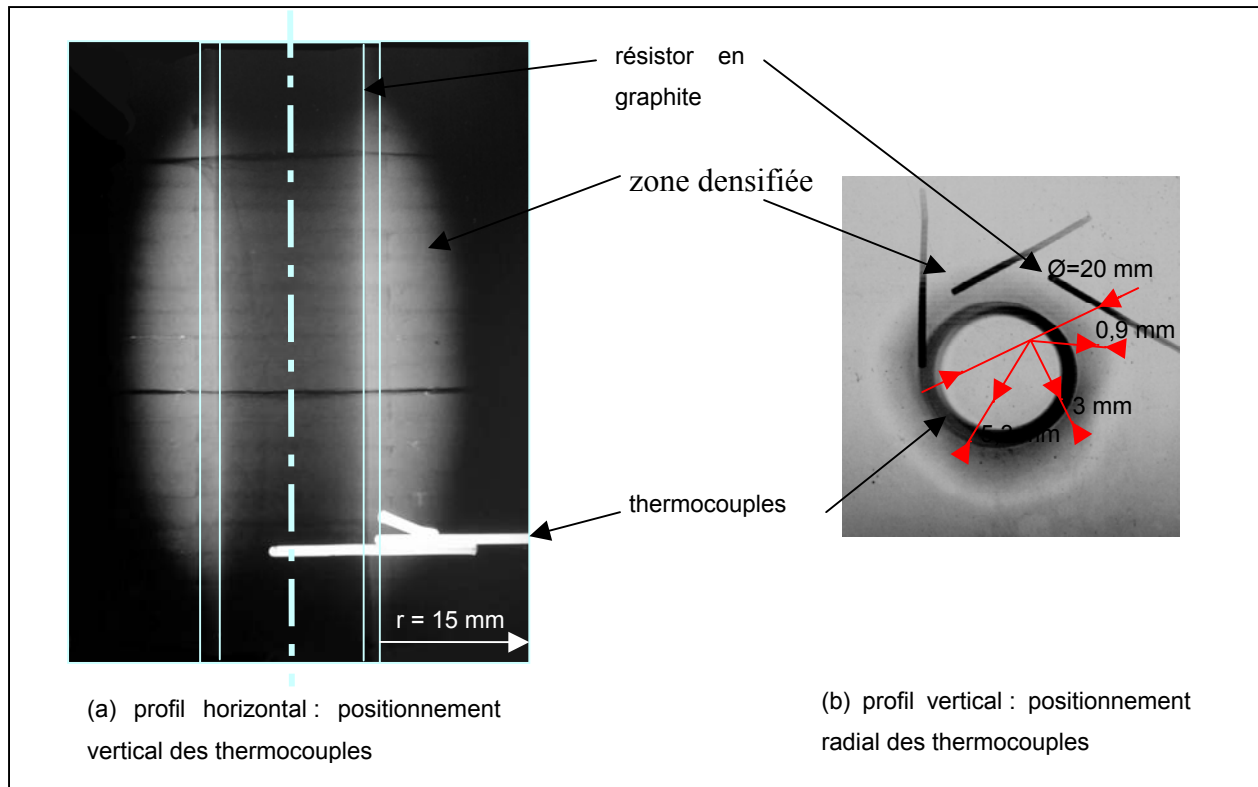
Figure III-11 : Influence de l'isolation électrique sur les profils de température

### III.2.2. Résultats expérimentaux : analyse des profils de densité

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les profils de densification : (i) les radiographies X, (ii) les tomographies X, (iii) la mesure des épaisseurs de dépôt et (iv) les photographies. Ces quatre méthodes, dont les deux premières sont non destructives, ont été appliquées aux substrats RVC 2000 et Novoltex après densification. L'objectif de cette partie est de choisir l'une de ces méthodes pour la confrontation avec les simulations numériques. Ainsi, les principes et spécificités de chacune des méthodes sont présentés ici.

#### ***Radiographie rayons X***

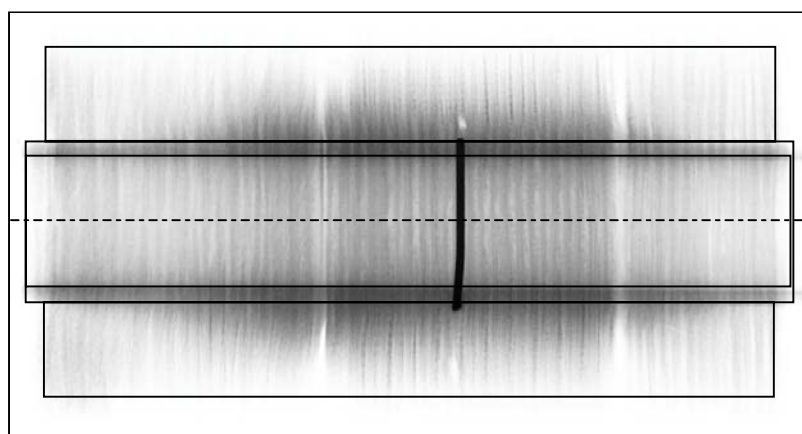
Cette méthode permet d'obtenir les profils d'absorption aux rayons X de la préforme, suivant l'axe vertical (image de « verticale ») et suivant les plans transverses (images « horizontales »). Les radiographies verticales (Figure III-12 (b)) sont utiles pour déterminer avec précision la position radiale des thermocouples, et les radiographies horizontales (Figure III-12 (a)) permettent de vérifier la position axiale des thermocouples. Leur analyse a pu montrer l'efficacité du système de positionnement puisque les écarts maximaux de position radiale sont de +/- 0,25 mm. Une telle précision est tout à fait acceptable compte tenu des dimensions des thermocouples ( $\Phi = 0,25$  mm) et de leur flexibilité.



**Figure III-12 : Radiographies rayons X d'une préforme RVC 2000 densifiée**

Afin de déterminer les profils de densification, il faut s'intéresser aux radiographies horizontales. Toutefois, ces dernières ne peuvent pas directement fournir le profil de densité dans un plan axial de la préforme. Effectivement, le principe même de la radiographie d'une pièce cylindrique (figure C-1 en annexe C) fait que les épaisseurs traversées au centre et en périphérie de la pièce ne sont pas les mêmes. Il faut donc tenir compte de cet artéfact pour analyser ces radiographies. La transformée d'Abel est un outil mathématique qui permet de remonter au profil réel de la tranche à partir du profil projeté. Afin de l'appliquer à notre étude, les radiographies sont transformées en images en niveaux de gris puis la transformée d'Abel est appliquée pour chaque ligne de pixels. Un outil informatique convivial a été développé pour automatiser le traitement des radiographies. La description de la transformée d'Abel et la présentation de cet outil informatique sont réalisées en annexe C. Afin d'obtenir une échelle en niveaux de densité, un étalonnage linéaire est possible grâce à deux densités connues : celle du tube de graphite et celle de la préforme vierge. Il est ainsi possible de construire, par interpolation, une échelle de densité à partir des niveaux de gris.

Toutefois, l'utilisation de cet outil présente quelques limites. Tout d'abord, les substrats en Novoltex ont une architecture fibreuse qui apparaît très nettement sur les radiographies (les couches sont très visibles). Ceci rend délicat la détermination de la position du front de densification (Figure III-13). Le second problème est lié à l'enchaînement {acquisition des radiographies + numérisation des images par scanner}. Nous faisons en effet l'hypothèse que le niveau de gris final de l'image est proportionnel à l'absorption d'intensité des rayons X par la préforme, or cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée. A titre d'illustration, certaines images présentent après traitement une densité apparente du tube en graphite inférieure à la densité apparente de la préforme densifiée. Ceci peut en partie être imputé aux effets de durcissement aux rayons X : ce phénomène traduit la non-linéarité entre intensité des rayons X transmis et épaisseur traversée.

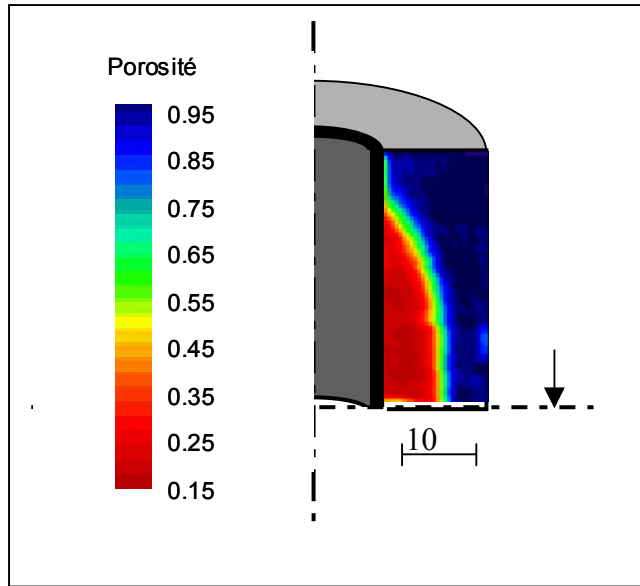


**Figure III-13 : Radiographie d'une préforme Novoltex densifiée**

### ***Tomographies rayons X***

Cette méthode est basée sur le même principe que les radiographies aux rayons X. Un émetteur envoie un rayonnement à travers l'objet à analyser, et le récepteur placé de l'autre côté de l'objet mesure l'intensité du rayonnement reçu. La spécificité de la tomographie consiste à prendre plusieurs images de l'objet suivant des angles différents et ensuite à reconstruire une image 3D de l'objet par traitement informatique. On obtient ainsi le profil de densité réel partout dans la pièce. Dans notre cas axisymétrique, nous nous intéressons uniquement à une tranche verticale. Le calibrage permettant de faire la correspondance entre niveaux d'absorption et densité s'effectue au moyen de plusieurs pions de densité connue et qui sont tomographiés en même temps que la préforme.

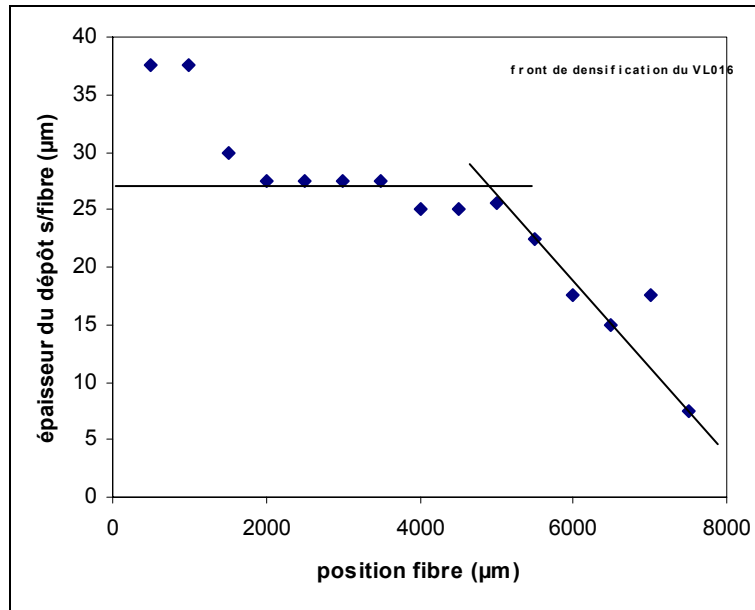




**Figure III-14 : Tomographie rayons X d'un échantillon de préforme RVC 2000 densifié (TomoAdour)**

### *Mesures des épaisseurs de dépôt.*

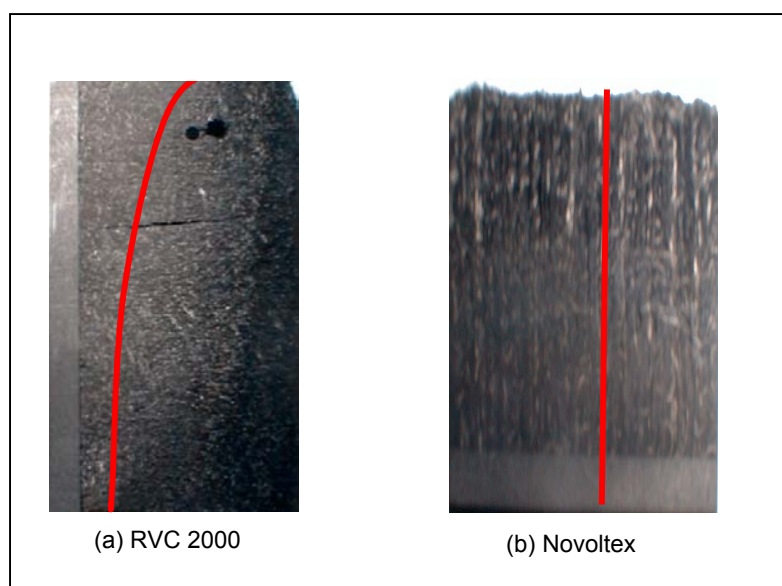
Il s'agit de mesurer au moyen d'un microscope optique les épaisseurs de dépôt de pyrocarbone autour d'une fibre à différents endroits de la préforme afin d'obtenir un profil. Ces mesures sont effectuées sur des clichés photographiques d'une tranche polie de préforme densifiée. Cette méthode permet d'obtenir des résultats satisfaisants sur les substrats RVC 2000. Ces derniers sont en effet très homogènes avec un seul mode de porosité (Figure III-15), ceci permet en effet d'observer nettement le front de densification. En revanche les préformes Novoltex ont une porosité bimodale (chapitre I). Les résultats sont donc très fortement influencés par la zone où est faite la mesure de dépôt (toron d'aiguilletage, entre fibres d'un même pli ou entre deux plis). Ce problème peut être en partie résolu en choisissant de ne mesurer les épaisseurs de dépôt qu'autour des fibres isolées



**Figure III-15 : Mesure des épaisseurs de dépôt sur une préforme RVC 2000 densifiée pendant 3 h**

### *Photographies*

Cette méthode consiste tout simplement à prendre une photographie, en choisissant bien l'angle d'éclairage, de la préforme après l'avoir découpée. A l'œil nu, il est en effet possible de voir des différences de brillance entre la préforme vierge (mate) et la zone densifiée constituée principalement de pyrocarbone (brillante) (Figure III-16). Cette méthode permet d'évaluer grossièrement mais rapidement la position du front de densification en fin d'expérience. Il est également possible d'avoir quelques indications sur la largeur du front. Toutefois, il s'agit d'une méthode peu précise (évaluation humaine des paramètres) et destructive.



**Figure III-16 : Détermination de la position du front sur des photographies d'échantillons RVC 2000 et Novoltex densifiés**

Finalement parmi ces différentes méthodes, nous avons retenu la radiographie rayons X suivie de la transformée d'Abel. En effet, c'est une méthode :

- *non destructive* : cette méthode peut par exemple être utilisée pour le contrôle industriel des pièces
- *peu coûteuse* : le prix d'un film radiographique est de moins de un euro.
- *rapide* : le temps total consacré à l'acquisition, au développement du film et à la transformée d'Abel est inférieur à une heure

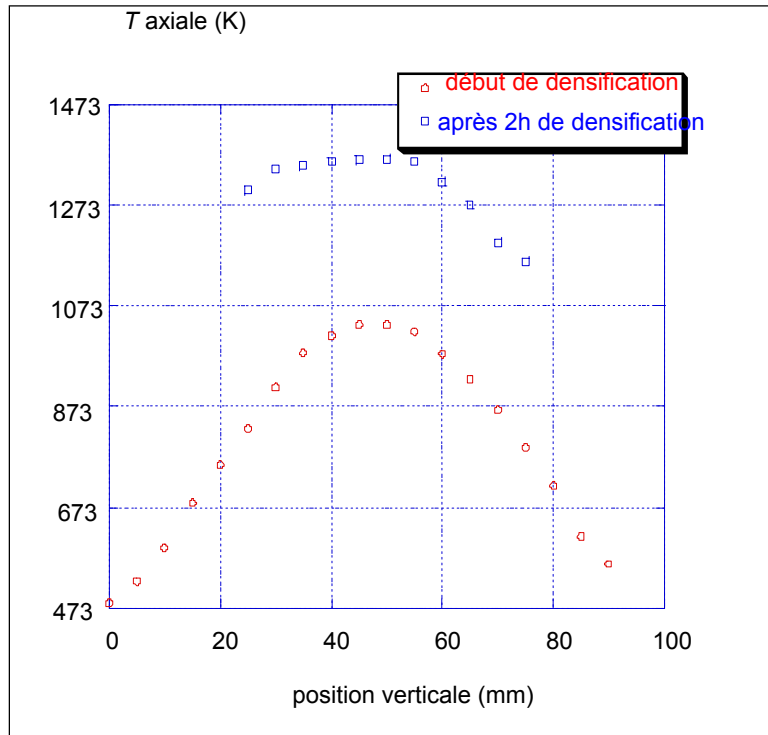
C'est donc à ces profils que seront confrontés les profils de densité numériques.

### III.2.3. Confrontation des résultats expérimentaux et numériques

#### *III.2.3.1. Comparaison des profils numériques et expérimentaux de température*

Le profil thermique axial est relevé en début et en fin d'expérience au moyen d'un thermocouple mobile dans le résistor. Les relevés (Figure III-17) montrent que le plan thermique médian est systématiquement plus haut que le plan médian géométrique. Ce phénomène, accentué dans les configurations sans Gore Tex, est dû aux différences entre les

échanges de chaleur en haut et en bas de la préforme. En effet, le flux thermique de pertes par les flasques dépend (i) de la surface d'échange (plus élevée pour la flasque inférieure) et (ii) du coefficient d'échange qui est plus élevé pour le liquide dans le fond du réacteur que pour le gaz dans lequel baigne la flasque supérieure. Le flux thermique est ainsi plus important dans la zone inférieure de la préforme et par conséquent, le plan médian thermique est déplacé vers la zone supérieure.



**Figure III-17 : Profils thermiques axiaux expérimentaux au début et en fin de densification (préforme RVC 2000)**

Les profils thermiques radiaux (Figures III-20, III-21 et III-22) montrent tout d'abord une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux pour des durées de densification supérieures à 1h. En revanche, les profils en début d'expérience (Figure III-18 et III-19) sont irréguliers. Ceci peut être attribué au mauvais contact thermique initial entre la préforme, qui est constituée de disques de 3mm d'épaisseur empilés, et le résistor en graphite.

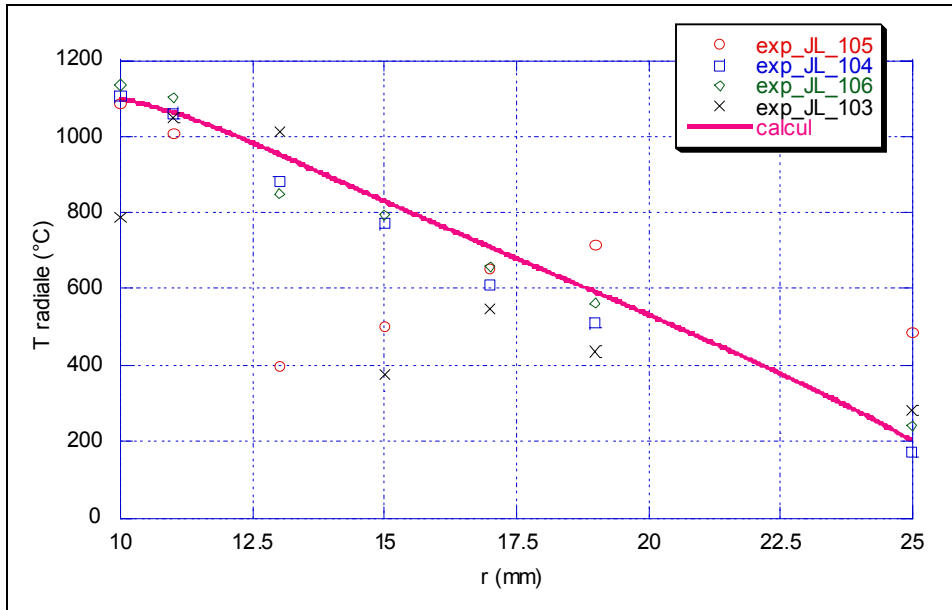
Dans un second temps, il est important de noter que la température à l'interface entre la préforme et le Goretex (thermocouple placé à  $r=25$  mm) présente une incertitude élevée (de 200 à 300 K) et évolue de 480 K en début de densification à 1280 K après 5h de densification. Ces températures sont bien supérieures à la température d'ébullition du précurseur (353 K).

Par conséquent, une condition limite de type Fourier est plus adaptée à la modélisation des échanges thermiques entre la préforme et le milieu libre en ébullition. Si l'on souhaite affiner le modèle, il sera alors nécessaire d'utiliser un coefficient global d'échange prenant en compte les phénomènes complexes d'ébullition dans le Gore Tex ainsi que la convection entre la préforme et le précurseur.

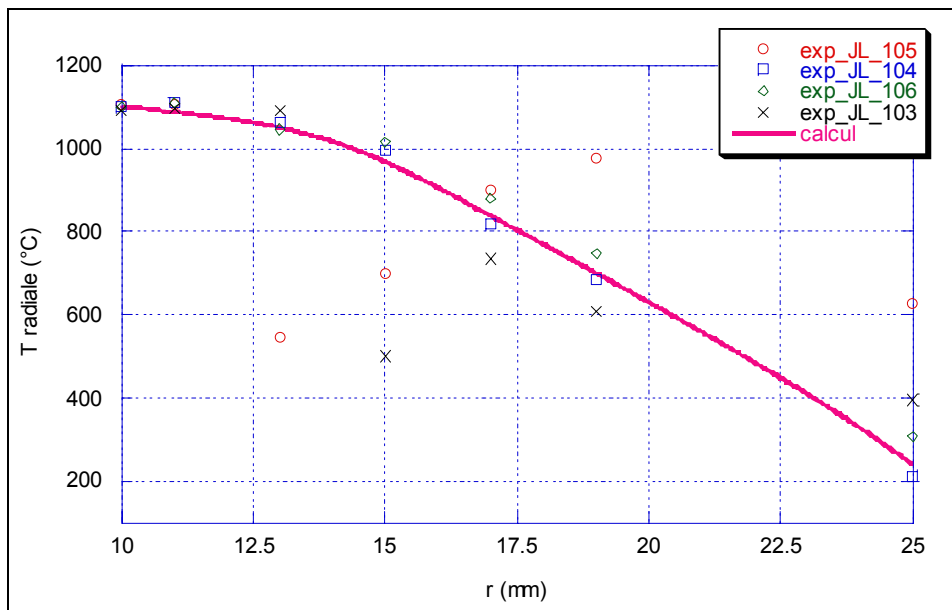
Comparons à présent les résultats expérimentaux et numériques. On constate que les profils numériques de température sont en très bonne adéquation avec les expériences au début et au cours de la densification (Figures III-18 à III-20). On observe en particulier une bonne concordance de la position du front (point de changement de pente brusque des profils thermiques), ce qui signifie que la vitesse de propagation du front est bien estimée par ce modèle.

En revanche, il est important de noter les écarts importants entre les températures externes ( $r = 25$  mm) calculées et mesurées en fin de densification (Figures III-21 et III-22). Les températures calculées sont inférieures de plusieurs centaines de degrés aux valeurs mesurées. Ceci est dû à la couche de caléfaction qui apparaît en fin de densification à l'extérieur de la préforme. Cette fine pellicule de gaz isolant qui se situe dans la préforme au début de la densification se déplace avec l'avancée du front de densification et finit par atteindre l'extérieur de la préforme. Elle fait ainsi chuter considérablement les échanges thermiques entre la préforme et le milieu libre [Nukiyama 1934]. Cependant, la condition limite utilisée dans notre modèle est une condition de Fourier avec un coefficient d'échange constant traduisant les échanges entre la préforme et le précurseur en ébullition. Un tel coefficient est donc beaucoup trop élevé pour modéliser les échanges dans le cas de la caléfaction à l'extérieur de la préforme. Pour améliorer le modèle il faudrait déterminer une loi d'évolution du coefficient en fonction du flux de chaleur permettant de passer continûment d'un coefficient d'échange pour l'ébullition à un coefficient d'échange pour la caléfaction.

En conclusion, la confrontation des profils thermiques radiaux numériques et expérimentaux a montré un bon accord pour des résultats (niveaux de température et position du front) sauf en fin de densification, lorsque la couche de caléfaction sort de la préforme. Ceci permet de valider le modèle, en le restreignant toutefois au temps où la couche de caléfaction est à l'intérieur de la préforme.



**Figure III-18 : Profils thermiques radiaux numériques et expérimentaux (densification d'une préforme RVC2000 avec 2 couches de Goretex à 1100°C) début de densification (t = 0 min)**



**Figure III-19 : Profils thermiques radiaux numériques et expérimentaux (densification d'une préforme RVC2000 avec 2 couches de Goretex à 1100°C) après 30 min de densification**

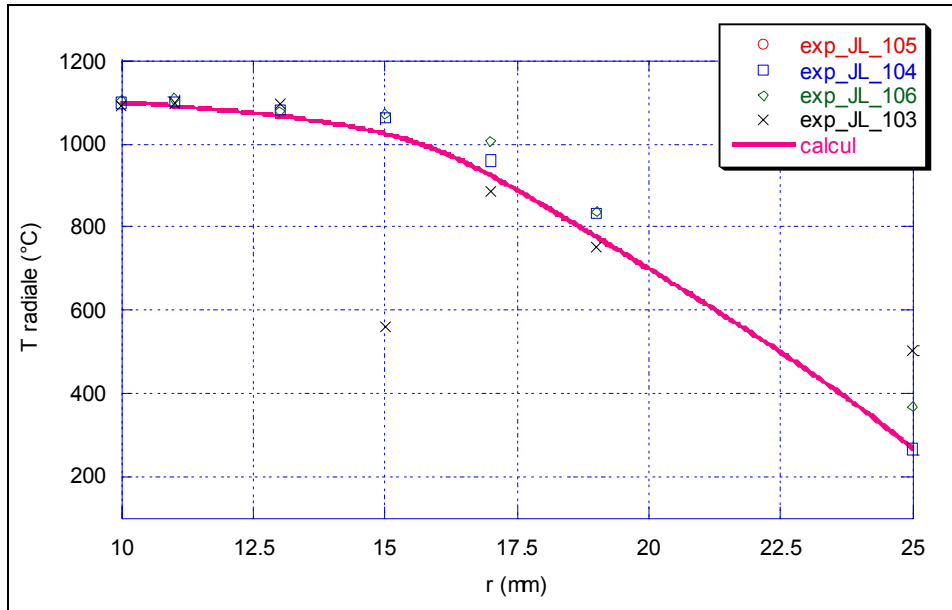


Figure III-20 : Profils thermiques radiaux numériques et expérimentaux (densification d'une préforme RVC2000 avec 2 couches de Goretex à 1100°C) après 2 h de densification

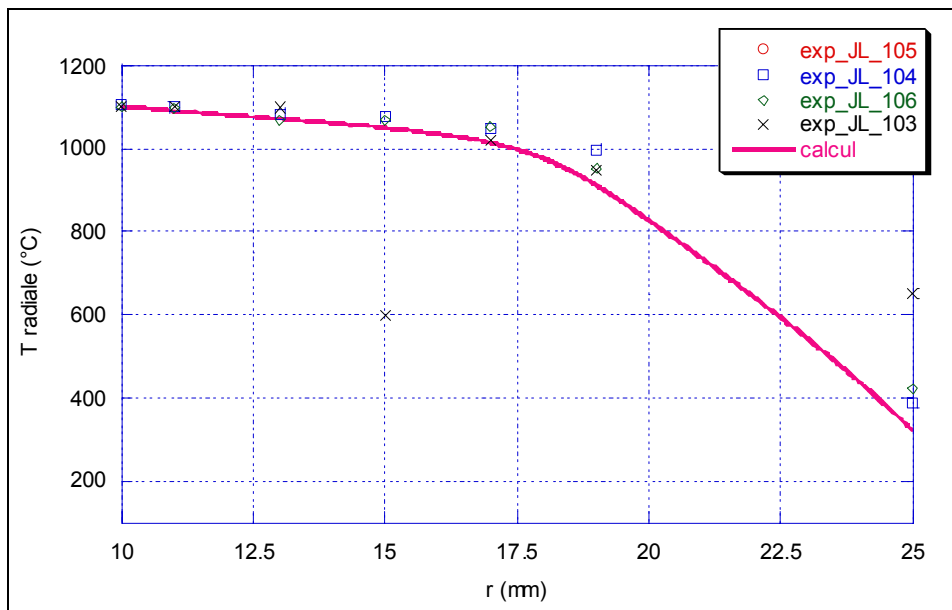
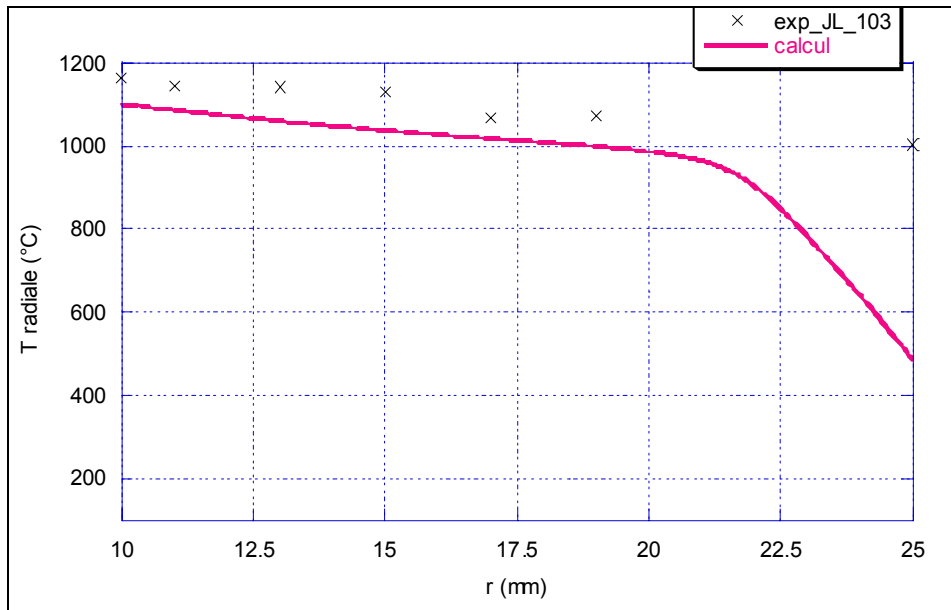


Figure III-21 : Profils thermiques radiaux numériques et expérimentaux (densification d'une préforme RVC2000 avec 2 couches de Goretex à 1100°C) après 3 h de densification



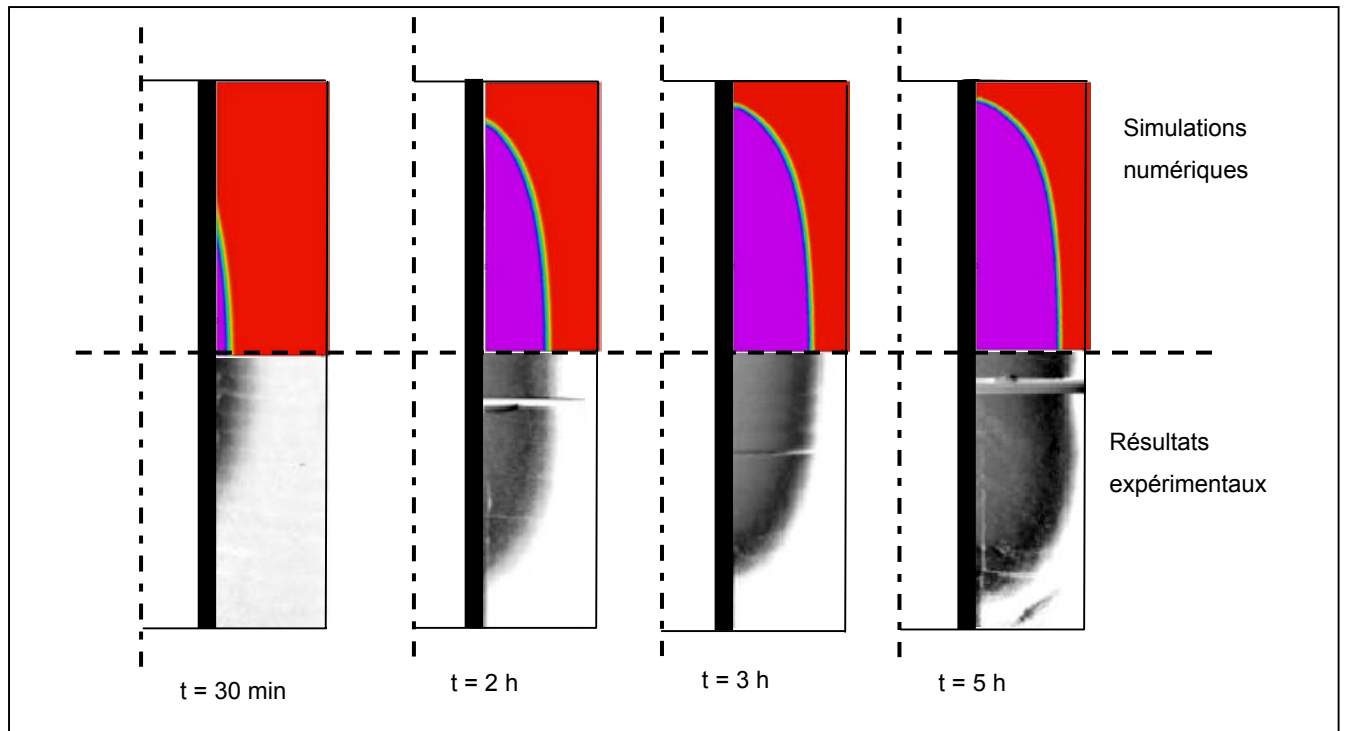
**Figure III-22 : Profils thermiques radiaux numériques et expérimentaux (densification d'une préforme RVC2000 avec 2 couches de Goretex à 1100°C) après 5 h de densification**

### III.2.3.2. Comparaison des profils numériques et expérimentaux de densité

Après avoir validé le modèle sur les profils thermiques radiaux, c'est-à-dire pour une dimension, il est important de le valider en comparant un champ au moins 2D, c'est ce qui est présenté ici à travers la comparaison des champs de porosité.

La Figure III-23 présente la comparaison des champs de porosité au sein d'une préforme RVC 2000 pour différents temps de densification (30min, 2 h, 3 h et 5h). Ces champs de porosité sont issus des simulations numériques et des radiographies suivies d'une transformée d'Abel. On constate un bon accord sur la position radiale du front de densification à chaque instant. Ceci confirme que la vitesse de propagation du front est bien déterminée par ce modèle (comme nous l'avons vu au paragraphe III-2-2). De plus, il est possible d'observer un bon accord qualitatif sur la forme de la zone densifiée : on observe bien un profil en « tonneau » dû au profil de température (cf paragraphe IV-1). Le modèle construit au chapitre II permet donc de répondre à l'objectif fixé qui était de prévoir l'évolution de la densification au cours du temps.





**Figure III-23 : Comparaison des profils de densité numériques et expérimentaux**

### **III.3. Conclusion**

Dans ce chapitre, une étude de sensibilité a tout d'abord permis de montrer l'importance de la détermination des lois de comportement pour que le modèle puisse être prédictif. Ainsi, il est nécessaire que des travaux d'acquisition de propriétés effectives (conductivité thermique, loi de surface volumique) soient réalisés avec précision sur chaque nouveau type de substrat à densifier.

Dans un second temps, le modèle a pu être validé par confrontation des simulations numériques avec des résultats expérimentaux. La validation a porté sur la comparaison des profils de températures et des profils de densité numériques et expérimentaux. Afin de déterminer les profils de densité au sein de la préforme à partir de radiographies aux rayons X, un outil informatique simple et convivial a été mis en place.

Enfin, la validation expérimentale a été réalisée sur deux préformes de natures différentes (un feutre et un aiguilleté). Ceci a en particulier permis d'étudier l'influence de deux substrats aux propriétés distinctes sur l'évolution de la puissance consommée.

Le modèle ayant été validé, il est à présent possible de l'utiliser pour optimiser le procédé : c'est ce qui est proposé dans le chapitre suivant.

## IV. ETUDE GLOBALE ET OPTIMISATION DU PROCEDE

Un modèle complet du procédé de densification par caléfaction, prenant en compte l'apport énergétique, la thermique ainsi que la diffusion et les réactions chimiques, a été mis en place et validé au cours des chapitres précédents. Nous nous proposons de présenter dans ce chapitre quelques pistes d'optimisation qui ont pu être mises en évidence grâce à cette meilleure compréhension des phénomènes. Dans un premier temps, nous aborderons l'analyse du front de densification. En effet, ce front constitue un des avantages principaux du procédé Kalamazoo, puisqu'il permet de densifier de manière homogène la préforme. Il est également le siège des couplages physico-chimiques les plus importants. Ensuite, l'analyse globale des performances du procédé est présentée. Il s'agit en fait de définir les différentes puissances mises en jeu et de les quantifier. Ce bilan énergétique a plus particulièrement permis de mettre en évidence la notion de « puissance utile ». Une fois mieux compris (i) le rôle du front de densification sur la qualité du matériau et (ii) les flux d'énergie au sein du procédé, il a été possible de proposer des pistes d'optimisation. Celles-ci s'articulent autour de deux points. La première optimisation, concerne le rôle du gradient thermique. Ceci a conduit à définir un gradient thermique optimal conduisant à une diminution de la puissance utile et une réduction du temps de densification tout en garantissant l'homogénéité de la densification. Dans un second temps, nous nous intéresserons au chauffage par induction. Le rôle du suscepteur sur le rendement de l'apport énergétique a pu être mis en évidence grâce à une étude des composants du chauffage par induction.

### IV.1. Analyse du front de densification

Au cours du chapitre III, nous avons montré que le modèle de densification permettait de modéliser l'existence du front de densification observé expérimentalement. Rappelons que l'apparition de ce front est due principalement à la localisation de la zone de réaction. En effet, la cinétique réactionnelle de type Arrhenius-Kooij traduit le fait qu'en dessous de 600 °C, il n'y a virtuellement pas de réaction de densification et donc, dans la préforme, la zone réactionnelle est délimitée d'un côté par  $T > 600$  °C, l'autre côté correspondant soit à la densification complète soit à l'épuisement du réactif. La zone ainsi densifiée étant meilleure conductrice de chaleur que la préforme vierge, la zone chaude se déplace, donc la zone

réactionnelle se déplace également d'où la propagation du front de densification. L'existence de ce front est une des spécificités du procédé de densification par caléfaction. Il permet d'assurer des conditions favorables à une bonne homogénéité de la densification. En effet, la comparaison avec le procédé I-CVI, où la densification se fait partout dans la pièce en même temps montre que sans front, de la porosité résiduelle existe systématiquement. Il est donc intéressant de l'étudier pour en dégager les principales caractéristiques, ainsi que les conditions dans lesquelles il peut s'établir.

Dans cette partie, nous commencerons par définir le front de densification ainsi que plusieurs paramètres permettant de le localiser et de le quantifier. Ensuite, une simulation numérique sur une configuration 2D axisymétrique a permis de mettre en évidence le parallèle entre les profils de densification et les profils thermiques. Enfin, une étude monodimensionnelle a permis d'analyser plus finement le front de densification. Le rôle de la température du front a ainsi été identifié.

#### IV.1.1. Définition des paramètres du front

##### *IV.1.1.1. Définition du front de densification*

Dans ce qui suit, nous avons choisi de définir le **front comme la zone où la densification s'effectue**, c'est-à-dire la zone où **la consommation en précurseur n'est pas nulle**. Toutefois, il est important de noter que cette définition possède quelques limites. Rappelons tout d'abord que la consommation a été définie par l'équation (V-1).

$$R_c = -\sigma_v \cdot k_g(T) \cdot \frac{P_c}{\mathcal{R}T} \quad (\text{IV-1})$$

Cette équation met en évidence la compétition entre trois termes : (i) la cinétique  $k_g$  liée à l'apport énergétique, (ii)  $p_c/\mathcal{R}T$  qui est lié à l'apport de matière et (iii)  $\sigma_v$  qui traduit l'évolution structurale de la préforme. Il y a donc trois possibilités pour que la consommation en précurseur soit nulle, et par conséquent trois possibilités pour limiter le front de densification. Etant donné que les gradients de température et de concentration sont opposés, on peut définir deux zones, une zone amont et une zone en aval du front où les différents termes peuvent s'annuler.

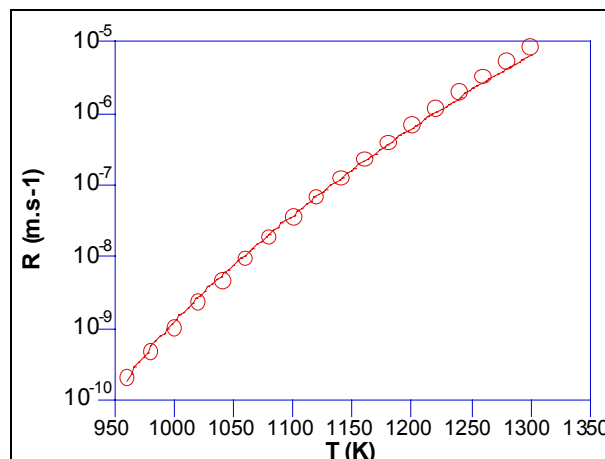
Pour la zone amont (proche du résistor), deux solutions sont possibles pour annuler le terme  $R_c$  : (i) soit la surface accessible à la réaction  $\sigma_v$  est nulle, ce qui ne peut être réalisé qu'à porosité ouverte nulle, et dans ce cas, on densifie bien la préforme, soit (ii) la concentration en précurseur ( $p_c$ ) est nulle, et on a alors un front d'appauvrissement, qui conduit à laisser de la porosité résiduelle. Dans ces deux cas, la consommation peut être identiquement nulle et il est donc possible de définir mathématiquement une limite à gauche au front de densification.

En revanche, en aval du front, (côté extérieur de la préforme et apport de matière), la seule possibilité pour que la consommation en précurseur soit nulle est que la cinétique réactionnelle s'annule. Or, le modèle de cinétique choisi (de type Arrhenius-Kooij), est sous la forme d'une fonction exponentielle et ne permet donc pas que la cinétique soit identiquement nulle. Cependant, il est possible de définir une limite numérique au-delà de laquelle la cinétique peut être négligée (concrètement cette limite est imposée par la précision du code de calcul par éléments finis). On peut donc définir une limite à droite du front de densification. Notons, tout de même que cette limite a une signification physique puisque, expérimentalement, on observe qu'en dessous de 600 °C, il n'y a pas de densification à une échelle de temps inférieure à l'heure. Cette valeur qui correspond à une énergie d'activation des réactions de craquage peut être modélisée par une température d'allumage, ce qui permet de définir mathématiquement un pied à droite du front. Pour définir cette température d'allumage, il suffit de faire un ajustement au sens des moindres carrés de la fonction

$$R = k_0 \left[ e^{-\frac{E_a}{RT}} - e^{-\frac{E_a}{RT_{allumage}}} \right] \quad (\text{IV-2})$$

sur la fonction :

$$R = A \cdot T^{-\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{IV-3})$$



### Figure IV-1: Détermination de la température d'allumage par ajustement de la cinétique

En utilisant les valeurs issues de la loi II-19 [Rovillain 1999], on trouve par ajustement  $T_{allumage} = 935 \text{ K}$  et  $k_0 = 1,812.10^7 \text{ m.s}^{-1}$ .

Nous venons donc de définir les deux bornes (à droite et à gauche) du front de densification. Ceci nous permet donc de déterminer la largeur du front de densification.

#### IV.1.1.2. Définition de la position du front de densification

Parmi les différents points du front, il est nécessaire de choisir un point significatif qui nous permettra de définir des grandeurs telles que la température de front ou la vitesse du front. Pour rester cohérents avec la définition du front que nous venons de présenter, nous avons choisi de définir la position  $x_f$  également en s'appuyant sur la consommation en précurseur. Ainsi  $x_f$  est défini par le maximum de la consommation en précurseur. Dans le cas monodimensionnel cartésien, on a donc :

$$\left( \frac{\partial R_c}{\partial x} \right)_{x=x_f} = 0 \quad (\text{IV-4})$$

Notons que plusieurs autres définitions étaient possibles pour définir la position du front de densification. On peut par exemple utiliser : (i) le point d'inflexion du profil de porosité défini par :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \right)_{x=x_f} = 0 \\ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=x_f} \neq 0 \end{cases} \quad (\text{IV-5})$$

(ii) le point d'inflexion du profil de température, qui correspond au changement de pente lié à la différence de conductivité entre le matériau densifié et la préforme vierge :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial^3 T}{\partial x^3} \right)_{x=x_f} = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_{x=x_f} \neq 0 \end{cases} \quad (\text{IV-6})$$

Toutefois, des simulations numériques préliminaires ont montré que ces trois définitions étaient quasiment équivalentes (elles conduisent au même point à moins de 0,1 mm près). De

plus il est possible de montrer que ces trois définitions sont équivalentes (Annexe 2). Ceci est intéressant car il suffit de suivre, par exemple, l'évolution du front de température (ce qui est le plus facile à réaliser technologiquement sur une installation expérimentale) pour suivre le front de densification ou de porosité.

Après avoir défini la position du front de densification, on peut définir la température du front  $T_f$  par :

$$T_f = T(x = x_f) \quad (\text{IV-7})$$

ainsi que la vitesse du front par :

$$V_f = \left( \frac{\partial x}{\partial t} \right)_{x=x_f} \quad (\text{IV-8})$$

#### IV.1.2. Visualisation du front de densification pour des configurations axisymétriques

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la densification de préformes cylindriques creuses présentant une symétrie par rapport au plan médian. Les simulations numériques ont donc été effectuées sur une géométrie 2D axisymétrique, pour laquelle seulement la partie supérieure de la préforme est maillée.

L'analyse de l'évolution du champ de porosité au cours du temps (Figure IV-2) présente un profil de densification « en tonneau » semblable à celui observé au chapitre III. On retrouve, bien évidemment, cette allure sur le champ de consommation en précurseur (Figure IV-3). Un tel profil est directement relié au profil de température (Figure IV-4). On constate ainsi qu'il est beaucoup plus difficile de densifier les coins de la préforme car ce sont des zones de fort refroidissement : en raison de la surface d'échange locale élevée, les pertes par convection et rayonnement y sont très élevées.

Le second point mis en évidence par cette étude 2D est que le front est assez homogène. En effet, la Figure IV-3 montre que le front a la même largeur et le même profil partout au sein de la préforme. Il est donc possible d'étudier le front en 1D afin de tirer des informations sur son allure. C'est ce que nous nous proposons de réaliser dans la partie suivante.

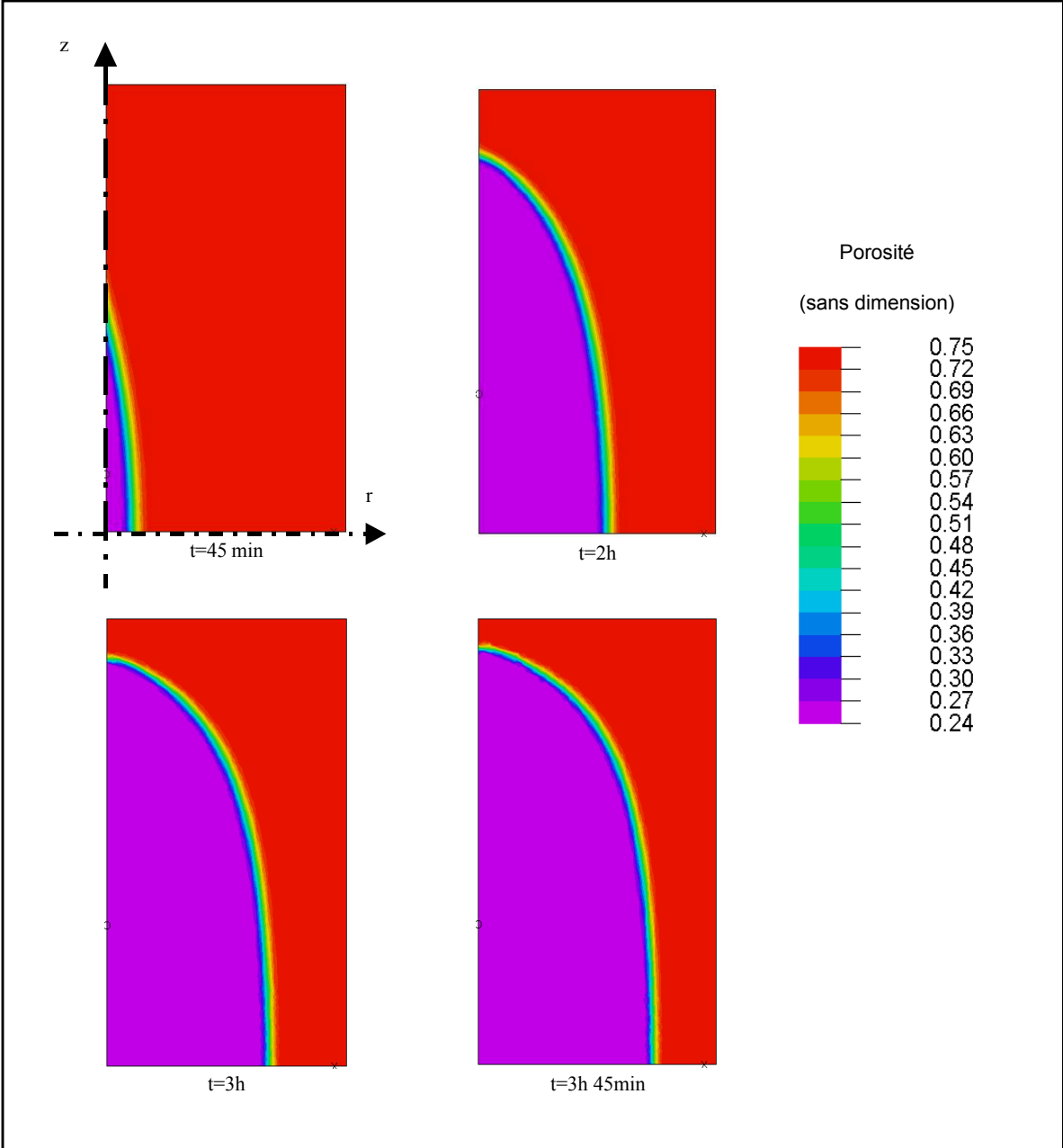


Figure IV-2 : Evolution du profil de porosité au cours du temps



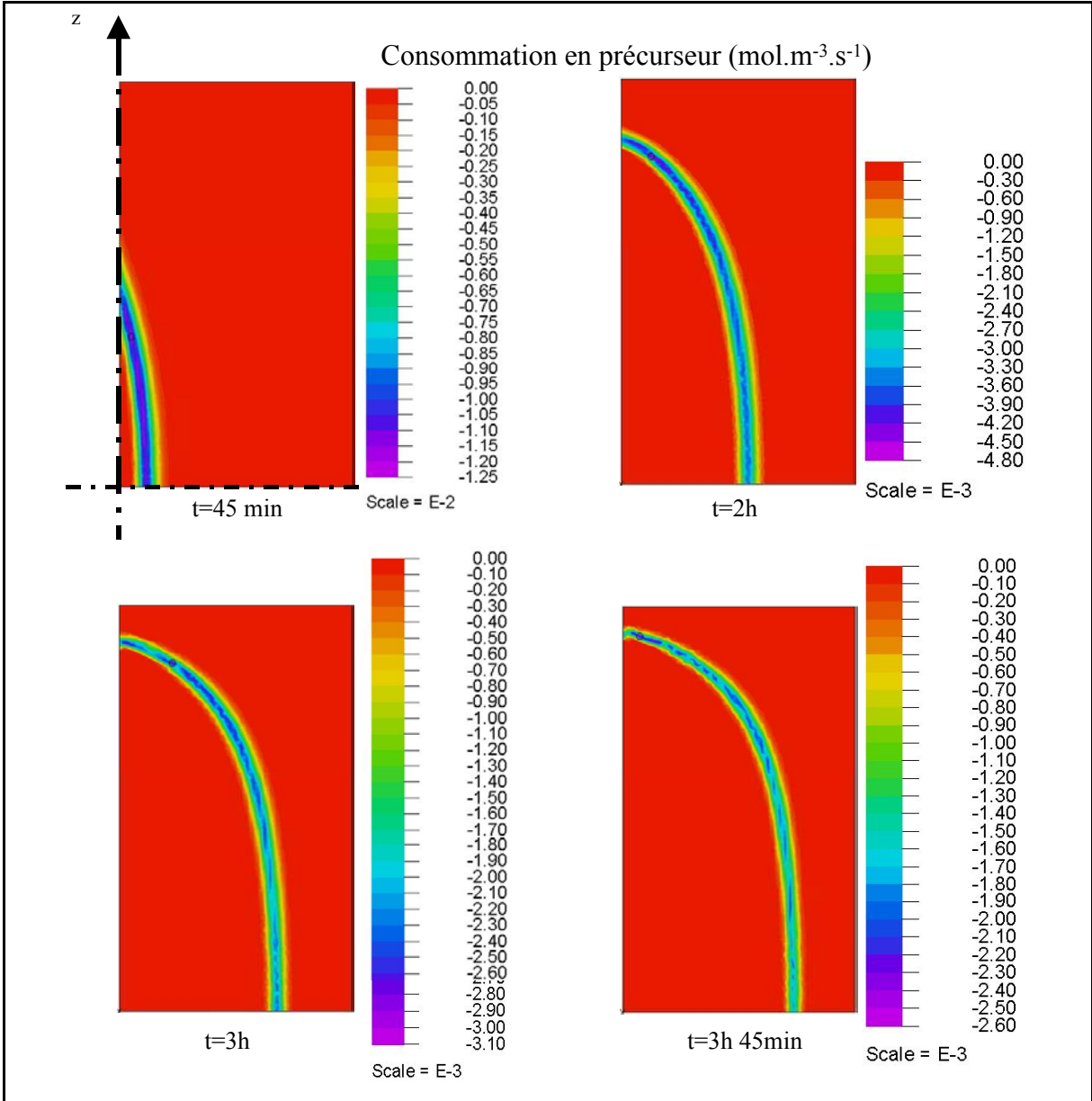
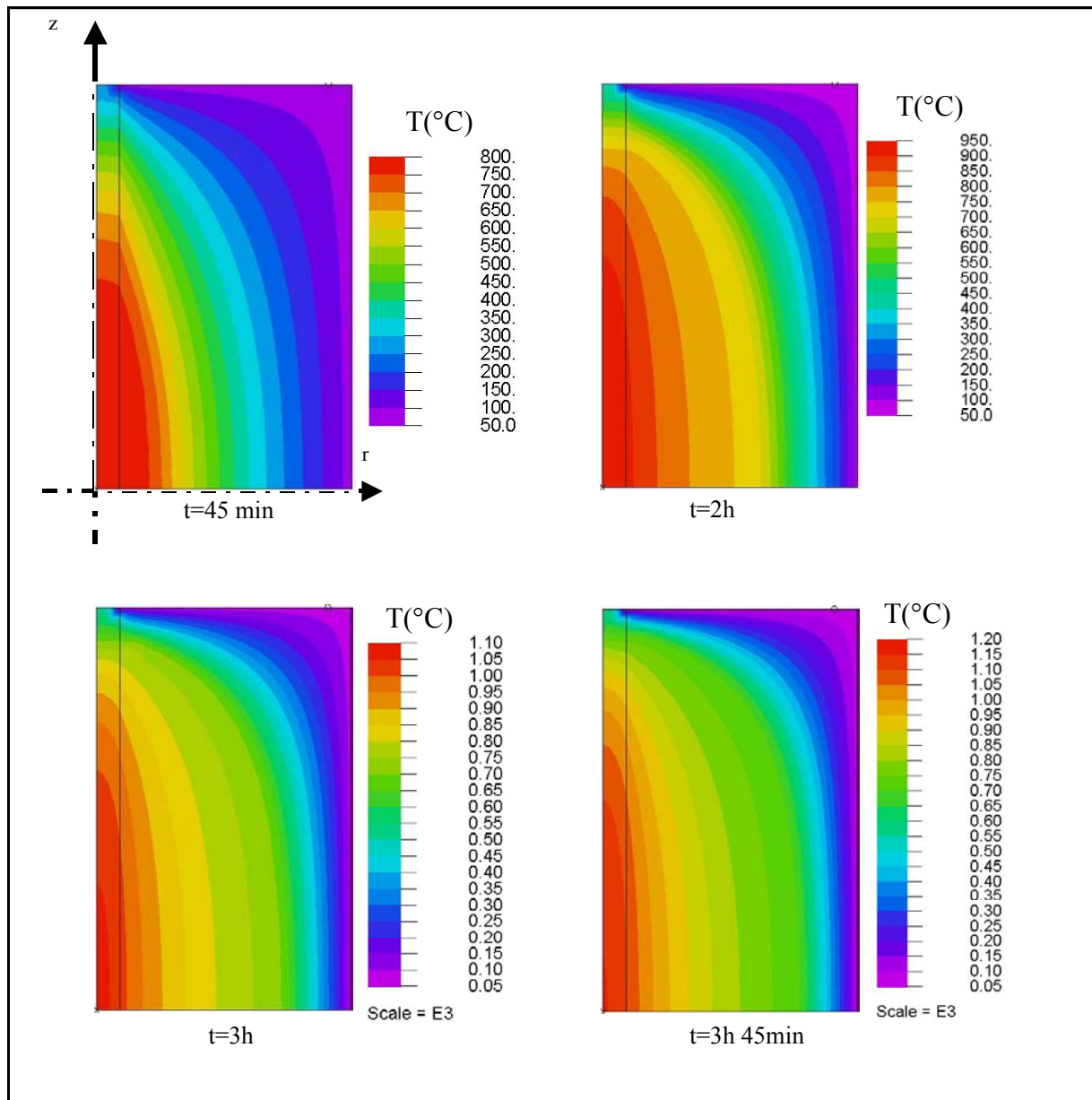


Figure IV-3 : Evolution du champ de consommation en précurseur au cours du temps



**Figure IV-4 : Evolution du champ de température au cours du temps**

#### IV.1.3. Analyse monodimensionnelle du front de densification

Les résultats présentés ci-après sont issus des calculs 2D axisymétriques précédents. Ils présentent l'étude du front de densification le long du rayon médian. Tout d'abord, l'analyse du profil radial de porosité (Figure IV-5) montre que l'on atteint une limite de porosité résiduelle minimale de 24% que l'on considère comme fermée. Comme nous en avons discuté au chapitre III, cette limite est directement liée au modèle de surface spécifique utilisé. Dans

cette simulation, le modèle retenu s'annule pour une porosité de 24%. De plus, on peut remarquer que l'on atteint identiquement la limite de porosité résiduelle, aux erreurs d'interpolation numérique près.

Dans un second temps, il est important de remarquer que le front de densification n'est pas constant au cours du temps. Non seulement sa pente évolue, mais aussi sa vitesse de propagation.

L'évolution du front est mise en évidence sur la Figure IV-7 qui présente l'évolution du profil radial de consommation en précurseur au cours de la densification. On constate que l'intensité et la largeur du front de densification diminuent au cours du temps. Ainsi, la Figure IV-8 montre que la largeur du front est divisée par deux entre le début et la fin de la densification. Ceci peut être expliqué en analysant l'évolution des profils de température (Figure IV-6). Une fois que le front de densification s'est établi (à partir de 45 minutes), les profils thermiques présentent deux parties distinctes. La première zone, au contact de l'élément chauffant, est caractérisée par un faible gradient thermique. Il s'agit de la zone densifiée dont la conductivité est élevée (environ  $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). La seconde zone, constituée de préforme vierge, est caractérisée par un fort gradient thermique qui évolue au cours du temps. Ce dernier est pratiquement multiplié par un facteur deux entre  $t = 45 \text{ min}$  et  $t = 3 \text{ h } 45 \text{ min}$ . Par conséquent, la largeur de la zone de densification diminue de ce même facteur (la démonstration est triviale : il suffit d'appliquer le théorème de Thalès sur la Figure IV-9).

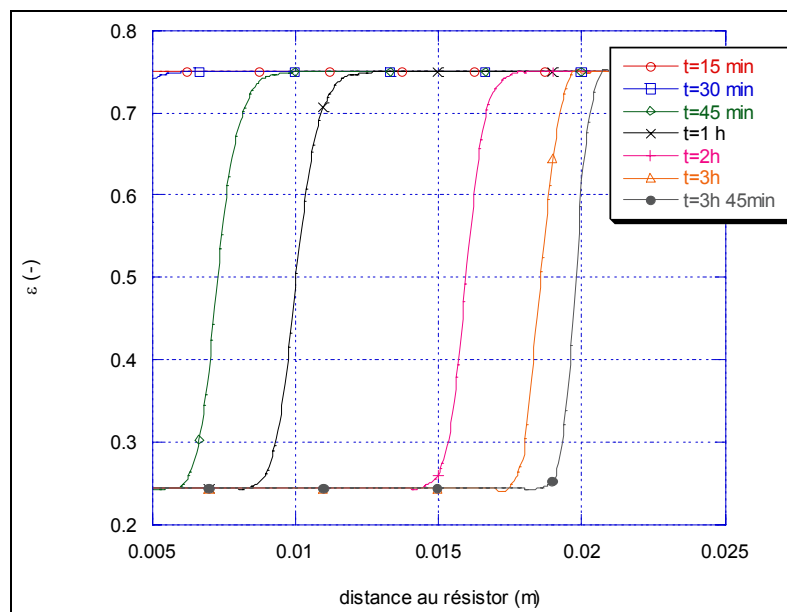


Figure IV-5 : Evolution du profil radial de porosité au cours du temps

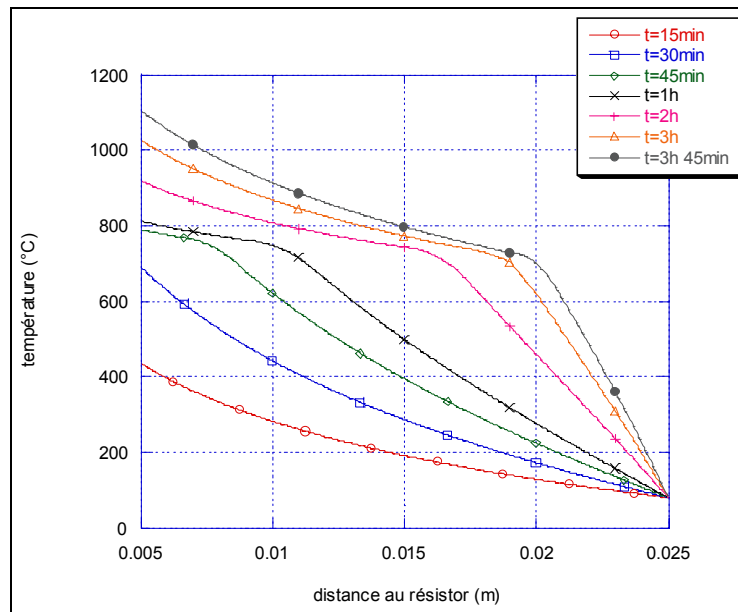


Figure IV-6 : Evolution du profil radial de température au cours du temps

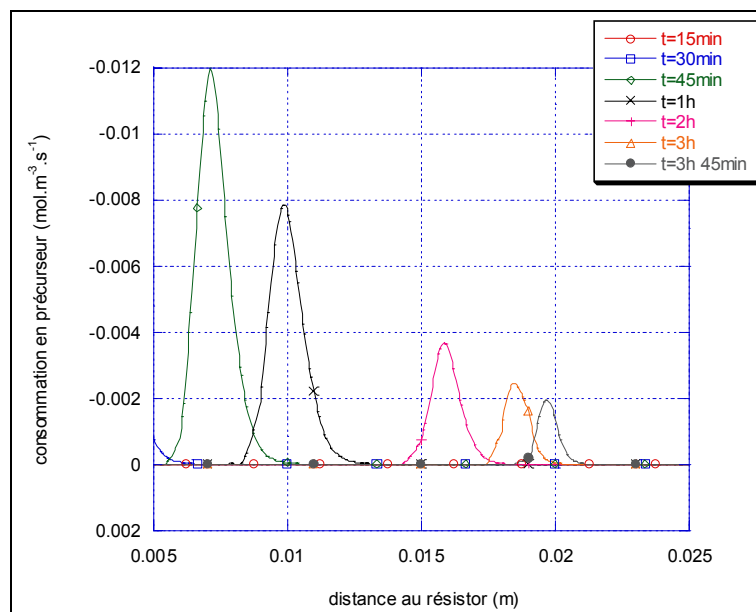


Figure IV-7 : Evolution du profil radial de consommation en précurseur au cours du temps

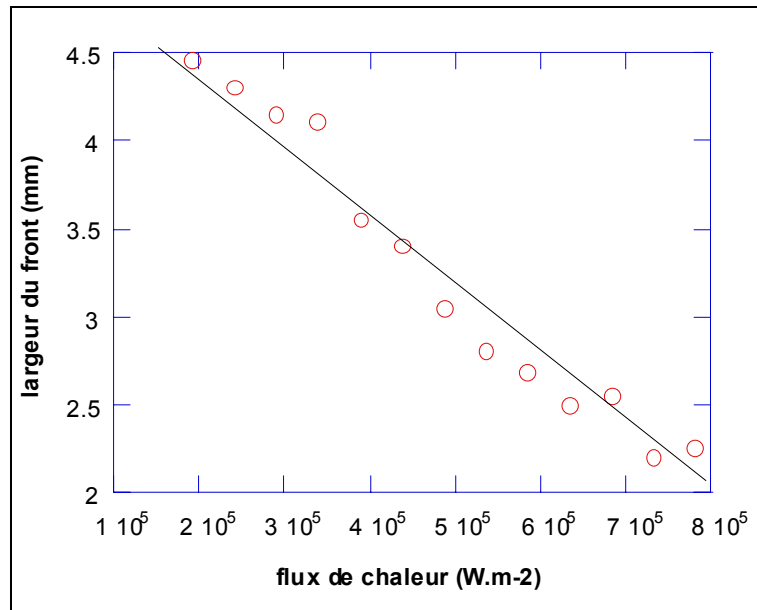


Figure IV-8 : Evolution de la largeur du front de densification en fonction du flux de chaleur

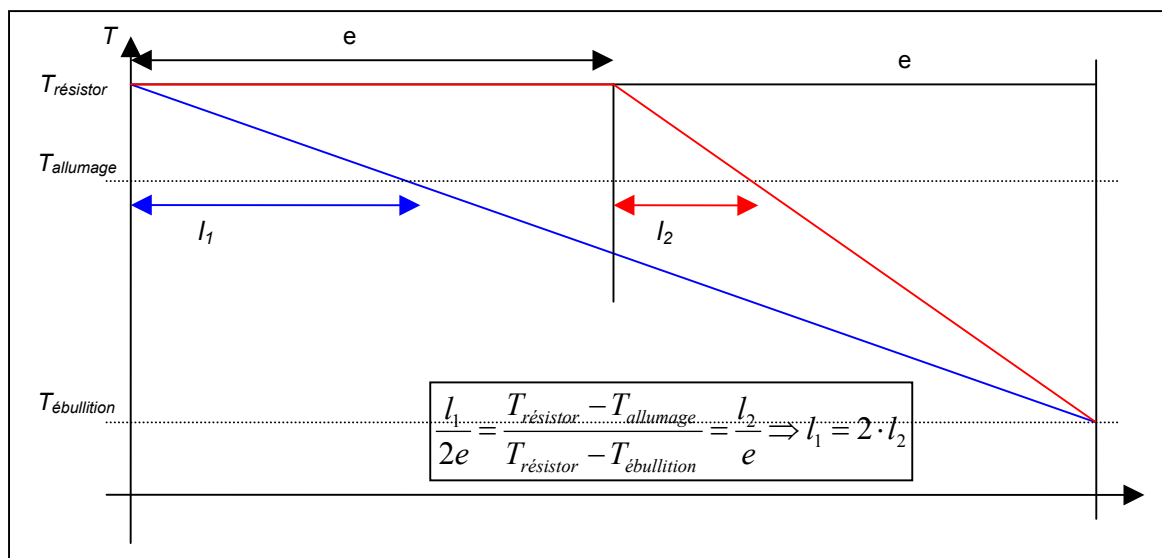


Figure IV-9 : Influence du gradient de température sur la largeur du front

Comme le souligne la Figure IV-10, la vitesse du front évolue également au cours de la densification : elle est pratiquement divisée par dix entre le début et la fin de l'élaboration. En outre ce graphique met en évidence une dépendance non linéaire entre la vitesse du front et le flux de la chaleur traversant la préforme : plus on avance dans la densification (c'est-à-dire plus on se déplace vers la droite du graphique) et plus le flux de chaleur est élevée et plus la vitesse est faible. Ceci souligne le fait qu'il faut appliquer des flux très élevés pour pouvoir

densifier la périphérie de la préforme. Cette remarque peut trouver un intérêt dans le cadre de l'industrialisation du procédé. En effet, il est possible de se demander si pour réduire la consommation énergétique il ne vaut mieux pas surdimensionner les préformes par rapport à la pièce finale pour ne pas avoir à densifier la périphérie (phase coûteuse en puissance et longue). Bien évidemment, pour répondre à cette question, il faut prendre en considération les coûts de la préforme elle-même. Il faut donc faire un compromis entre ces deux paramètres.

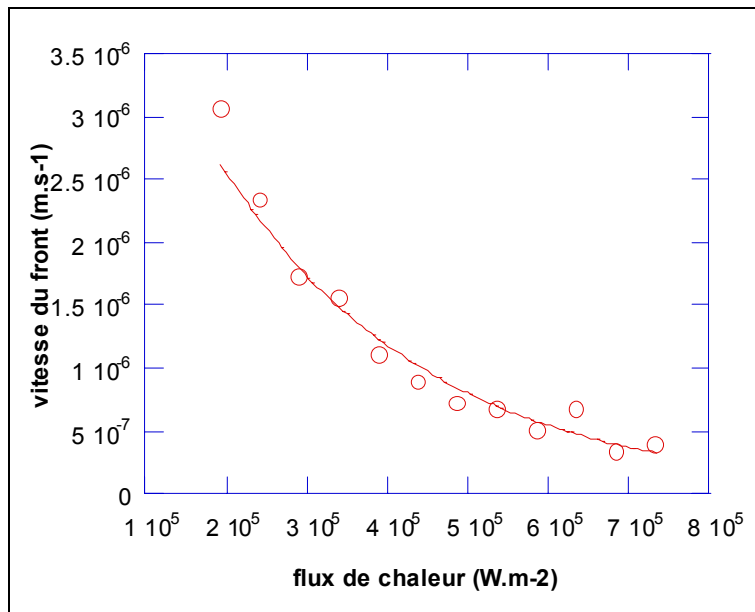


Figure IV-10 : Evolution de la vitesse du front de densification en fonction du flux de chaleur

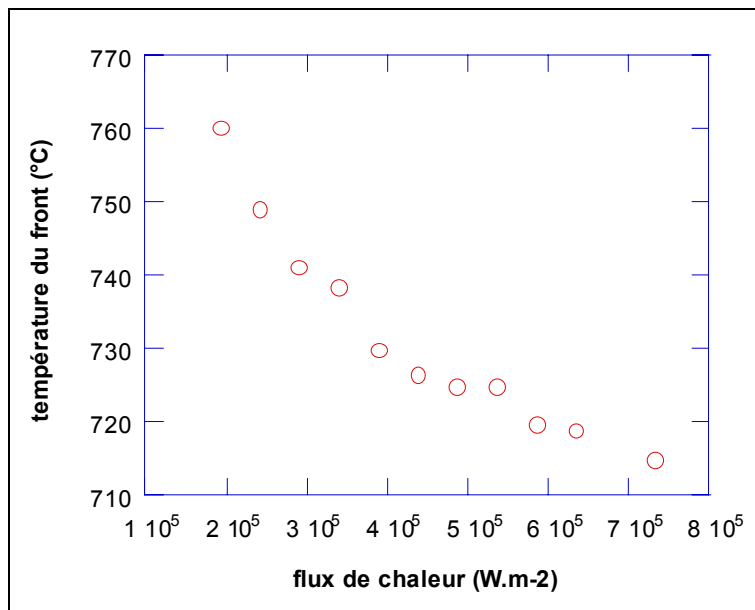
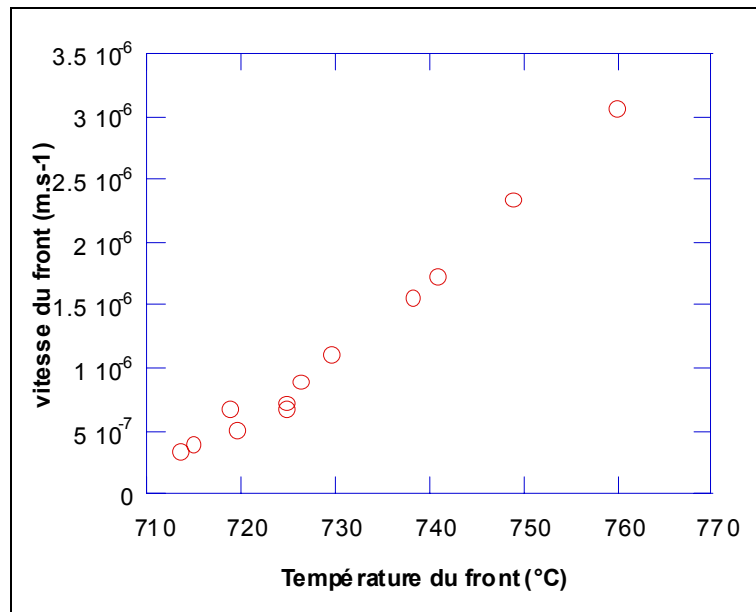


Figure IV-11 : Evolution de la température du front en fonction du flux de chaleur



**Figure IV-12 : Influence de la température de front sur la vitesse de densification**

Enfin, il est possible d'étudier localement la densification en représentant le flux de précurseur en fonction du flux de chaleur (Figure IV-13). Il est utile de noter que sur ce graphique sont représentées les grandeurs intégrées puisque les densités de flux ne se conservent pas dans une configuration axisymétrique. La Figure IV-13 présente donc l'évolution du flux de masse local en fonction du flux de chaleur pour différents points de la préforme ( $r = 0$  mm et  $r = 10$  mm correspondent respectivement à la surface de contact avec l'élément chauffant et à la périphérie de la préforme). En outre, il est important de remarquer que le flux de chaleur n'est pas un paramètre local. En effet, en l'absence de source ou de puits de chaleur (ce qui est le cas ici), le flux total de chaleur est partout le même dans la préforme. étant donné que ce paramètre temps suit les courbes dans le sens des flux de chaleur croissants.

Les courbes présentent toutes la même allure, à savoir une première partie ascendante de type parabolique, puis une seconde où le flux diminue de manière exponentielle. La première partie correspond à l'augmentation des flux de masse et de chaleur due à la densification de la préforme en amont du point considéré. Cette densification conduit en effet à raccourcir la taille des zones de diffusion de la chaleur et du précurseur tout en conservant les mêmes conditions limites à droite (la température est imposée par la température d'ébullition et la concentration en précurseur est de 100 %) et à gauche (en arrière du front, on peut considérer

que la concentration est nulle et que la température est quasiment égale à la température du résistor). Ceci conduit donc à augmenter les gradients respectifs de masse et de chaleur.

On atteint ensuite un extremum qui traduit le passage du front par le point considéré. Ensuite, le flux de masse décroît car la densification de la zone avale (entre le point et l'extérieur de la préforme) commence à se densifier. Cette zone constitue ainsi une barrière diffusionnelle importante et limite l'apport en précurseur : au fur et à mesure que la zone avale se densifie, le flux de masse tend vers zéro.

Enfin, il est important de remarquer que toutes les courbes sont inscrites dans une courbe enveloppe qui est constituée par la courbe du point périphérique de la préforme. En particulier, toutes les courbes ont la même branche de montée. Les courbes s'éloignent ensuite de cette branche commune une fois que le point est atteint par le front de densification.

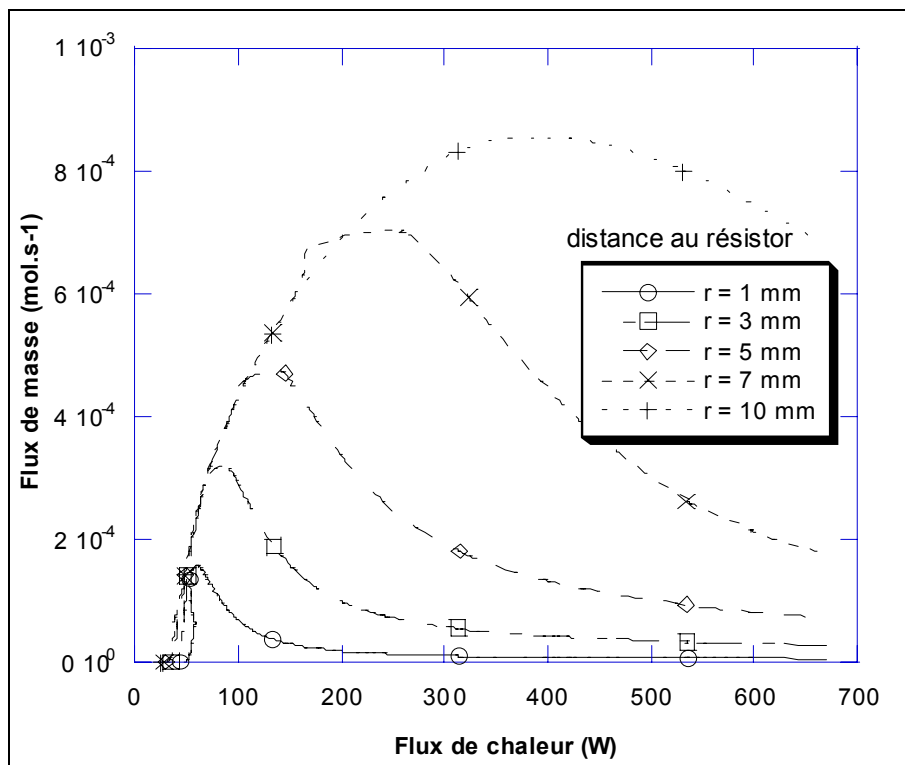


Figure IV-13 : Evolution du flux de chaleur en fonction du flux de masse en différents points de la préforme (de 10 mm d'épaisseur)



#### IV.1.4. Conclusion sur le front de densification

Cette analyse sommaire a permis de montrer le rôle important de la température de front sur la vitesse et la largeur du front de densification. Cette notion de « température de front » est importante si l'on souhaite assurer l'homogénéité de la densification. En effet, un pilotage du procédé en température de front et non en température interne serait souhaitable. Notons toutefois que ce type de pilotage est très difficile, voire impossible à mettre en place sur une installation industrielle. En effet, il faudrait pour cela disposer d'un système de mesure de la température à l'intérieur de la préforme qui soit mobile au cours du temps !

En outre, notons qu'il existe un autre front qui peut apparaître dans le procédé de densification par caléfaction : le front d'ébullition. Lorsque le front d'ébullition est situé à l'intérieur de la préforme, il se déplace en même temps que le front de densification. Il assure ainsi un gradient thermique très élevé et quasiment constant au cours de la densification, ce qui peut être bénéfique pour la qualité de la densification (particulièrement pour l'homogénéité). Il serait alors intéressant d'étudier les relations entre le front de densification et le front d'ébullition dans les configurations sans Goretex.

Enfin, il est important de signaler que ce travail d'analyse mathématique fait l'objet d'une thèse en cours réalisée par N. Nadeau en collaboration entre le LCTS (Laboratoire des Composites ThermoStructuraux) et le MAB (Mathématiques Appliquées de Bordeaux). L'objectif est de pouvoir définir (i) des conditions d'existence du front de densification ainsi que (ii) les paramètres du front tels que l'amplitude ou la vitesse de propagation à partir de grandeurs adimensionnelles. Le modèle utilisé fait intervenir (i) l'équation de la chaleur, (ii) une équation de diffusion, et (iii) une équation de densification (évolution de la porosité). Les premières études ont montré que plusieurs types de fronts de densification pouvaient exister. Des conditions de propagation de ces fronts ont pu être mises en évidence en fonction des flux de masse et de chaleur locaux.

Ce travail est complémentaire de celui présenté dans ce mémoire dans la mesure où il présente une étude du front de densification à caractère plus local. Il pourrait parfaitement s'inscrire dans une phase de prédimensionnement d'installation de densification par caléfaction en amont du travail présenté ici. En effet, il pourrait permettre de déterminer des ordres de grandeurs, ces derniers étant ensuite affinés par le modèle construit ici [Lines-réunion math].

## **IV.2. Etude des performances du procédé**

Des études antérieures [Courault 1996] ont montré que 70 % à 80 % de la puissance totale injectée au procédé était consommée par le changement de phase liquide→vapeur. Cette puissance colossale, que l'on retrouve au niveau du condenseur, a ainsi souvent été désignée comme « puissance perdue ». Une telle connotation négative a freiné le développement du procédé de densification par caléfaction ; toutefois, aucun bilan énergétique complet définissant une « notion de puissance utile » à la densification n'a été véritablement effectué. C'est ce que nous proposons de réaliser dans cette partie. Cette analyse a été réalisée en collaboration avec J. Lachaud [Lachaud 2002].

Afin de réaliser le bilan énergétique présenté à la Figure IV-14, il a été utile de délimiter le système étudié. Nous nous sommes intéressés uniquement au réacteur. Ainsi, les puissances nécessaires, par exemple, à la circulation du liquide de refroidissement dans le condenseur ne rentrent pas dans ce bilan. Afin d'illustrer ce bilan par des chiffres concrets, une application numérique a été réalisée sur le dispositif expérimental du CRPP, pour la densification d'une pièce cylindrique creuse, en RVC 2000, de 100 mm de hauteur et 15 mm d'épaisseur. Les valeurs présentées ici sont des ordres de grandeurs moyennés sur le temps. En effet, les puissances mises en jeu évoluent fortement au cours de la densification : ainsi, la puissance électrique consommée est pratiquement doublée entre le début et la fin de l'expérience.

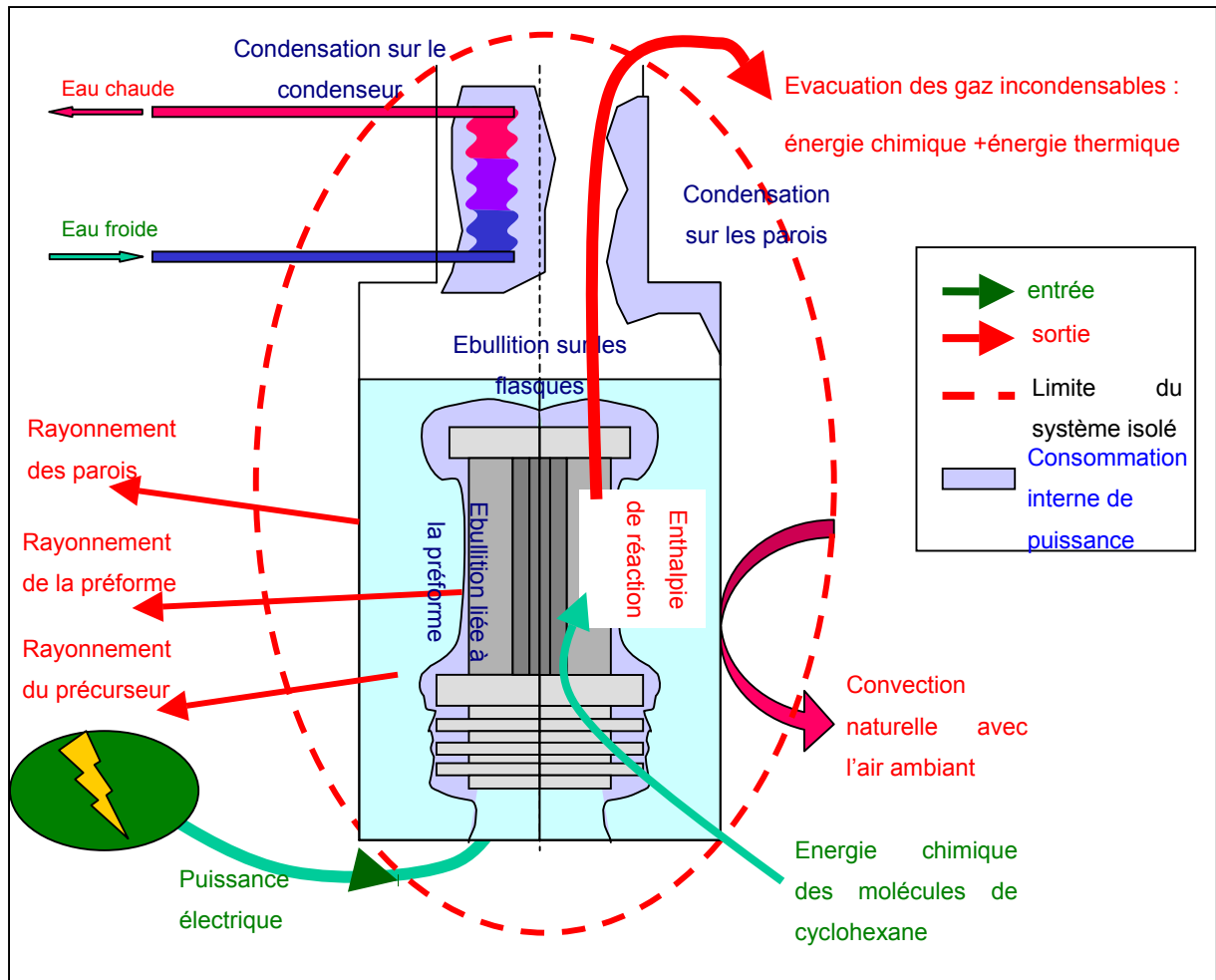


Figure IV-14: Bilan énergétique global du procédé

Les énergies fournies au système sont :

- l'énergie électrique : c'est la principale source d'énergie du système et elle sert à élever la température du précurseur pour le craquer ;
- l'énergie chimique du précurseur
- l'énergie thermique du liquide de refroidissement du condenseur.

L'énergie qui sort du réacteur est constituée :

- des pertes par rayonnement et convection au travers des parois du réacteur, elles représentent, pour ce réacteur expérimental, plus de 10% de la puissance consommée. Elles sont calculées en faisant l'hypothèse d'une convection naturelle entre le réacteur et l'air ambiant à 25°C et ne prennent en compte que le rayonnement de la paroi dont la température est égale à la température d'ébullition du précurseur. Le rayonnement

de la préforme à travers le précurseur ainsi que le rayonnement du précurseur sont négligés dans cette évaluation. Toutefois, il est important de noter que, en fait de densification, l'extérieur de la préforme est porté à haute température (il rougeoie), et dans ce cas les pertes par rayonnement de la préforme peuvent ne pas être négligeables.

- *des pertes de l'énergie thermique et de l'énergie chimique des molécules qui ne sont pas condensables* et qui sont collectées en partie supérieure du réacteur. Si l'on fait l'hypothèse que le condenseur est bien dimensionné, on peut alors considérer que la température en haut du condenseur est égale à la température ambiante et donc que l'énergie thermique des incondensables est négligeable. De plus, les incondensables sont en faible quantité devant les espèces qui se déposent, on peut donc négliger l'énergie chimique ainsi perdue.
- *de l'énergie thermique du fluide caloporteur en sortie du condenseur*. Cette énergie correspond à l'énergie de la condensation du mélange gazeux et peut donc directement être égalée à l'énergie qui a été consommée par l'évaporation du fluide (si l'on fait l'hypothèse réaliste que le débit de gaz incondensables est faible). Cette énergie est prépondérante. Expérimentalement, il a été possible d'effectuer le bilan de puissance consommée au niveau du condenseur en mesurant le débit du liquide caloporteur ainsi que les températures d'entrée et de sortie. Elle représente 75 % de l'énergie totale apportée au système. Notons que l'on retrouve les mêmes ordres de grandeur que ceux relevés sur d'autres dispositifs expérimentaux [Courault 1999].

Enfin, parmi les différentes énergies intervenant dans le procédé, l'enthalpie réactionnelle globale est difficilement estimable. En effet, cela demanderait à réaliser des expériences de densification dans un réacteur adiabatique et instrumenté pour déterminer expérimentalement cette enthalpie globale. Toutefois, on constate que le bilan énergétique proposé ci-dessus est pratiquement équilibré sans prendre en compte l'enthalpie réactionnelle ; aussi cela permet-il de justifier l'hypothèse de réaction globalement athermique faite au chapitre II. L'énergie de densification peut ainsi être négligée.

Ce bilan énergétique permet tout d'abord de montrer l'intérêt de bien concevoir l'isolation thermique du réacteur puisque, sur l'installation de laboratoire de petite taille, 10% de la puissance est perdue par convection et rayonnement. Il est ainsi aisé d'imaginer que ces pertes seront beaucoup plus élevées, sur un dispositif industriel où les surfaces d'échange avec le milieu ambiant sont beaucoup plus importantes.

Enfin, il est nécessaire de définir la « puissance utile ». Cette dernière n'apparaît pas explicitement dans le bilan précédent car il ne met pas en évidence les problèmes de qualité du matériau tels que la porosité résiduelle. En effet, si l'on se base uniquement sur le bilan énergétique, il semble logique de diminuer la puissance consommée par l'ébullition mais celle-ci n'est en fait que la conséquence du flux de chaleur élevé qui traverse la préforme. On pourrait alors penser qu'il suffit de diminuer le flux de chaleur, mais le gradient thermique au sein de la préforme risquerait de ne plus être suffisant pour assurer une bonne densification. On perdrait alors la spécificité du procédé de densification par caléfaction et on se rapprocherait des conditions de la CVI isotherme et des problèmes de densification par l'extérieur. On définit donc la puissance utile  $P_u$  comme la puissance nécessaire à l'établissement d'un gradient thermique suffisant pour avoir le niveau souhaité pour la qualité du matériau. Une application numérique rapide pour la configuration CRPP (V-7), nous montre que la puissance thermique ( $P_\theta$ ) consommée pour créer le gradient thermique de 1000 °C sur une épaisseur de 15 mm de RVC 2000 représente la quasi-totalité de la puissance consommée par le procédé :

$$P_\theta = S \cdot \varphi_\theta \approx S \cdot \lambda^* \cdot \frac{\Delta T}{e_p} \approx (\pi \cdot 0,05 \cdot 0,1) \cdot 0,5 \cdot \frac{1000}{0,015} \approx 1000 \text{ W} \quad (\text{IV-9})$$

où  $S$  est la surface externe de la préforme et  $e_p$  son épaisseur.

Ceci montre que pour diminuer la puissance consommée il faut diminuer  $\Delta T/e_p$ , c'est ce que nous proposons d'étudier dans le paragraphe suivant.

### **IV.3. Optimisation du gradient de température**

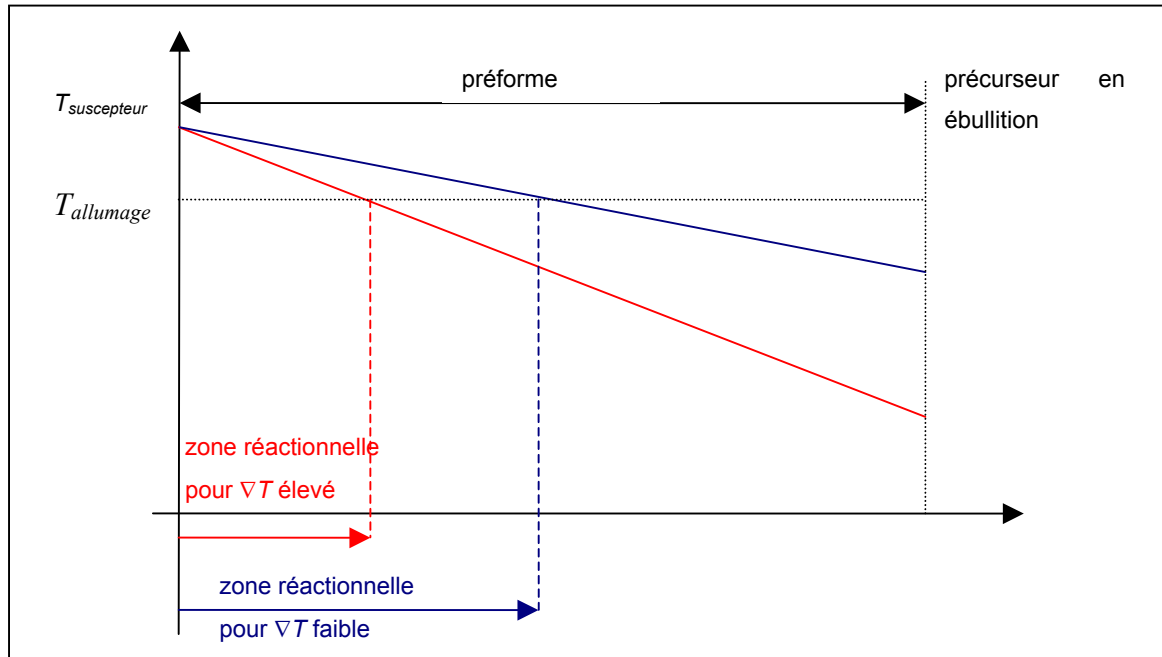
Nous venons de voir que la puissance utile était celle nécessaire à une « bonne densification », c'est-à-dire à une densité homogène au sein de la préforme. Il est donc légitime de chercher à minimiser cette puissance. A cet effet, nous nous proposons de montrer ici que la maîtrise du gradient de température global entre l'intérieur et l'extérieur de la préforme permet de choisir des paramètres optimaux conduisant à la réduction de l'énergie consommée et à une densification homogène.

Nous avons vu précédemment que la puissance consommée est directement reliée au gradient de température par une relation du type :

$$P = S \cdot \varphi = S \cdot \lambda \cdot \nabla T \quad (\text{IV-10})$$

Il paraît donc nécessaire de diminuer le gradient thermique pour diminuer la puissance.

De plus, comme l'illustre la Figure IV-15, plus le gradient thermique est faible, plus la zone de densification (zone où la température est supérieure à la température d'ignition) est large. Par conséquent il est logique d'imaginer que la densification de la pièce va se faire plus rapidement. Ceci va donc nous conduire également à chercher à diminuer le gradient de température. Ainsi, en réduisant le gradient thermique, on diminue à la fois la puissance consommée ainsi que les temps de densification, on diminue donc l'énergie consommée.



**Figure IV-15 : Influence du gradient thermique sur la largeur de la zone de densification**

Cependant, une diminution trop importante du gradient nous rapproche des conditions de la CVI isotherme et des problèmes d'apport de matière. En effet, plus le gradient est faible, plus la zone de densification est large et plus on bouche des pores en aval du front et donc plus on limite l'apport en précurseur. En diminuant le gradient on augmente donc la porosité résiduelle.

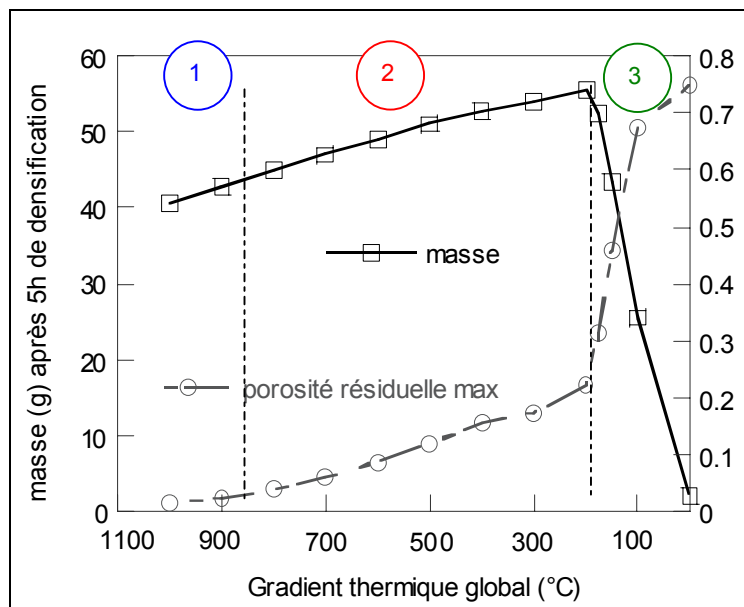
L'objectif est donc de diminuer le gradient de température jusqu'à la valeur limite à partir de laquelle se crée une porosité résiduelle importante. Pour déterminer le gradient de température optimal, une étude paramétrique a été menée en faisant varier la température à l'extérieur de la préforme. Les résultats présentés à la Figure IV-17 sont issus de simulations numériques monodimensionnelles axisymétriques appliqués à la densification d'une préforme RVC 2000, avec une température à cœur de 1100°C. En abscisse est présentée la température extérieure

de la préforme, cet axe est significatif de la puissance thermique appliquée à la préforme. La vitesse de densification est représentée par la prise de masse totale de l'échantillon après 5 h de densification. Enfin, nous avons choisi, comme critère d'homogénéité de la densité, la porosité résiduelle maximale dans la zone densifiée. Trois zones ont ainsi été mises en évidence sur le graphique V-13-a). Elles correspondent aux trois régimes de densification du graphique V-13-b).

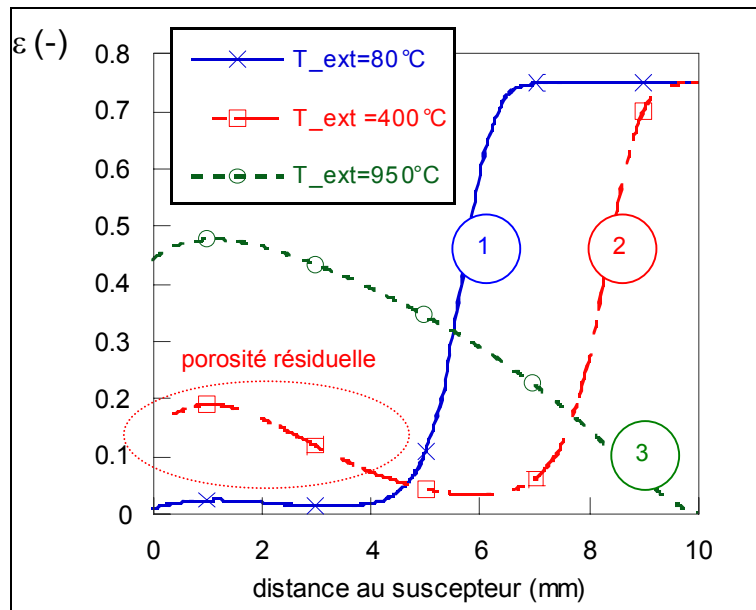
La première zone est caractérisée par une porosité résiduelle quasi nulle et constante quelque soit le gradient thermique. En effet, elle correspond à un régime de densification avec un front bien établi qui se propage de l'intérieur vers l'extérieur de la préforme. De plus, on constate que parallèlement à l'augmentation de la température externe, on augmente également la vitesse de densification de quelques pourcents.

La seconde zone correspond à un régime de densification qui emprisonne de la porosité résiduelle au cœur de la préforme, on parle alors de régime de « deadcore ». Au fur et à mesure que l'on augmente la température externe, on augmente significativement la vitesse de densification, mais dans le même temps, la porosité résiduelle maximale est accrue.

Enfin la dernière zone est caractérisée par une chute brutale de la vitesse de densification ainsi que par une porosité résiduelle très importante. Le gradient thermique est alors faible et on se trouve donc dans des conditions de type I-CVI où l'on commence par densifier très rapidement la partie externe de la préforme. Celle-ci forme alors une croûte qui empêche l'apport de matière jusqu'au cœur de la préforme et empêche la densification du cœur de la pièce.



**Figure IV-16 : Optimisation du gradient thermique**



**Figure IV-17 : Les trois régimes de densification**

A partir de ces graphiques, il est possible de définir deux zones optimales pour le gradient thermique. La première se situe à la limite entre les zones 1 et 2, elle est obtenue pour une température externe de  $200^\circ\text{C}$ , ce qui permet, à la fois de diminuer de 10% la puissance consommée et de 10% la vitesse de densification, ainsi que de garantir une densification homogène de la préforme.

La seconde zone optimale est à la limite entre les zones 2 et 3, elle est obtenue pour une température externe autour de  $900^\circ\text{C}$ . Dans cette zone, on réduit donc la puissance consommée d'un facteur 5 par rapport à la configuration initiale ( $T_{ext} = T_{\text{ébullition}} = 80^\circ\text{C}$ ). De plus, la vitesse de densification est augmentée de 20%. En revanche la densification n'est pas homogène et la porosité résiduelle maximale est élevée. Ceci demanderait donc à sacrifier le cœur de la pièce.

Nous venons donc de montrer qu'un choix adapté de gradient thermique permettrait de réduire considérablement la puissance consommée et les temps de densification, tout en garantissant une bonne densification. Une étude préliminaire de ce type peut également permettre de donner des indications sur la manière de chauffer une pièce lorsque l'on rencontre des problèmes d'homogénéité de densification sur une pièce. On va ainsi chercher à augmenter le



gradient de température. Dans le cas d'une pièce en forme de disque, ceci peut être réalisé, par exemple, (i) en imposant le gradient thermique selon un axe de plus faible épaisseur la pièce (Figure IV-18-b) ou (ii) en chauffant par induction avec un couplage direct sur la préforme (Figure IV-18 c). Dans ce dernier cas, le couplage direct permet de localiser la zone chaude au milieu de la préforme et de densifier à la fois vers l'intérieur et à la fois vers l'extérieur de la préforme. Le gradient thermique est ainsi globalement multiplié par deux par rapport à un chauffage par le cœur de la préforme. On améliore ainsi l'homogénéité de la densification. Enfin, il est également possible d'enlever les couches de Goretex (Figure IV-18-d), et ainsi de faire pénétrer le front d'ébullition dans la préforme. Le gradient de température est ainsi augmenté, et, au fur et à mesure que le front de densification avance, le front d'ébullition se déplace également vers l'extérieur.

Cette étude du gradient thermique global peut également être menée dans les cas où l'on densifie bien mais en consommant trop de puissance. L'outil de simulation présenté ici peut, par exemple, permettre de dimensionner une couche d'isolant thermique servant à diminuer le gradient thermique global.

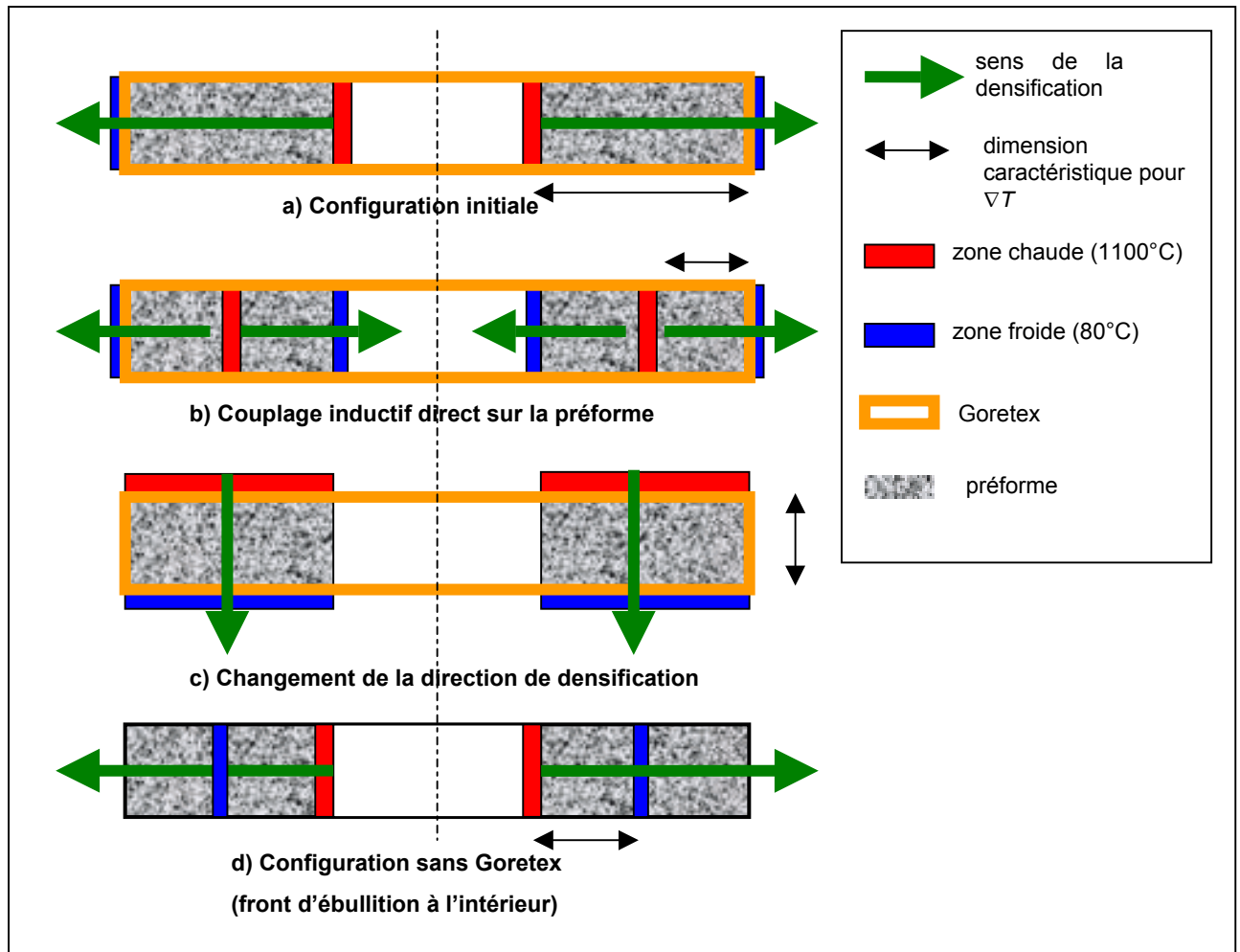


Figure IV-18 : Exemples de configurations de chauffage destinées à améliorer de la densification de disques.

#### IV.4. Optimisation du système de chauffage par induction

Le bilan énergétique proposé dans la partie II-2 est réalisé pour une configuration avec chauffage purement résistif. Dans le cas d'un chauffage inductif, il faut rajouter comme sortie la puissance liée aux pertes électromagnétiques ; ces dernières sont dues aux lignes de champ non bouclées.

Si l'on souhaite améliorer la puissance captée et transformée en chaleur dans le suscepteur, les principaux paramètres de réglages sont :

- la géométrie de l'inducteur : nombre de spires, rayon d'enroulement
- le matériau de la charge : il faut utiliser un bon conducteur électrique (le graphite en est un)

- la géométrie de la charge : la géométrie de la préforme étant imposée par la forme de la pièce finale, le seul paramètre réglable est la géométrie du suscepteur, c'est ce dernier point qui est abordé dans les paragraphes suivants.

L'objectif est de tester l'utilisation d'un suscepteur cylindrique creux pour le chauffage des préformes de type manchon (Figure IV-19). Pour ce faire, l'influence de l'épaisseur du tube sur la puissance captée par le suscepteur est étudiée à la Figure IV-20. Cette figure met en évidence deux comportements très distincts suivant la fréquence du courant utilisé. Dans le cas où  $f = 100 \text{ kHz}$ , il existe un maximum pour une épaisseur de 2.5mm qui peut permettre de gagner 25% de puissance par rapport à l'utilisation d'un suscepteur plein. En revanche pour une fréquence de 10 kHz, il n'y a pas de maximum, cela peut s'expliquer par le fait qu'à 10kHz, l'effet de peau n'existe plus. En effet, la profondeur de pénétration des courants (distance sur laquelle est captée 95% de la puissance) est de 16mm ; cette longueur étant supérieure au diamètre du suscepteur (15mm), cela signifie que toute la masse capte de la puissance et que par conséquent, si le suscepteur est creux, une partie de la puissance magnétodynamique n'est pas captée.

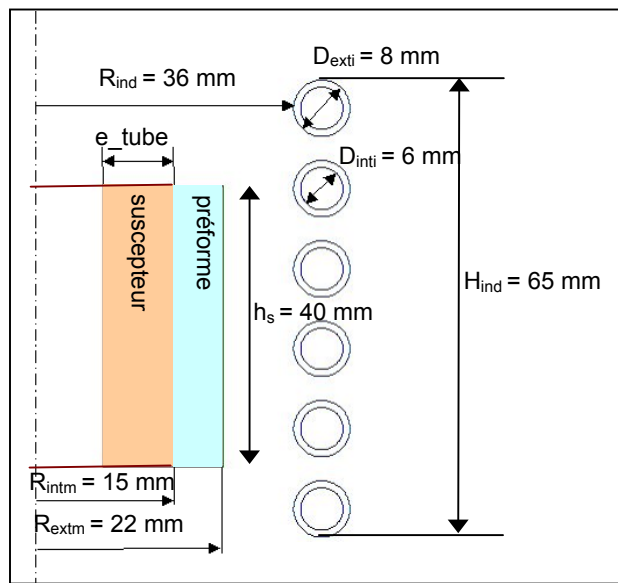
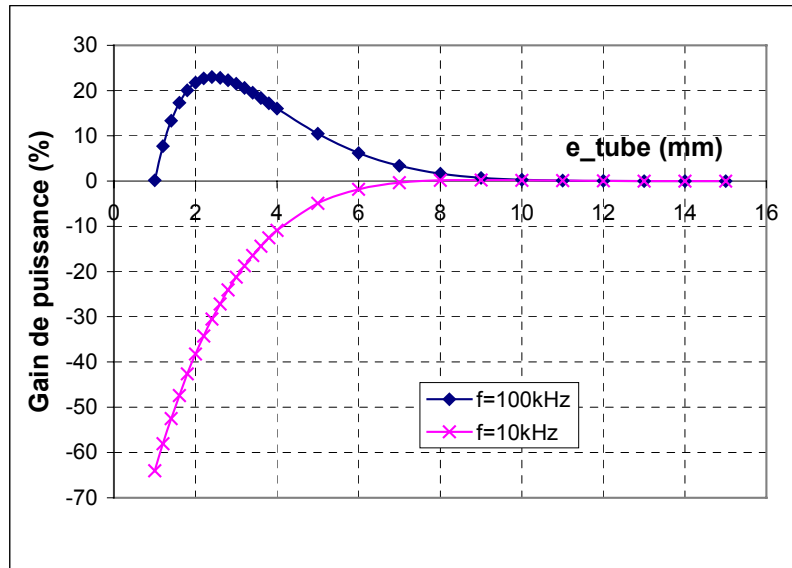


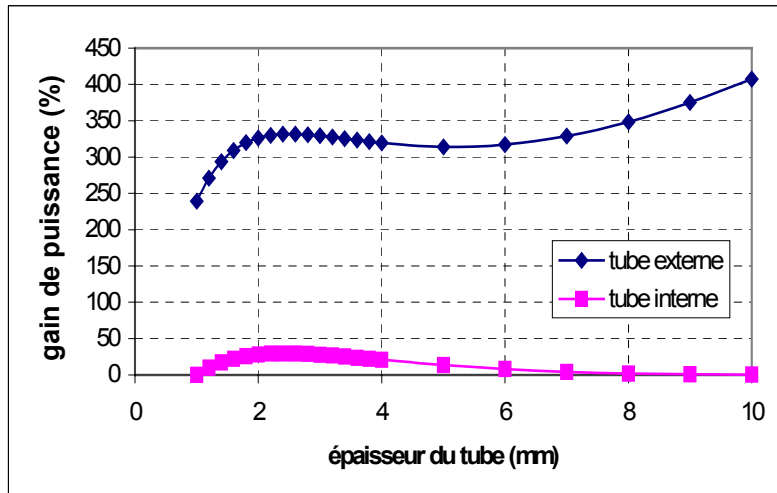
Figure IV-19 : Configuration pour l'étude paramétrique sur le suscepteur



**Figure IV-20 : Influence de l'épaisseur du suscepteur sur la puissance captée par la charge**

Toutefois, il est important de noter que ces résultats correspondent à la puissance captée par la charge pour une intensité donnée, ces résultats ne sont pas donnés à puissance électrique d'entrée constante, aussi n'est-il pas possible de conclure directement quant à l'amélioration du rendement du chauffage par induction. Par ailleurs, pour valider l'utilisation de ce type de suscepteur, il faudrait vérifier l'influence jouée sur le gradient thermique.

Il s'agit ici d'étudier le gain de puissance apporté par l'utilisation d'un suscepteur tubulaire extérieur au manchon. Effectivement, l'objectif est de diminuer l'entrefer (distance comprise entre l'inducteur et le suscepteur) afin d'améliorer le couplage électromagnétique. La Figure IV-21 montre qu'il est possible d'augmenter très fortement la puissance captée par le suscepteur en le rapprochant de l'inducteur. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'on observe un maximum local qui permet également d'optimiser ce type de suscepteur.



**Figure IV-21 : Influence de la position du suscepteur sur la puissance captée par la charge**

Cependant, ce type de configuration peut avoir des conséquences néfastes pour les écoulements et la diffusion du précurseur dans la préforme. En effet, la surface d'échange est plus petite dans ce cas, ce qui peut conduire à des bouchons de vapeur.

#### **IV.5. Conclusion**

Dans ce chapitre, le front de densification a tout d'abord été étudié. Nous avons mis en évidence l'importance du flux de chaleur sur les paramètres du front tels que sa largeur ou encore sa vitesse de propagation. Plus précisément il a été montré que plus le flux de chaleur est élevé et plus la vitesse et la largeur du front sont faibles. En outre, l'intérêt d'une représentation du front dans le repère {flux de chaleur, flux de matière} a été étudié. Ce type de diagramme permet une étude locale de la densification.

Dans un second temps, un bilan énergétique a été présenté. Il a permis (i) de confirmer l'hypothèse selon laquelle la réaction est globalement athermique et (ii) de définir la notion de puissance utile. Nous avons en effet montré que la puissance véritablement utile est la puissance nécessaire à une bonne densification, c'est-à-dire la puissance la plus faible conduisant à une densification homogène de la pièce. A l'aide de cette définition et de l'importance du flux de chaleur montrée précédemment, une étude paramétrique sur le gradient thermique global a permis de choisir un gradient thermique optimal permettant d'augmenter la vitesse de densification et de diminuer la puissance consommée tout en garantissant le niveau de qualité de pièce choisi.

Enfin, nous nous sommes intéressés au modèle de chauffage par induction. Des pistes de réflexion sur la géométrie du suscepteur ont pu être proposées pour améliorer le couplage électromagnétique et par conséquent le rendement énergétique de l'installation.

## **CONCLUSION GENERALE**

Le travail présenté dans ce document était consacré à la modélisation et à l'optimisation du procédé de densification par caléfaction. Cette thèse a été motivée par un besoin industriel qui était de réduire les temps de densification ainsi que la puissance consommée tout en garantissant la qualité du matériau final. La plupart des travaux antérieurs portant sur ce procédé proposaient une approche principalement expérimentale. Par rapport à ces travaux, les points suivants ont été abordés ici :

- la construction d'un modèle complet et validé du procédé
- l'analyse du front de densification
- l'optimisation du dispositif de chauffage par induction et l'optimisation du gradient thermique global

Le principal objectif de ce travail était de construire un modèle capable de prévoir l'évolution de la densification d'une préforme à partir de la configuration expérimentale (géométrie du réacteur et des composants, nature du précurseur et de la préforme) et des paramètres de contrôle (pression, température, puissance électrique). Nous avons répondu à ce besoin en proposant un modèle cohérent en nous appuyant sur l'analyse des dimensions caractéristiques des différents éléments ainsi que sur l'étude des temps caractéristiques des différents phénomènes physiques et chimiques. Ceci nous a en particulier permis de définir une chaîne de calcul modulaire basée sur l'intégration de différents sous-modèles (apport énergétique, thermique, ébullition et diffusion-réaction). A ce jour, les sous modèles d'apport énergétique, de thermique et de diffusion-réaction ont été implémentés dans un code de calcul par éléments finis et intégrés dans une chaîne de calcul opérationnelle pour modéliser des configurations 2D axisymétriques. Cette chaîne a été validée par confrontation avec des résultats expérimentaux obtenus sur un dispositif de laboratoire, pour des configurations où la préforme est remplie de gaz.

Ce modèle a ensuite été utilisé pour étudier le front de densification. Dans un premier temps, les paramètres importants permettant de caractériser ce front ont été définis. Nous avons ainsi défini la largeur de front, sa position, sa température ainsi que sa vitesse de propagation. Grâce au modèle, il a été possible de montrer que ce front n'est pas constant au cours du temps. En particulier, sa vitesse et son amplitude diminuent. Ceci est dû principalement au fait que le flux de chaleur augmente au fur et à mesure que la zone de préforme vierge (qui joue un rôle d'isolant thermique) diminue. Nous avons ainsi montré l'importance du flux de chaleur comme paramètre de contrôle du front. Enfin, la relation entre le flux de précurseur et le flux de chaleur a été soulignée au travers d'une représentation dans l'espace {flux de chaleur – flux de masse}. Ce sont ces deux grandeurs qui « alimentent » le front en matière et en énergie et qui pilotent localement le front.

Dans un second temps, des solutions d'optimisation du procédé ont été proposées. Tout d'abord, dans le cas du chauffage par induction, nous avons montré qu'il était possible d'améliorer le couplage électromagnétique entre l'inducteur et le résistor en choisissant une géométrie de résistor adaptée.

Ensuite, un bilan énergétique à l'échelle globale du procédé a été effectué. Il a montré qu'une partie très importante de la puissance était consommée par le changement de phase du précurseur. Toutefois, une réflexion sur la notion de puissance utile a souligné que l'ébullition n'était pas la véritable problématique pour réduire la puissance consommée. En effet, la puissance consommée est nécessaire à l'établissement d'un gradient thermique élevée entre le cœur de la préforme à 1100 °C et l'extérieur à 80 °C. Par ailleurs, les simulations numériques ont montré que plus le gradient thermique est faible et plus on observe la présence de porosité résiduelle ouverte au cœur de la préforme. Ainsi, la puissance utile est la puissance la plus faible permettant d'assurer une bonne densification, c'est-à-dire une densification homogène de la pièce avec un minimum de porosité résiduelle ouverte. A partir de cette définition et d'une étude paramétrique sur le flux de chaleur traversant la préforme, il a été possible de montrer qu'il existait un flux optimal permettant de réduire la puissance consommée ainsi que les temps d'élaboration tout en garantissant une bonne densification.



Ce travail pluridisciplinaire, nous a amenés à construire un premier modèle du procédé de densification par caléfaction en intégrant des phénomènes électromagnétiques, thermiques et chimiques. Ce modèle a été validé sur un dispositif de laboratoire, ainsi la première perspective est de transposer ce travail à un dispositif industriel et de vérifier que le modèle est toujours valable malgré les écarts entre les échelles des deux configurations (rapport de 10 pour les longueurs caractéristiques).

Dans ce second temps, il est important de rappeler que ce modèle est limité aux configurations où le changement de phase a lieu à l'extérieur de la préforme. Aussi est-il nécessaire de pouvoir intégrer à cette chaîne de calcul un modèle d'ébullition en milieu poreux pour pouvoir prendre en compte l'existence d'une zone biphasique à l'intérieur de la préforme. Une partie de ce travail a été entreprise mais s'est heurtée à des problèmes numériques importants. Pour le développement de ce module, le choix d'un code de calcul robuste s'avère indispensable. L'étape suivante serait de coupler le modèle d'ébullition en milieu poreux à un modèle d'écoulement biphasique en milieu libre pour pouvoir rendre compte des modifications d'échanges thermique entre la préforme et le milieu libre lorsque la couche de caléfaction se déplace à l'extérieur de la préforme. Il est important de noter qu'à ce jour, à notre connaissance, aucun code de calcul commercial ne traite cette problématique complexe.

Enfin, le travail présent ouvre des perspectives intéressantes sur l'étude du front de densification. Etant donné que l'on retrouve ce front dans les procédés de CVI à gradient thermique, il est utile d'y porter une attention particulière. A cet effet, une thèse est en cours au MAB (Laboratoire de Mathématiques Appliquées de Bordeaux I) sur l'analyse mathématique du front de densification. En ce qui concerne plus spécifiquement le procédé de densification par caléfaction, il est également imaginable d'étudier le couplage entre le front d'ébullition et le front de densification.

## BIBLIOGRAPHIE

- [Adams 1978] *Carbon fiber-reinforced carbon as a potential implant material*, D. Adams, D.F. Williams, J. Hill, J. Biomed Mater. Res., 12, 35-42, (1978)
- [Amarasooriya 1991] *Premixing of steam explosions: a three-fluid model*, W.H. Amarasooriya, T.G. Theofanous, Nuclear Engineering and Design, 126, 23-39, (1991)
- [Arabike 1981] *Mechanistic and mathematical modelling of the thermal decomposition of cyclohexane*, D.S. Arabike, A.A. Susu, A.F. Ogunye, Thermochim. Acta, 51, 113-127, (1981)
- [Bascobert 1989] *Procédés de réalisation des carbone-carbone*, H. Bascobert, Matériaux composites ; Introduction à l'usage des ingénieurs et techniciens, ed. Techna, Faenza, Italie, ch 5, (1989)
- [Beaugrand 1999] *Kalamazoo. Préparation à la modélisation : description du problème posé et des phénomènes physiques*, S. Beaugrand, J.M. Goyhénèche, rapport interne CEA, E.P. : 212.1.41.70, (1999)
- [Beaugrand 2000] *Etude du procédé de densification rapide par calefaction pour l'élaboration de composites carbone-carbone*, S. Belorgey-Beaugrand, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2000)
- [Beaugrand 2000\_2] *Kalamazoo. Collaboration DAM/DMAT-DRN/DTP. Utilisation du code diphasique 1D permanent au CEA-Grenoble du 31/07/00 au 04/08/00*, S. Beaugrand, J.M. Goyhénèche, document interne CEA LR/DMAT/SR2/LCC/ DR-43/00
- [Bensaude 1998] *Eloge du mixte – Matériaux nouveaux et philosophie ancienne*, B. Bensaude-Vincent, Hachette littératures, Paris, (1998)
- [Berthoud 1994] *Development of a multidimensional model for the premixing phase of a fuel-coolant interaction*, G. Berthoud, M. Valette, Nuclear engineering and design, 149, 409-418, (1994)
- [Besmann 1995] *Fabrication of ceramic composites : forced CVI*, T.M. Besmann, J.C. McLaughlin, Hua-Tay Lin, J. of Nuclear Materials, 219, 31-35, (1995)
- [Bickerdike 1962] R. Bickerdike, A. Brown, G. Huges, H. Ranson, in Proceedings of the fifth Conf. on Carbon, Pergamon Press, New York, 575-582, (1962)
- [Binning 1999] *Practical implementation of the fractional flow approach to multi-phase flow simulation*, P. Binning, M.A. Celia, Advances in Water Resources, 22, 5, 461-478, (1999)
- [Bird 1960] *Transport phenomena*, R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Ed. John Wiley & sons, New York, (1960)
- [Bokros 1969] *Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon*, J.C. Bokros, Chem. and Phys. of Carbon, 5, 1-118, (1969)
- [Bourrat 2001] *The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon*, X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain, Carbon, 39 (2001), 2369-2386
- [Bromley 1950] *Heat transfer in stable film boiling*, L.A. Bromley, Chemical Engineering Progress, 46, 5, 221-227, (1950)
- [Broquère 1985] *Les composites carbone-carbone, leurs applications industrielles*, B. Broquère, B. Buttazoni, J.J Choury, Introduction aux matériaux composites 2- Matrices métalliques et céramiques, ed. R. Naslain, CNRS &IMC, Bordeaux, (1985)
- [Bruneton 1997] *Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I: synthesis and physico-chemical data*, E. Bruneton, B. Nancy, A. Oberlin, Carbon, 35, 10-11, 1593-1598, (1997)

- [Bruneton 1997-2] *Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process II: Structural and textural characterizations*, E. Bruneton, B. Narcy, A. Oberlin, Carbon, 35, 10-11, 1599-1611, (1997)
- [Buchgraber 2003] *Carbon/carbon composite friction discs for aerospace*, W. Buchgraber, Mat. – Wiss. U. Werkstofftech. 34, 317-321, (2003)
- [Buckley 1942] *Mechanism of fluid displacement in sands*, S.W. Buckley, M.C. Leverett, Trans. Amer. Mining and Metall. Eng. , 146, 107-116, (1942)
- [Buckley 1988] *Carbon-carbon, an overview*, J.D. Buckley, Ceramic Bulletin, 67, 364-368, (1988)
- [Čapek 2001] *Multicomponent mass transport in porous solids and estimation of transport parameters*, P. Čapek, A. Seidel-Morgenstern, Applied Catalysis A: General, 211, 227-237, (2001)
- [Caputo 1985] *Development of a new, faster process for the fabrication of ceramic fiber-reinforced ceramic composites by chemical vapour infiltration*, A.J. Caputo, W.J. Lackey, D.P. Stinton, Proc. of 19<sup>th</sup> annual conf. on Composites, Advanced ceramics Materials and Structures, publié par the American Ceramic Society, Permington, N.J. USA, 1-18, (1985)
- [Carroll 1995] T.J. Carroll, D.F. Connors, Jr., R.J. Suplinskas, G.S. Thurston, US patent n°5 397 595, 14/03/1995
- [Caussat 2002] *Modélisation des procédés CVD pour la microélectronique: état de l'art, verrous et perspectives*, B. Caussat, Proc. Matériaux 2002,
- [Cavalier 1998] *Perspectives de développement et d'applications des C/C et des CMC*, J.C. Cavalier, Proc. Onzièmes journées nationales sur les composites à Arcachon, (1998).
- [Celia 1992] *Two-phase unsaturated flow, one dimensional simulation and air phase velocities*, M.A. Celia, P. Binning, Water resources research, 28, 2819-2828, 1992
- [Chawla 1993] *Ceramic matrix composites*, K.K. Chawla, Chapman & Hall, (1993)
- [Chen 1999] *Parameter estimation of two-fluid capillary pressure-saturation and permeability functions*, J. Chen, J.W. Hopmans, M.E. Grismer, Advances in water resources, 22 5, 479-493, (1999)
- [Cheng 1981] *The effect of subcooled liquid on film boiling about a vertical heated surface in a porous medium*, P. Cheng, A.K. Verma, Int. J. Heat Mass Transfer, 24, 7, 1151-1160, (1981)
- [Christel 1991] *Carbon-reinforced composites in orthopaedic surgery*, P. Christel, L. Claes, S.A. Brown, In : Szycher M, editor. High performance biomaterials. A comprehensive guide to medical and pharmaceutical applications, Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 234-256, (1998)
- [Christin 1979] F. Christin, Thèse Université de Bordeaux 1, (1979)
- [Christin 2002] *Design, Fabrication and applications of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites*, F. Christin, Advanced Engineering materials, 4, 12, 903-912, (2002)
- [Coindreau 2001] *Etude 3D de composites C/C par microtomographie X synchrotron*, O. Coindreau, G.L. Vignoles, La revue de métallurgie (hors série) : Journées d'automne de la SF2M-5<sup>ème</sup> symp. : caractérisation des matériaux par microtomographie aux rayons X, (2001)
- [Coindreau 2003] Thèse université de Bordeaux 1, (2003)
- [Coquillat 2001] *Elaboration de composites carbone/carbone par caléfaction*, B. Coquillat, rapport de stage Ingénieur de l'Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, au LCTS, Bordeaux, (2001)
- [Costesèque 2002] *Thermodiffusion in porous media and its consequences*, P. Costesèque, D. Fargue, P. Jamet, LNP, 584, 389-427, (2002)
- [Courault 1995] *Procédé de densification rapide*, A.C. Courault, rapport de stage DEA, Université de Paris VI, (1995)
- [Crone 2002] *Multiphase flow in homogeneous porous media with phase change. Part I : numerical modelling*, S. Crone, C. Bergins, K. Strauss, Transport in porous media, 49, 291-312, (2002)

- [David 1993] *Procédé de densification d'une structure poreuse par du nitrure de bore*, P. David, J.D. Benazet, B. Narcy, Brevet français n° 93 14182, 26/10/1993 (SEP-CEA)
- [David 1997] *Procédé de densification d'une structure poreuse faisant intervenir un précurseur original et dispositif associé*, P. David, J.D. Benazet, Brevet français n° 97 02986, 13/03/1997 (SEP-CEA)
- [David 1997-2] *Procédé de densification d'une structure poreuse avec circulation de précurseur et dispositif associé*, P. David, J.D. Benazet, Brevet français n° 97 02987, 13/03/1997 (SEP-CEA)
- [Defactu 2001] *Matériaux composites*, Défense Actu, n° 95, (2001)
- [Delhaès 1985] *Les matériaux carbonés*, P. Delhaès, dans Introduction aux matériaux composites 2 – Matrices métalliques et céramiques, chap. 16, Edité par R. Naslain, CNRS & IMC (1985)
- [Delhaès 2002] *Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials : a Review*, P. Delhaès, Carbon, 40, 641-657, (2002)
- [Delhaès 2002-2] *Procédé de densification rapide « Kalamazoo » : réalisation d'un réacteur de laboratoire et validation expérimentale pour une modélisation du procédé*, P. Delhaès, M. Trinquecoste, rapport d'avancement des travaux, contrat CE/LR/46000-48945
- [Delmonte 1981] *Technology of carbon and graphite fiber composites*, J. Delmonte, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1981)
- [Descamps 1999] *Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone*, C. Descamps, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (1999)
- [Descamps 2000] *Extension of the bifurcation method for diffusion coefficients to porous medium transport*, C. Descamps, G.L. Vignoles, C.R. Acad. Sci., II-b, 328, 465-470, (2000)
- [Develey] *Chauffage par induction électromagnétique : principes*, G. Develey, Techniques de l'ingénieur, traité de Génie électrique, D 5 935
- [Develey\_2] *Chauffage par induction électromagnétique : technologie*, G. Develey, Techniques de l'ingénieur, traité de Génie électrique, D 5 936
- [Ditkowski 2000] *Optimization of chemical vapour infiltration with simultaneous powder formation*, A. Ditkowski, D. Gottlieb, B.W. Sheldon, NASA/CR-2000-210620, ICASE Report n° 2000-44
- [Dumont 2001] *Composites carbone/carbone 3D densifiés par imprégnation/carbonisation de brai mésophasique*, M. Dumont, thèse de doctorat, université de Bordeaux 1, (2001)
- [Dupel 1994] *Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross sections : Part 1- Study of the pulsed process deposition*, P. Dupel, R. Pailler, F. Langlais, J. Mater Sci, 29, 1341-1347, (1994)
- [Fabuss 1964] *Thermal decomposition rates of saturated cyclic hydrocarbons*, B.M. Fabuss, R. Kafesjian, J.O. Smith, C.N. Satterfield, Ind. Eng. Chem. Processes Des., 3, 248-254, (1964)
- [Fedou 1992] *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 de Bordeaux I, n° 792 (1992)
- [Fedou 1993] *A model for the isothermal isobaric CVI in a straight cylindrical pore. Application to the CVI of SiC*, R. Fedou, F. Langlais, R. Naslain, J. of Mat. Synthesis and Processing, 1, 61, (1993)
- [Fitzer 1980] E. Fitzer, D. Hegen, H. Strohmeier, in Proceedings of the seventh Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition (Electrochemical society, Inc., Pennington, NJ, Ed. J. Lydtin, 506-512, (1980)
- [Fitzer 1992] *Modelling of the chemical vapour impregnation of porous (carbon) substrates with SiC*, E. Fitzer, W. Fritz, G. Schoch, High temperatures-high pressures, 2, 343, (1992)

- [Fukusako 1986] *An experimental study of transition and film boiling heat transfer in liquid-saturated porous bed*, S. Fukusako, T. Komoriya, N. Seki, *Journal of Heat transfer*, 108, 117-124, (1986)
- [Galliéro 2003] *Thermal diffusion sensitivity to the molecular parameters of a binary equimolar mixture, a non-equilibrium molecular dynamics approach*, G. Galliéro, B. duguay, J.P. Caltagirone, F. Montel, *Fluid Phase Equilibria*, 208, 171-188, (2003)
- [Gauvain 1996] *Reactor containment thermalhydraulics during a severe accident*, reference document, J. Gauvain, J.P. L'Heriteau, document IPSN, 1996
- [Gay 1987] *Matériaux composites*, D. Gay, Ed. Hermès, (1987)
- [Golecki 1994] *Method of rapidly densifying a porous structure*, I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan, US Patent 5,348, 774 (20/09/1994),
- [Golecki 1995] *Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapour infiltration*, I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements, Proc. of 19<sup>th</sup> annual conf. on Composites, Advanced ceramics, Materials and Structures, publié par the American Ceramic Society, 315-322, (1995)
- [Golecki 1995-2] *Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapour infiltration*, I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 18, 2234-2236, (1995)
- [Goyhénèche 1997] *Modélisation et caractérisation thermique à très haute température de matériaux poreux en carbone destinés à l'isolation des corps de rentrée dans l'atmosphère*, J.M. Goyhénèche, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (1997)
- [Gupte 1989] *Densification of porous materials by chemical vapour infiltration*, S.M. Gupte, J.A. Tsamopoulos, *J. Electrochem. Soc.*, 36, 2, 555-561, (1989)
- [Harris 2001] *Phase-change phenomena in porous media – a non-local thermal equilibrium model*, K.T. Harris, A. Haji-Sheikh, A.G. Agwu Nnanna, *Int J. Heat Mass Transfer*, 44, 1619-1625, (2001)
- [Hirschfelder 1963] *Molecular theory of gases and liquids*, J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, John Wiley & Sons, New York, Second edition, (1963)
- [Hou 1999] *Modeling of chemical vapor infiltration process for fabrication of carbon-carbon composites by finite difference method*, X. Hou, H. Li, Y. Vhen, K. Li, *Carbon*, 37, 669-677, (1999)
- [Houdayer 1981] *Procédé de densification d'une préforme poreuse*, M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran Van, brevet français n°81 22163, 26/11/1981
- [Houdayer 1984] M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran Van, US patent n°4 472 454, 18/09/1984
- [Hsu 2000] *Heat conduction in porous media*, C.T. Hsu, in *Handbook of porous media*, K. Vafai ed., Marcel Dekker, New York, (2000)
- [Hu 2001] *Chemical vapor infiltration of carbon – revised. Part II: Experimental results*, Z. Hu, K.J. Huttinger, *Carbon*, 39, 1023-1032, (2001)
- [Inoue 2003] *Macro-, meso-, and nanoscopic metallo thermo mechanics*, T. Inoue, 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on thermal process modelling and computer simulation, Nancy, April 2003
- [Jamet 2000] *Modèle unidimensionnel stationnaire d'écoulement liquide-vapeur avec changement de phase en milieu poreux*, D. Jamet, document interne CEA-Grenoble/SMTH/LDTA 2000-021, (2000)
- [Jeong 1996] *Densification of carbon/carbon composites by pulse chemical vapor infiltration*, H.J. Jeong, H.D. Park, J.D. Lee, J.O. Park, *Carbon*, 34, 3, 417-421, (1996)
- [Jin 1999] *A model for front evolution with a non-local growth rate*, S. Jin, X.L. Wang, T.L. Starr, *J. Mater. Res.*, 14, 3829, (1999)

- [Jin 2000] *Robust numerical simulation of porosity evolution in Chemical Vapor Infiltration. I: Two space dimension*, S. Jin, X. Wang, T.L. Starr, X. Chen, J. of Computational Physics, 162, 467-482, (2000)
- [Jin 2002] *Robust numerical simulation of porosity evolution in Chemical Vapor Infiltration. II: Two dimensional anisotropic fronts*, S. Jin, X.L. Wang, J. of Computational Physics, 179, 557-577, (2002)
- [Kalamazoo 1978] *The meaning of the name Kalamazoo*, Kalamazoo Gazette, p6, 16/06/1978
- [Kaviany 1991] *Principles of heat and mass transfer in porous media*, M. Kaviany, (1991)
- [Kempers 2002] *A comprehensive theory of the Soret effect in a Multicomponent mixture*, L.J.T.M Kempers, LNP, 584, 74-92, (2002)
- [Kerkhof 1996] *A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model*, P.H.A.M Kerkhof, Chem. Eng. J., 64,319-343, (1996)
- [Korzun 1979] *Influence of hydrogen and hex-1-ene on the thermal decomposition of cyclohexane*, N.V. Korzun, R.Z. Magaril, R.Z. Plyusnina, G.N. Semukhina, Russ. J. Phys. Chem., 53, 631-634, (1979)
- [Krishna 1997] R. Krishna, J.A. Wesselingh, Chem. Eng. Sci., 52, 861-911, (1997)
- [Lacabanne 2002] *Soret effect in Multicomponent flow through porous media : local study and upscaling process*, B. Lacabanne, S. Blancher, R. creff, F. montel, LNP, 584, 448-465, (2002)
- [Lachaud 2002] *Procédé de densification rapide « Kalamazoo » : validation expérimentale pour une modélisation du procédé*, J. Lachaud, rapport de stage ingénieur assistant, ENSAM Bordeaux, (2002)
- [Lackey 1990] *Fiber reinforced Ceramic composites: materials, processing, and technology*, W.J. Lackey, T.L. Starr, Ed K.S. Mazdiyasi, Noyes Publications, Parkridge, New Jersey, (1990)
- [Langhoff 2002] *Modelling chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon*, T.A. Langhoff, E. Schnack, Fifth World Congress on Computational Mechanics, Vienne, Autriche, (2002)
- [Le Poche 2003] *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane: cinétique, texture et composition gazeuse*, H. Le Poche, thèse de doctorat n° 2657, Université de Bordeaux 1, (2003)
- [Leutard 1999] *Modélisation du chauffage inductif sur un four de CVI*, D. Leutard, rapport de stage IUSTI, LCTS, Bordeaux, (1999)
- [Leutard 2001] *Monitoring density and temperature in C/C composites processing by CVI with induction heating*, D. Leutard, G.L. Vignoles, F. Lamouroux, B. Bernard, J. Mater. Synth. and proc., 9, 5, 259-273, (2001)
- [Levenspiel 1972] *Chemical reaction engineering, Second Edition*, O. Levenspiel, John Wiley & sons, New York, (1972)
- [Lewandowska 1999] *Interaction between carbon composites and bone after intrabone implantation*, M. Lewandowska-Szumiel, J. Komender, J. Chlopek, J. Biomed Mater Res, 48, 289-296, (1999)
- [Lieberman 1974] *Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites*, M. L. Lieberman, H. O. Pierson, Carbon, 12, 233-241, (1974)
- [Lieberman 1975] *The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers*, M. L. Lieberman, H. O. Pierson, Carbon, 13, 159-166, (1975)
- [Lines 2000] *Application du chauffage par induction à la trempe superficielle de lames de cutter*, J.-F. Lines, J. Pradal, rapport de stage DEA, ENSAM Bordeaux, (2000)
- [Lines 2001] *Densification par caléfaction: Compte-rendu de la formation sur l'ébullition au CEA Grenoble du 22/01/01 au 26/01/01*, J.F. Lines, rapport interne ref CEA : DMAT/SR2C-DO 352, (2001)

- [Loll 1976] *Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone déposés en phase vapeur*, P. Loll, Thèse de l'université de Bordeaux I, n°240, juin 1976
- [Lucas 2002] *Etude d'un nouveau procédé de densification rapide pour l'élaboration de composites carbone/carbone*, V. Lucas, rapport de stage DEA, ESEM, Université d'Orléans, (2002)
- [Luo 2002] *Fabrication of carbon/carbon composites by an electrified perform heating method*, R. Luo, Carbon, 40, 1957-1963, (2002)
- [Mason 1969] *Graham's laws : simple demonstrations of gases in motion, part I theory*, E.A. Mason, R.B. Evans, J. Chem., 46, 358, (1969)
- [Mason 1983] *Gas transport in porous media: The dusty gas model*, E.A. Mason, A.P. Malinauskas, Ed. Elsevier, Amsterdam, (1983)
- [Mc Allister 1993] *Simulation of a multiple substrates reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites*, P. Mc Allister, E.E. Wolf, AIChE J., 39, 1196, (1993)
- [Meignen 2001] *Simulation numérique de l'ébullition dans Kalamazoo avec MC3D-REPO : étude des coûts relatifs aux évolutions de MC3D-REPO*, R. Meignen, document CS (Communication et Systèmes), n°: CS SI/SCGR/AJ01L018/REPO-1/1.0, (2001)
- [Melkote 1990] *A model for CVI of fibrous substrates*, R.R. Melkote, K.F. Jensen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 168, 67, (1990)
- [Merchant 2000] *Multiple scale integrated modeling of deposition processes*, T.P. Merchant, M.K. Gobbert, T.S. Cale, L.J. Borucki, Thin solid films, 365, 368-375, (2000)
- [Middleman 1990] *The interactions of chemical kinetics and diffusion in the dynamics of chemical vapour infiltration*, S. middleman, J. Mater. Res., 4, 6, 1515, (1990)
- [Midha 1997] *A Two-Dimensional Model of Chemical Vapor Infiltration With Radio Frequency Heating*, V. Midha, D.J. Economou, J. Electrochem. Soc., 144, 11, 4062-4071, (1997)
- [Miller 1996] *Formulating models for multiphase flow and transport in heterogeneous porous media : challenges and approaches*, C. T. Miller, P.T. Imhoff, Center for multiphase research news, 2, 2, (1996)
- [Minkina 1997] *Chemical Vapor Deposition in a porous media*, V.G. Minkina, Theor. Formulations of Chem. Eng., 31, 248-252, (1997)
- [Morell 1992] *Chemical vapour infiltration of SiC with microwave heating*, J.I. Morell, D.J. Economou, N.R. Amundson, J. Mater. Res., 8, 5, 1057-1066, (1992)
- [Morell 1992-2] *Pulsed power volume heating chemical vapour infiltration*, J.I. Morell, D.J. Economou, N.R. Amundson, J. Mater. Res., 7, 9, 2447-2455, (1992)
- [Narcy 1996] *Développement d'un procédé nouveau de densification rapide pour l'élaboration de matériaux composites à matrice carbone et céramique*, B. Narcy, Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, (1996)
- [Naslain 1985] *Introduction aux matériaux composites*, R. Naslain, J.Y. Rossignol, J.M. Quenisset, F. Langlais, Ed. CNRS, Bordeaux, 2, 439-491, (1985)
- [Naslain 1989] *The CVI processing of ceramic matrix composites*, R. Naslain, F. Langlais, R. Fedou, Proc. of 7<sup>th</sup> Europ. Conf. on CVD, Perpignan, C5-191-C5-207, (1989)
- [Novák 1988] M. Novák, K. Ehrhardt, K. Klusáček, P. Schneider, Chem. Eng. Sci., 43, 185-193, (1988)
- [Nukiyama 1934] S. Nukiyama, Soc. Mech. Eng. Japan, 37, 206, 267, (1934)
- [Oberlin 1984] *Carbonization and graphitization*, A. Oberlin, Carbon, 22, 521, (1984)
- [Oberlin 2001] *Review on pyrocarbons*, A. Oberlin, Carbon, 40, 7-24, (2002)

- [Ofori 1996] *Structural model effects on the predictions of chemical vapour infiltration*, J. Y. Ofori, S.V. Sotirchos, J. Electrochem Soc, 143, 6, 1962-1973, (1996)
- [Ofori 1996\_2] *Multicomponent mass transport in chemical vapour infiltration*, J.Y. Ofori, S.V. Sotirchos, J. Am. Chem. Soc., 35, 1275, (1996)
- [Ofori 1996\_3] *Optimal pressures and temperatures for isobaric isothermal CVI*, .Y. Ofori, S.V. Sotirchos, AIChE J., 42, 2828, (1996)
- [Ohzawa 1997] *Pressure-pulsed chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon to porous carbon performs or two-dimensional-carbon/SiC particulate performs from a gas system  $CH_4-H_2-N_2$* , Y. Ohzawa, K. Nakane, K. Watabe, K. Sugiyama, Mat. Sci. Eng. B45, 114-121, 1997
- [Olivella 2000] *Vapour transport in low permeability unsaturated soils with capillary effects*, S. Olivella, A. Gens, Transport in porous media, 40, 219-241, (2000)
- [Orfeuill] *Electrothermie industrielle*, Ed. Dunod,
- [Ouarzazi 2002] *Soret effect and mixed convection in porous media*, M.N. Ouarzazi, A. Joulin, P.A. bois, J.K. Platten, LNP, 584, 428-447, (2002)
- [Pailler 2000] *Modélisation monodimensionnelle d'un procédé de densification de composites carbone/carbone*, F. Pailler, rapport de stage DEA Bordeaux 1, (2000)
- [Parmentier 1978] *Two phase natural convection adjacent to a vertical heated surface in a permeable medium*, E.M. Parmentier, Int. J. Heat Mass Transfer, 22, 849-855, (1978)
- [Petersen 1957] *Reaction of porous solids*, E.E. Petersen, AIChE J., 3, 443, (1957)
- [Petit 1998] *Ebullition en milieu poreux et renoyage d'un lit de débris de réacteur nucléaire*, F. Petit, Thèse ENSAM, n° 1998.15, (1998)
- [Queyrel 1995] *Précis de Physique, Electromagnétisme*, J.L. Queyrel, J. Mesplede, Ed. Bréal, (1995)
- [Quintard 1993] *Transport in ordered and disordered porous media : volume-averaged equations, closure problems, and comparison with experiment*, M. Quintard, S. Whitaker, Chemical Engineering science, (1993)
- [Reid 1987] *The properties of gases and liquids, Fourth edition*, R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, McGraw-Hill Books Company, New York, (1987)
- [Rérat 1996] *Freinage assuré grâce au carbone*, P. Rérat, Composites Sélection Internationale, 32,11-13, (1996)
- [Reuge 2002] *Modélisation globale de l'Infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI*, N. Reuge, thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (2002)
- [Roman 1995] *Analysis of the Isothermal Forced Flow Chemical Vapour Infiltration process. Part I: Theoretical aspects*, Y.G. Roman, J.F.A.K. Kotte, M.H.J.M de Croon, J. Eur. Ceram. Soc., 15, 875-886, (1995)
- [Roser 1999] *Experimental investigations on boiling of n-pentane across a horizontal tube bundle: two-phase flow and heat transfer characteristics*, R. Roser, B. Thonon, P. Mercier, Int. J. of Refrigeration, 22, 536-547, (1999)
- [Rossignol 1984] *A tentative of modelisation of TiC CVI within the pore network of 2D C/C composite performs*, J.Y. Rossignol, F. Langlais, R. Naslain, in Proc. ninth Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 596-614, (1984)
- [Rovillain 1999] *Procédé de densification rapide et caractérisation de composites carbone/carbone*, D. Rovillain, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, (1999)
- [Rovillain 2000] *Fast densification processing of C/C composites*, D. Rovillain, M. Trinquecoste, A. Derré, P. David, P. Delhaès, Proc. Eurocarbon, 245-246, (2000)



- [Rovillain 2001] *Film boiling chemical vapor infiltration. An experimental study on carbon/carbon composite materials*, D. Rovillain, M. Trinquocoste, E. Bruneton, A. Derré, P. David, P. Delhaès, Carbon, 39, 1355-1365, (2001)
- [Sabonnadière 1981] *Flux 2D: a general interactive finite element package for 2D electromagnetic field*, J.C. Sabonnadière, G. Meunier, B. Morel, Proc of Compumag conference, Chicago, (1981)
- [Sabonnadière] *Calcul des champs électromagnétiques*, J.C. Sabonnadière, J.L. Coulomb, Techniques de l'ingénieur, traité de Génie électrique, D 3 020
- [Sampath 1998] *Optimization of Isothermal-Isobaric Chemical Vapor Infiltration*, V. Sampath, S. Palanki, Computers chem. Eng., 22, suppl, S773-S776, (1998)
- [Satterfield 1970] *Mass transfer in heterogeneous catalysis*, C.N. Satterfield, Technical report MA-41, MIT press, Cambridge, (1970)
- [Scaringella 1996] D.T. Scaringella, D.F. Connors, Jr., G.S Thurston, US patent n°5 547 717, 20/08/1996
- [Shutler 1969] *Numerical three-phase model of the linear steamflood process*, N.D. Shutler, Soc. Petrol. Eng. J., 9, 6, 232-246, (1969)
- [site 1] *Basic electricity and magnetism: current flow in Ohmic resistor*, <http://www.physics.utah.edu/~rprice/PMT/ohmic.pdf>
- [Sotirchos 1990] *Modeling transport, reaction and pore structure evolution during densification of cellular of fibrous structure*, S.V. Sotirchos, M.M. Tomadakis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 168, (1990)
- [Sotirchos 1990] *Modelling transport, reaction and pore structure evolution during densification of cellular or fibrous structure*, S.V. Sotirchos, M.M. Tomadakis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 168, 73-78, (1990)
- [Srolovitz 1997] *The integrated Multiscale modelling of diamond chemical vapour deposition*, D.J. Srolovitz, D.S. Dandy, J.E. Butler, C.C. Battaile, Paritosh, J.O.M, 49, 9, 42-47, (1997)
- [Starr 1995] *Gas transport model for chemical vapour infiltration*, T.L. Starr, J. Mater. Res., 10, 9, 2360-2368, (1995)
- [Stemmelen 1999] *Ebullition en milieu poreux : analyse expérimentale de la stabilité du front zone liquide - zone diphasique*, D. Stemmelen, P. Dominiak, C. Moyne, Int. J. Therm. Sci., 38, 572-584, (1999)
- [Stinton 1995] *Forced chemical vapour Infiltration of tubular geometries : modelling, design and scale-up*, D. P. Stinton, T.M. Besmann, W.M. Matlin, T.L. Starr, W.A. Curtain, Mat. Res. Symp. Proc., 365, 317, (1995)
- [Tago 2001] *Numerical simulation of the thermal-gradient chemical vapour infiltration process for production of fiber-reinforced ceramic composite*, T. Tago, M. Kawase, Y. Ikuta, K. Hashimoto, Chem. Eng. Sc., 56, 2161-2170, (2001)
- [Tai 1988] *Theoretical analyses of chemical vapour infiltration in ceramic/ceramic composites*, N.H. Tai, T.W. Chou, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 120, 185, (1988)
- [Tai 1989] *Analytical modelling of Chemical Vapor Infiltration in Fabrication of ceramic composites*, N.H. Tai, T.W. Chou, J. Am. Ceram. Society, 72, 3, 414-420, (1989)
- [Taylor 1993] *Multicomponent mass transfer*, R. Taylor, R. Krishna, John Wiley & sons, New York, (1993)
- [Thiele 1939] *Relation between catalytic activity and size of particules*, E.W. Thiele, Ind. Eng. Chem., 31, 916, (1939)
- [Thurston 1995] G.S Thurston, R.J Suplinskas, T.J. Carroll, D.F. Connors, Jr., D.T. Scaringella, R.C. Krutenat, US patent n°5 389 152, 14/02/1995

- [Tomadakis 1992] *Effect of fiber orientation and overlapping on Knudsen, transition, and ordinary regime diffusion in fibrous substrates*, M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 250, (1992)
- [Trinquecoste 1999] *Bench reactor for fast densification processing of carbon-carbon composite materials*, M. Trinquecoste, E. Bruneton, A. Derré, P. David, P. Delhaès, Carbon '99, 24th biennial Conference on Carbon, 408-409, (1999)
- [Tsang 1978] *Thermal stability of cyclohexane and 1-hexene*, W. Tsang, Int. J. Chem. Kin., 10, 1119-1138, (1978)
- [Vaidyaraman 1995] *Forced-flow thermal gradient vapor infiltration (FCVI)*, S. Vaidyaraman, W.J. Lackey, P.K. Agrawal, G.B. Freeman, Carbon, 33,9,1211-1215, (1995)
- [Vaidyaraman 1995-2] *Carbon/carbon processing by forced flow – thermal gradient chemical vapour infiltration (FCVI) using propane*, S. Vaidyaraman, W.J. Lackey, P.K. Agrawal, Carbon, 34, 5, 609-617, (1995)
- [Vaidyaraman 1996] *1-D model for forced-flow thermal-gradient chemical vapour infiltration process for carbon/carbon composites*, S. Vaidyaraman, W.J. Lackey, P.K. Agrawal, T.L. Starr, Carbon, 34, 9, 1123-1133, (1996)
- [Van den Brekel 1981] *CVD of Ni, TiN and TiC on complex shapes*, C.H.J. Van den Brekel, R.M.M. Fonville, P.J.M. Van der Straten, G. Verspui, Proc. of 8<sup>th</sup> Int. conf. on CVD, Ed. by J.M. Blocher, G.E. Vuillard, G. Wahl, 142-156, (1981)
- [Vignoles 1995] *Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside complex porous media*, G.L. Vignoles, J. Phys. IV, C5, 5, (1995)
- [Wang 1993] *A two-phase mixture model of liquid-gas flow and heat transfer in capillary porous media-I. Formulation*, C.Y. Wang, C. Beckermann, Int. J. Heat Mass Transfer, 36, 11, 2747-2758, (1993)
- [Wang 1993\_2] *A two-phase mixture model of liquid-gas flow and heat transfer in capillary porous media-2- Application to pressur-driven boiling flow adjacent to a vertical heated plate*, C.Y. Wang, C. Beckermann, Int. J. Heat Mass Transfer, 36, 11, 2759-2768, (1993)
- [Whitaker 1999] *The method of the volume averaging*, S. Whitaker, Kluwer, Dordrecht, (1999)
- [Willis 1969] *Kalamazoo and how it grew... and grew...*, F. Willis, Kalamazoo, Michigan, Western Michigan University, (1969)
- [Xiao 2001] *Continuous synchronous composite process for fabricating carbon/silicon carbide composites*, P. Xiao, Y.D. Xu, L.T. Zhang, L.F. Cheng, Z.F. Chen, Mat. Sci. and Eng., A313, 244-250, (2001)
- [Yang 1991] *Mechanical behavior of CVI-processed two- and three- dimensional nicalon/SiC composites*, J.M. Yang, W. Lin, C.J. Shih, W. Kai, S.M. Jeng, C.V. Burkland, J.of Material Science, 26, 2954-2960, (1991)
- [Zhang 2001] *Chemical vapor infiltration of carbon – revised. Part 1: Model simulations*, W. Zhang, K.J. Huttinger, Carbon, 39, 1013-1022, (2001)

## **ANNEXES**

## ANNEXE A : Propriétés physiques et chimiques, lois de comportement

### A.I. Propriétés structurelles des préformes

Nature des fibres	ex-rayonne	[Beaugrand 1999]
Diamètre moyen des fibres	10 $\mu\text{m}$	[Beaugrand 1999]
Architecture	empilement aléatoire de fibres	[Beaugrand 1999]
Masse volumique des fibres	1,44 $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	[Beaugrand 1999]
Masse volumique apparente	0,088 $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	[Beaugrand 1999]
Porosité initiale	0,94	[Beaugrand 1999]
Diamètre caractéristique des pores	39 $10^{-6} \text{ m}$	[Levesque 1989]
Surface spécifique		[Beaugrand 1999]

**Tableau I-1 : Propriétés structurelles du RVC 2000**

Nature des fibres	ex-polyacrylonitrile	[Beaugrand 1999]
Diamètre moyen des fibres	8 $\mu\text{m}$	[Beaugrand 1999]
Architecture	empilement aiguilleté de voiles orientés à $0^\circ / 60^\circ / 120^\circ$	[Beaugrand 1999]
Masse volumique des fibres	1,75 $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	[Beaugrand 1999]
Masse volumique apparente	0,44 $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	[Beaugrand 1999]
Porosité initiale	0,75	[Beaugrand 1999]
Diamètre caractéristique des pores	18 $10^{-6} \text{ m}$	[Levesque 1989]
Surface spécifique		[Beaugrand 1999]

**Tableau I-2 : Propriétés structurelles du Novoltex**

Masse volumique	2,18 $10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	[Beaugrand 1999]
-----------------	-------------------------------	------------------

**Tableau I-3 : Propriétés du pyrocarbone laminaire rugueux**

## A.II. Propriétés électriques

$$\sigma_e = 5800 \cdot f_1 \left( \frac{D}{0.46}, 298 \right) \cdot f_2 \left( 0.46, \frac{T}{298} \right)$$

Conductivité électrique du  
Novoltex  
( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )

$$f_1 = -1.4623 + 2.642 \cdot \frac{D}{0.46} - 0.1087 \cdot \left( \frac{D}{0.46} \right)^2$$

$$f_2 = 1.063 - 0.1156 \cdot \frac{T}{298} + 0.0587 \cdot \left( \frac{T}{298} \right)^2$$

Leutard

**Tableau II-1 : Conductivités électriques**

## A.III. Propriétés thermiques

$$\lambda_r = 0.57 \cdot f_1 \left( \frac{D}{0.44}, 298 \right) \cdot f_2 \left( 0.44, \frac{T}{298} \right)$$

Conductivité thermique  
radiale ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$$f_1 = -0.164 + 0.310 \cdot \frac{D}{0.44} + 0.854 \cdot \left( \frac{D}{0.44} \right)^2$$

$$f_2 = 0.703 + 0.297 \cdot \frac{T}{298}$$

Leutard

$$\lambda_z = 0.61 \cdot f_1 \left( \frac{D}{0.44}, 298 \right) \cdot f_2 \left( 0.44, \frac{T}{298} \right)$$

Conductivité thermique  
axiale ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$$f_1 = -0.053 + 0.35 \cdot \frac{D}{0.44} + 0.967 \cdot \left( \frac{D}{0.44} \right)^2$$

$$f_2 = 0.703 + 0.297 \cdot \frac{T}{298}$$

[Leutard]

**Tableau III-1 : Conductivité thermique du Novoltex**

Capacité thermique du  
carbone ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$$C(T) = -0,001 \cdot T^2 + 2,3056 \cdot T + 661,49$$

[Beaugrand 1999]

Capacité thermique du cyclohexane (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_{gaz}(T) = -54,54 + 6,113.10^{-1}T - 2,523.10^{-4}T^2 + 1,321.10^{-8}T^3$ $C_{liq}(T) = -13,231 + 0,100310^{-1}T - 0,0002T^2$	[Beaugrand 1999]
Conductivité thermique du cyclohexane (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{gaz}(T) = -6,5410^{-3} - 1,72510^{-5}T + 2,87110^{-7}T^2 - 0,17.10^{-9}T^3$ $\lambda_{liq}(T) = 0,1663 - 0,177610^{-3}T$	[Beaugrand 1999]

**Tableau III-2 : Propriétés thermiques du cyclohexane**

## ANNEXE B : Equations de l'électromagnétisme

Les équations de base sont les équations de Maxwell :

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= \rho_e \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \text{Equations de Maxwell}$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{J} &= \sigma \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \mathbf{H} \end{aligned} \right\} \text{Lois de comportement}$$

avec  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_i + \mathbf{J}_s = \mathbf{J}_{\text{induit}} + \mathbf{J}_{\text{source}}$

Or,

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$$

donc il existe un potentiel vecteur  $\mathbf{A}$  tel que

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot}(\mathbf{A})$$

Cette condition n'étant pas suffisante pour définir le vecteur  $\mathbf{A}$  de manière unique, il faut ajouter une condition de jauge. Généralement, on emploie la jauge de Coulomb :

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$$

En remplaçant  $\mathbf{B}$  par  $\operatorname{rot}(\mathbf{A})$  dans l'équation (3), on en déduit que  $\mathbf{E}$  peut s'écrire sous la forme

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad}(V) - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

où  $V$  est un potentiel scalaire.

On cherche donc à résoudre les équations de Maxwell en  $\mathbf{A}$  et  $V$

Posons  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$  et  $\nu = \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_0 \cdot \mu_r}$

Les hypothèses suivantes peuvent être faites:

- approximation des régimes quasi-stationnaires : en effet, les fréquences utilisées (10 kHz) sont très inférieures à 1 MHz. donc

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = 0$$

- pas de charges électriques fixes donc

$$\rho_e = 0$$

Le système se simplifie donc en 2 équations à 2 inconnues ( $\mathbf{A}$  et  $V$ ):

$$\begin{cases} \text{rot}(\nu \cdot \text{rot} \mathbf{A}) + \sigma_e \cdot \text{grad} V + \sigma_e \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{J}_s \\ \text{div} \left( \text{grad} V + \sigma_e \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = 0 \end{cases}$$

La condition de jauge injectée dans la seconde équation donne  $\text{grad}(V)=0$ , on obtient alors une équation unique avec pour seule inconnue le potentiel vecteur  $\mathbf{A}$ :

$$\text{rot}(\nu \cdot \text{rot} \mathbf{A}) + \sigma_e \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{J}_s$$

Dans le cas d'un problème axisymétrique, cette équation s'écrit:

$$\frac{\partial^2 A_\theta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial A_\theta}{\partial r} - \frac{A_\theta}{r^2} - \mu \cdot \sigma_e \cdot \frac{\partial A_\theta}{\partial t} = \mu \cdot J_{s\theta}$$

En passant en notations complexes avec

$$A_\theta = A_r + j A_i$$

on a alors  $d/dt$  qui devient  $j\omega$ , d'où:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 A_r}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial A_r}{\partial r} - \frac{A_r}{r^2} + \mu \cdot \sigma_e \cdot \omega \cdot A_i = -\mu \cdot J_{s\theta} \\ \frac{\partial^2 A_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 A_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial A_i}{\partial r} - \frac{A_i}{r^2} - \mu \cdot \sigma_e \cdot \omega \cdot A_r = 0 \end{cases}$$



## ANNEXE C : Transformée d'Abel

Cette transformation permet de déterminer le profil d'absorption dans une pièce cylindrique à partir du profil projeté (Figure C-1). Toutefois, il est nécessaire que les propriétés d'absorption soient axisymétriques. Cette hypothèse peut ne pas être validée dans des zones présentant des fissures importantes. La présence d'hétérogénéités (fissures, thermocouples) non axisymétriques est en effet susceptible de perturber localement la transformation.

Le profil d'absorption obtenu sur la radiographie est donné par

$$\Sigma(R, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r) dz = 2 \int_0^{R_0} \frac{\rho(r)}{\sqrt{r^2 - R^2}} dr \quad (1)$$

où  $R_0$ , est le rayon de la pièce et  $\rho(r,z)$  l'absorption cherchée en un point  $M(r,z)$  d'un plan radial  $\Pi_0$ .

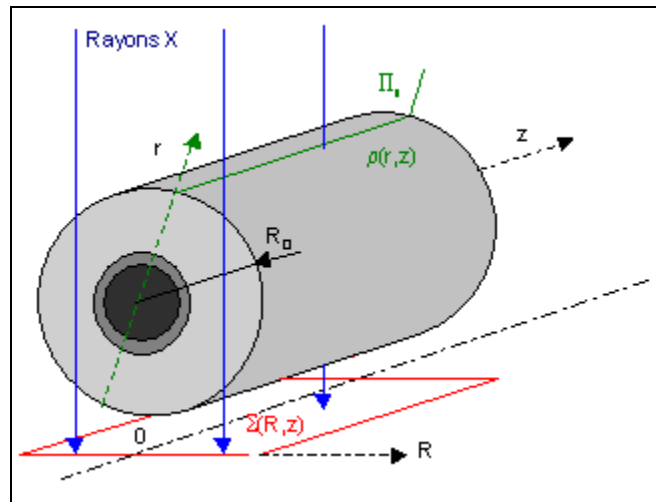
Après plusieurs opérations mathématiques, on obtient le profil  $\rho(r,z)$  exprimé sous la forme :

$$\rho(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{R_0} \frac{d\Sigma}{dR} \frac{1}{\sqrt{R^2 - r^2}} dR \quad (2)$$

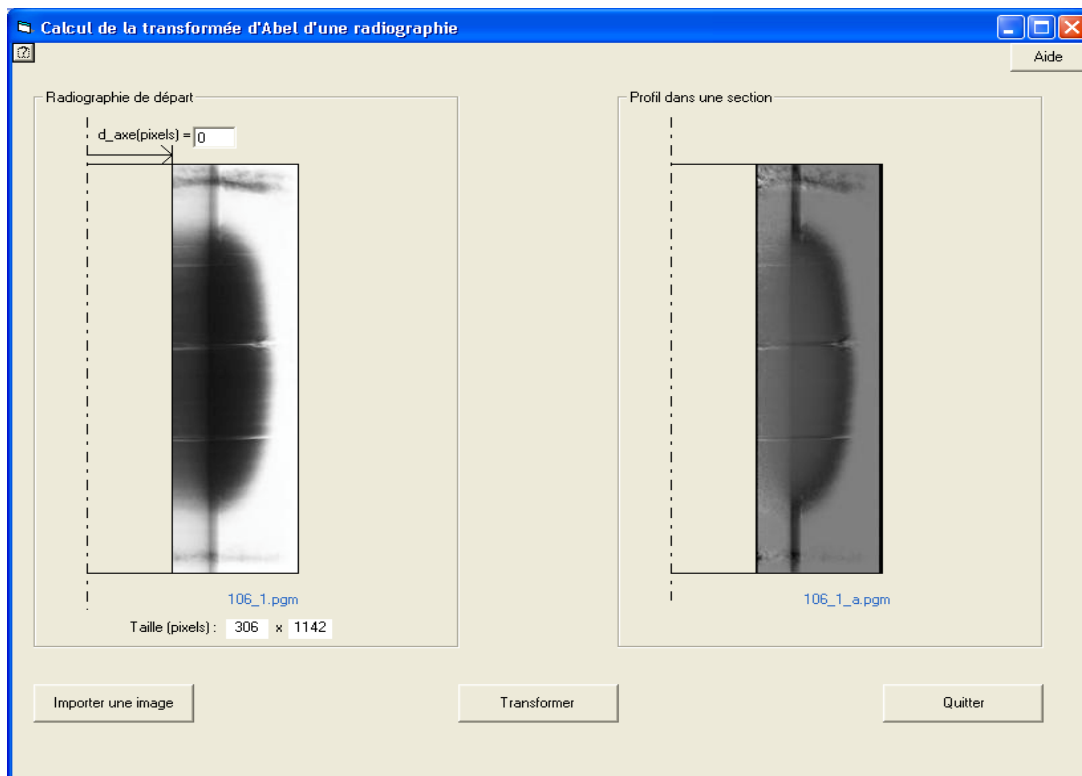
Dans le cas d'une image en pixels, l'équation (2) est discrétisée et devient

$$\rho(i, z) = -\frac{1}{\pi} \sum_{k=i+1}^{R_0} \frac{d\Sigma}{dk} \frac{1}{\sqrt{k^2 - i^2}} \quad (3)$$

Afin d'automatiser le traitement des radiographies, un programme convivial a été réalisé en Visual Basic (Figure C-2).



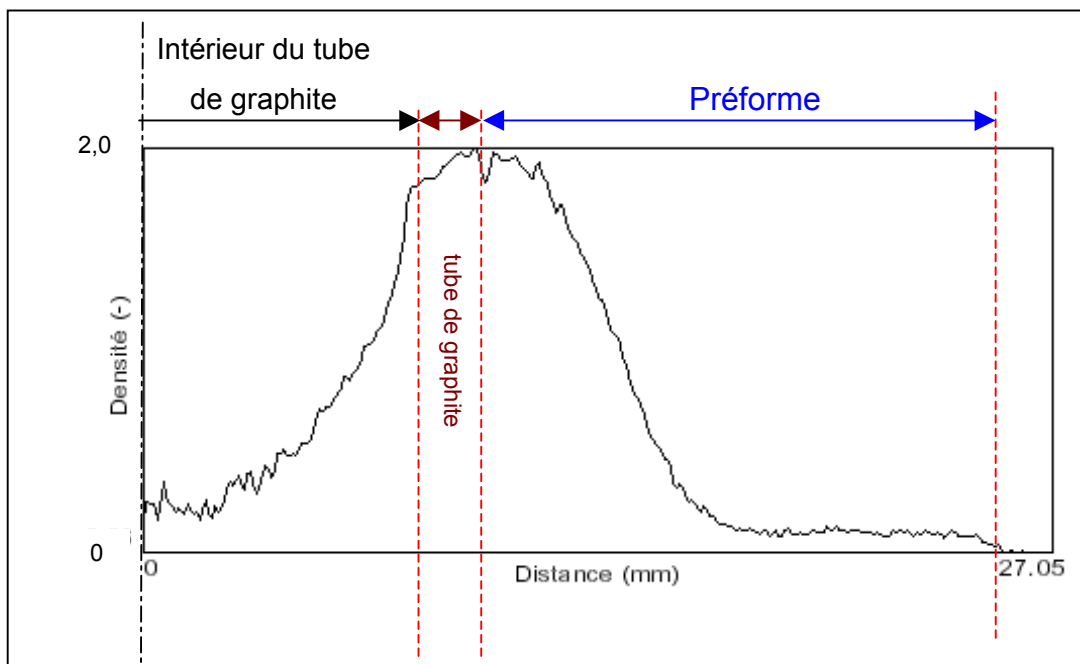
**Figure C-1 : Notations pour la transformée d'Abel appliquée aux radiographies des préformes**



**Figure C-2 : Interface de l'outil informatique pour appliquer la transformée d'Abel aux radiographies des préformes**

La Figure C-3 représente l'évolution du champ de densité expérimental pour différents temps de densification. On constate que la transformée d'Abel permet de réduire certains artefacts de la radiographie initiale (couleur plus sombre à l'intérieur du tube au niveau de la zone

densifiée) mais pas de les supprimer totalement. Ceci est confirmé par l'étude des profils radiaux dans le plan médian (Figure C-3). On constate que la densité apparente à l'intérieur du tube de graphite n'est ni nulle ni constante alors que le tube de graphite est creux et vide. Cette erreur peut être imputée au durcissement des radiographies qui ne traduit pas forcément un niveau de gris linéaire en fonction de l'absorption des rayons X. On dispose ainsi d'un outil de contrôle non destructif rapide et peu coûteux permettant de vérifier le champ de densité dans un plan radial.



**Figure C-3 : Profil de densité issu des radiographies après transformée d'Abel**

## ANNEXE D : Définition de la position du front de densification

Montrons que les trois définitions de la position du front présentées au chapitre IV sont équivalentes. Les trois définitions proposées pour  $x_f$  sont :

$$\left( \frac{\partial R_c}{\partial x} \right)_{x=x_f} = 0 \quad (\text{i})$$

$$\left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \right)_{x=x_f} = 0 \quad (\text{ii})$$

$$\left( \frac{\partial^3 T}{\partial x^3} \right)_{x=x_f} = 0 \quad (\text{iii})$$

On suppose qu'il existe un front qui se déplace avec une vitesse constante  $V_f$  non nulle, on peut alors écrire  $\frac{\partial}{\partial t} = V_f \frac{\partial}{\partial x}$ . On peut ainsi réécrire l'équation de conservation du pyrocarbone déposé, (équation II-38) sous la forme:

$$V_f \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = 1,29 \cdot R_c$$

soit, en dérivant par rapport à  $x$  :

$$V_f \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = 1,29 \cdot \frac{\partial R_c}{\partial x}$$

$V_f$  n'étant pas nulle, on a donc l'équivalence entre les définitions (i) et (ii).

De même, il est possible de montrer que les définitions (ii) et (iii) sont équivalentes, si l'on se place en régime stationnaire et que l'on suppose que la conductivité thermique équivalente  $\lambda^*$  ne dépend que de la porosité. Le flux de chaleur est alors constant et est défini par :

$$\varphi_\theta = -\lambda^*(\varepsilon) \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

d'où, en dérivant par rapport à  $x$  :

$$\frac{\partial \varphi_\theta}{\partial x} = 0 = -\lambda^*(\varepsilon) \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \lambda' \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x}$$

d'où :

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{\lambda'}{\lambda} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x}$$

En dérivant à nouveau par rapport à x, on obtient :

$$\frac{\partial^3 T}{\partial x^3} = -\left[ \frac{\lambda'}{\lambda} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \frac{\lambda - \lambda''}{\lambda} \right] \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

En  $x = x_f$ , l'équation précédente s'annule or  $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \neq 0$ , donc on a nécessairement :

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=x_f} = -\frac{\lambda - \lambda''}{\lambda - \lambda'}$$

or, la dérivée de la conductivité en fonction de la porosité est négligeable, d'où en dérivant à nouveau l'expression précédente, on obtient :

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=x_f} \approx -1 \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \right)_{x=x_f} \approx 0$$

|||  
**2003**  
|

MODELISATION ET OPTIMISATION DU PROCEDE DE DENSIFICATION  
DE COMPOSITES CARBONE/CARBONE PAR CALEFACTION

|  
**J.-F. Lines**  
|||