



HAL
open science

Modélisation Multi-échelle de l'infiltration chimique à partir de la phase vapeur de composites à renforts fibreux

William Ros

► **To cite this version:**

William Ros. Modélisation Multi-échelle de l'infiltration chimique à partir de la phase vapeur de composites à renforts fibreux. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT: . tel-00669342

HAL Id: tel-00669342

<https://theses.hal.science/tel-00669342>

Submitted on 13 Feb 2012

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.

N° d'ordre : 4408



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **William ROS**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : GENIE DES PROCÉDES

MODELISATION MULTI-ECHELLE DE L'INFILTRATION CHIMIQUE A PARTIR DE LA PHASE VAPEUR DE COMPOSITES A RENFORTS FIBREUX

Soutenue le Mardi 13 Décembre 2011

Devant la commission d'examen formée de :

SALIN Dominique	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Président
GEINDREAU Christian	Professeur, Université Joseph Fourier	Rapporteur
VICENTE Jérôme	Maître de Conférences, Polytech' Marseille	Rapporteur
CATALDI Michel	Ingénieur, Snecma Propulsion Solide	Examineur
SUPIOT Philippe	Professeur, Université de Lille	Examineur
GERMAIN Christian	Professeur, ENITA de Bordeaux	Directeur de Thèse
VIGNOLES Gérard	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de Thèse

Cette thèse a été menée au **Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS)** en collaboration avec la division Signal et Image du Laboratoire d'**Intégration du Matériau au Système (IMS-LAPS)**. Cet exercice, bien souvent décrit comme un effort solitaire, est le reflet d'un cadre de travail auquel de nombreux individus contribuent. C'est ainsi qu'en préambule, je souhaite témoigner toute ma gratitude aux personnes dont l'implication au cours de ces trois années a permis de concrétiser les travaux présentés dans ce manuscrit.

Durant ces trois années, j'ai toujours eu du matériel performant à disposition et pu présenter à plusieurs reprises mes travaux lors de congrès. Pour avoir favorisé ces conditions et ces expériences enrichissantes, mes premiers remerciements sont adressés à **Francis Teyssandier** et **Patrick Thizon**.

Une thèse est avant tout une période de formation où l'aspirant docteur gagnera en autonomie de par ses propres expériences mais aussi de celles de ces directeurs de thèse. A ce titre, j'exprime ma profonde reconnaissance à **Christian Germain** et **Gérard Vignoles**, dont la disponibilité, la pédagogie et l'enthousiasme scientifique ont été sources permanentes de motivation. Gérard a encadré de près l'évolution du sujet, m'encourageant par ses multiples idées à en dépasser les frontières initiales et extraire de ces trois années plus que ce que j'avais initialement imaginé. Christian, de par les orientations prises, a suivi avec un peu plus de distance me faisant toujours bénéficier de sa prise de recul lucide et clairvoyante. Au-delà de la collaboration strictement académique, je conserve d'excellents souvenirs de moments passés en leur compagnie et espère que nous serons amené à nous revoir.

Le financement fut apporté, à travers le programme ARCOCE, par la société Safran – Snecma Propulsion Solide et la région Aquitaine. La superposition d'une collaboration industrielle fut l'occasion de franchir les limites académiques de l'exercice, de s'immerger dans un contexte différent pour y intégrer des approches et des contraintes autres. Le suivi industriel de mes travaux par fut accompli par **Michel Cataldi** et **Cédric Descamps**. Je souhaite les remercier pour la clarté et la constance dont ils ont fait preuve dans l'expression de leurs attentes.

Plusieurs stagiaires ont été mobilisés autour de ce sujet de recherche. Leur mission a été menée avec rigueur, enthousiasme et a constitué une véritable valeur ajoutée. Mes vifs remerciements à **Charlotte Dos Santos**, **Thomas Haurat**, **Benjamin Normandin** et **Ivan Szelengowicz** pour leur précieuse contribution.

J'ai également pu compter sur l'intervention de plusieurs personnes que je souhaite saluer pour leur apport altruiste et moteur. D'abord **Christianne Mulat**, des travaux desquels ma thèse est la suite, pour le temps et l'énergie consacrés au passage de témoin. Du LAPS, **Pierre Baylou**, **Jean-Pierre Da Costa**, **Marc Donias** et **Olivier Lavialle** pour les quelques sessions d'algorithmique et de débogage productives. Ensuite, **Guillaume Couegnat**, **Jean-Marc Leyssale** et **Thierry Malard** qui n'ont pas manqué de rendre service et résoudre les inévitables déboires informatiques rencontrés. J'ai aussi une pensée amicale pour **François De Thibervilliers** qui m'a laissé plusieurs fois l'accès aux machines de l'ENITAB pour y lancer des simulations, bien souvent un vendredi soir avant les vacances !

De fil en aiguille suffisamment de résultats ont pu être collectés pour donner naissance à ce mémoire et organiser la défense des travaux réalisés. Ainsi **Christian Geindreau** et **Jérôme Vicente** ont accepté la charge de rapporteur. **Dominique Salin** m'a fait l'honneur de présider le jury auquel **Michel Cataldi** et **Philippe Supiot** ont souhaité participer. Tous ont consacré du temps à la lecture de ce document, prodigué des remarques pertinentes et constructives améliorant sa version première. Pour tout cela, ma reconnaissance leur est acquise.

Le LCTS est un lieu où j'aurai vécu des moments dont je doute pouvoir égaler l'intensité. C'est non sans nostalgie que je me remémore les délires matinaux des lève-tôt, les parties de belotes endiablées et tout simplement l'ambiance générale de la cafet' à laquelle chacun apporte sa touche personnelle. Si les hasards de la relation humaine font que j'ai établi des liens plus complices avec certains, l'atmosphère que j'ai ressentie durant trois années est le fait de chacun des membres, qu'il soit permanent ou de passage. A **tous** je souhaite bonne continuation !

Quant à mes parents, les mots me font défaut pour les remercier de m'avoir encouragé et épaulé tout au long du chemin. Un clin d'œil à mon oncle qui a toujours été attentif à mon parcours et pour l'éveil scientifique qu'il a suscité en moi. Une pensée douce envers Audrey dont le soutien et l'écoute ont été sans failles.

Table des matières

Chapitre I : Positionnement du sujet de recherche.....	1
1. Présentation du contexte.....	3
1.1. Les composites à matrice céramique et carbone.....	3
1.2. Procédés d'élaboration de la matrice	10
2. La modélisation du procédé I-CVI.....	16
2.1. Approches multi-échelles du procédé CVI (transport & dépôt)	16
2.2. Mécanismes cinétiques	20
2.3. Lois d'évolution des paramètres structuraux de la préforme.....	22
2.4. Notion d'infiltrabilité d'une préforme	23
3. Plan de thèse.....	25
Chapitre II : Présentation des outils numériques	31
1. Hypothèses et bases du modèle	33
1.1. Echelle microscopique	33
1.2. Echelle macroscopique	37
2. Modèle numérique à l'échelle microscopique : DMC	37
2.1. Reproduction du transfert des gaz par marche aléatoire de Pearson.....	38
2.2. La surface et son évolution	40
2.3. Conditions aux limites	42
2.4. Algorithme de marche.....	44
2.5. Extraction des coefficients effectifs.....	44
2.6. Introduction des cinétiques non linéaires.....	46
3. Validation du modèle microscopique.....	46
3.1. Profils de concentration entre les plaques.....	47
3.2. Propriétés effectives.....	48
3.3. Validation des cinétiques non linéaires.....	49
4. Modèle numérique à l'échelle macroscopique : LIRWa.....	50
4.1. Prétraitement de l'image : calcul des orientations locales	50
4.2. Transport de gaz par marche aléatoire d'Itô-Taylor	51
4.3. Gestion de la réaction chimique et du dépôt matriciel.....	52

4.4.	Algorithme de marche.....	54
5.	Validation du modèle macroscopique	54
5.1.	Calculs diffusifs	54
5.2.	Champ de concentration initial	56
5.3.	Vitesses de dépôt.....	56
6.	Algorithmes pour les faibles vitesses de dépôts.....	57
6.1.	Quelle utilisation.....	57
6.2.	Programmes développés	58
7.	Conclusion.....	60
 Chapitre III : Acquisition et présentation des images		65
1.	La tomographie aux rayons X	67
1.1.	Principes de la technique	68
1.2.	Dispositifs	70
1.3.	Les algorithmes de reconstruction	72
1.4.	Les artefacts numériques.....	74
2.	Acquisition et présentation des composites SiC/SiC	75
2.1.	Les échantillons	75
2.2.	Système d'acquisition utilisé	76
2.3.	Représentation de composites SiC/SiC.....	77
2.4.	Segmentation des images tomographiques	77
2.5.	Caractéristiques géométriques des composites SiC/SiC.....	81
3.	Acquisition et présentation des composites C/C	82
4.	Conclusion.....	84
 Chapitre IV : Mise en œuvre sur des préformes fibreuses		87
1.	Méthodologie de modélisation	90
1.1.	Stratégie numérique	90
1.2.	Résultats de référence	92
2.	Elaboration du modèle chimique.....	95
2.1.	Décomposition du propane et simplification du mécanisme	95
2.2.	Identification des constantes de réactions homogènes.....	96
2.3.	Identification des constantes de réaction hétérogènes	98

3.	Elaboration des lois de changement d'échelle	101
3.1.	Echelle microscopique	101
3.2.	Echelle macroscopique	102
4.	Infiltrations à l'échelle du réacteur.....	104
4.1.	Démarche de résolution	104
4.2.	Résultats obtenus	105
5.	Conclusion.....	112
 Chapitre V : Mise en œuvre sur des préformes mixtes.....		115
1.	Couplage entre les échelles : hypothèses et stratégie numérique.....	117
2.	Etude microscopique des propriétés de la préforme	119
2.1.	Paramétrage des calculs	119
2.2.	Propriétés géométriques	120
2.3.	Propriétés de transport	123
2.4.	Propriétés réactives	126
2.5.	Interprétation des résultats de l'étude microscopique.....	129
3.	Elaboration des lois de changement d'échelle	129
3.1.	Calibration des images	129
3.2.	Intégration de la dispersion des propriétés.....	131
3.3.	Calcul de l'appauvrissement	138
4.	Etude macroscopique des propriétés de la préforme.....	138
4.1.	Propriétés géométriques	139
4.2.	Propriétés effectives	140
4.3.	Indicateur d'infiltrabilité	143
5.	Conclusion.....	144
 Conclusion générale		147
1.	Synthèse des travaux menés	147
2.	Perspectives.....	148
 Références		151

Chapitre I :

Positionnement du sujet de recherche

1. Présentation du contexte.....	3
1.1. Les composites à matrice céramique et carbone.....	3
1.2. Procédés d'élaboration de la matrice	10
2. La modélisation du procédé I-CVI.....	16
2.1. Approches multi-échelles du procédé CVI (transport & dépôt).	16
2.2. Mécanismes cinétiques	20
2.3. Lois d'évolution des paramètres structuraux de la préforme.....	22
2.4. Notion d'infiltrabilité d'une préforme	23
3. Plan de thèse.....	25

Un matériau dit composite résulte de l'association d'au moins deux matériaux non miscibles dont les propriétés, en particulier mécaniques, peuvent être supérieures à celle des constituants isolés. Les matériaux composites sont présents tant à l'état naturel (les os ou le bois) qu'issus de la production industrielle. On distingue trois catégories de composites :

- composites à matrice organique
- composites à matrice métallique
- composites à matrice céramique et carbone (CMC)

L'apparition de ces derniers matériaux a été motivée par la fragilité des céramiques monolithiques, limitant considérablement leur champ d'application. Ces composites sont généralement constitués d'une architecture fibreuse enrobée d'une matrice [CHR02, KRE08]. Ils appartiennent à la catégorie des thermostucturaux [NAS85], c'est-à-dire qu'ils sont utilisables à haute température (entre 400 et 3000°C) en qualité de matériau de structure. Réfractaires, peu denses (entre 1.8 et 3.2), ils présentent une excellente résistance aux chocs thermiques et mécaniques mais pâtissent de la complexité de leur élaboration et de leur coût élevé.

Ce chapitre présente le contexte dans lequel sont inscrits les travaux de thèse. La problématique motivant les travaux est introduite par une description des matériaux traités et la voie d'élaboration de leur matrice.

1. Présentation du contexte

1.1. Les composites à matrice céramique et carbone

1.1.1. Applications

La figure I.1 dresse une vue d'ensemble des principaux CMC, et leur durée de vie en fonction de la température de fonctionnement. La dénomination des matériaux est réalisée en indiquant d'abord le matériau constitutif des fibres puis celui de la matrice.

Les premiers composites étudiés furent les Carbone/Carbone ou C/C [SAV93]. Ces matériaux, possèdent de meilleures propriétés thermomécaniques que tout autre de leur catégorie pour des températures élevées (2000°C). Cette qualité est à l'origine de leur emploi en tant que pièces de l'industrie verrière, outillages pour fours de traitement thermiques ou encore moules pour les presses de frittage. Les C/C sont capables de dissiper d'importantes quantités d'énergie calorifique incidentes avant d'être consommés. Cette résistance significative à l'ablation justifie leur présence en tant qu'éléments constitutifs des boucliers thermiques et de divergents de tuyère. Les propriétés tribologiques de ces composites sont reconnues : ils peuvent absorber et évacuer de grandes quantités de chaleur. Associé à ceci, leur résistance à l'usure ainsi que leur stabilité dimensionnelle (coefficient de dilatation faible) en font des matériaux de premier choix pour des pièces en mouvement subissant du frottement. Ils sont donc fort logiquement utilisés pour les solutions de freinage haute performance (aéronautique, compétition automobile...). La biocompatibilité du carbone avec

le sang et les os permet son utilisation pour la fabrication de prothèses. Leur vulgarisation dans le domaine biomédical est principalement freinée par leurs coûts élevés vis-à-vis d'autres matériaux comme les alliages métalliques.

Néanmoins, les composites C/C présentent l'inconvénient majeur d'être sensibles à l'oxydation et ce à des températures relativement faibles. Ceci restreint leur utilisation pendant une durée importante en atmosphère oxydante aux environs de 400°C. Ce problème a été en partie résolu avec l'ajout de silice donnant naissance à une nouvelle génération de composites à matrice céramique : les SiC/SiC ou encore les C/SiC. L'oxydation n'intervient qu'à des températures beaucoup plus élevées (jusqu'à 1200°C) et se fait de façon passive. En effet, la couche de silice qui est formée est adhérente et freine le transfert d'oxygène. Bien que plus résistants à l'oxydation, ces composites sont incapables de supporter des températures aussi importantes que leur prédécesseur [CHR05]. Ces matériaux sont dès lors privilégiés pour les applications de longue durée en présence d'oxygène dans une gamme de température intermédiaire (environ 1200°C).

C'est pour cette raison que les composites SiC/SiC sont utilisés pour la fabrication des pièces de réacteur d'avion et présentent également un intérêt dans le développement des solutions nucléaires du futur. Ils sont en effet envisagés en tant qu'éléments de gainage du combustible des réacteurs de la génération IV.

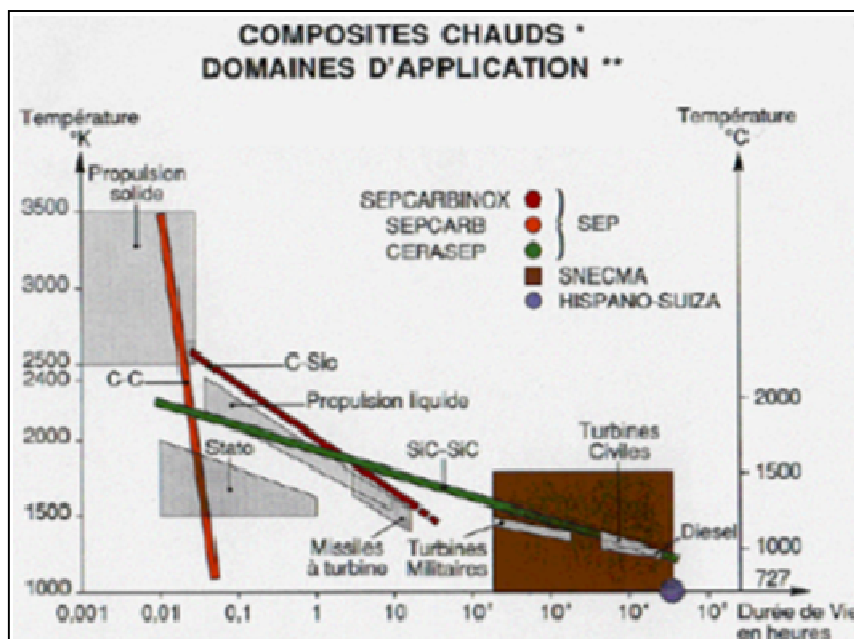


Figure I.1 Durée d'application des composites thermostructuraux (Sneema Propulsion Solide)

1.1.2. Les fibres

1.1.2.1. Les fibres de carbone

Leur développement a débuté au cours des années 1950 et s'est poursuivi après la mise en évidence de leurs propriétés thermiques puis mécaniques. Les différentes fibres de carbone

existantes, recensées dans le tableau I.1, sont traditionnellement classées suivant leur module de traction.

Classe des fibres	Précurseur	Module de Young (GPa)
Usage Général (UG)	rayonne	$E < 200$
Haute Résistance (HR)	PAN	$200 < E < 250$
Module Intermédiaire (IR)	PAN	$250 < E < 350$
Haut Module (HM)	PAN/brai	$350 < E < 550$
Très Haut Module (THM)	brai	$E > 550$

Tableau I.1 Classification et propriétés mécaniques à température ambiante des fibres de carbone

Selon les applications envisagées, les fibres de carbone sont obtenues à partir de trois types de précurseurs : la rayonne, le polyacrylonitrile (PAN) et le brai (résidu d'houille et carbone) [FIT98]. La rayonne, ou viscose est une fibre artificielle issue de la cellulose. Elle devient fibre de carbone après carbonisation à 1500-2000°C. En tendant la fibre lors de son élaboration, sa structure s'oriente axialement, améliorant ses propriétés mécaniques [BAC86].

Toutefois ces dernières sont moindres que celles de fibres de carbone obtenue à partir de précurseur PAN. Des comonomères (acrylate ou méthacrylate de méthyle) sont polymérisés, filés puis étirés à chaud. Le précurseur PAN formé subit d'abord une oxydation à 200-300°C, le rendant infusible et thermiquement stable. Il est par la suite carbonisé sous azote jusqu'à 1200-1500°C, pendant un maximum de 10 minutes. La fibre de carbone obtenue subit une graphitisation : elle est portée sous gaz inerte, quelques minutes à une température de 2000-3000 °C sous une tension contrôlée. Plus d'atomes d'azote et d'oxygène sont évacués de la structure, conférant à la fibre des propriétés mécanique encore plus importantes. Plusieurs solutions de traitement de surfaces existent pour générer de la rugosité et favoriser l'accroche de la future matrice [DUP08]. Finalement, un ensimage peut être réalisé pour limiter le frottement entre les fibres et faciliter leur manipulation et leur tissage [DEK10].

Les fibres issues de brais, sont préparées de manière identique. Ce type de précurseur, et en particulier dans sa configuration mésophase [BAR96], explique les meilleures propriétés mécaniques atteintes par ces fibres en comparaison de celles issues du PAN [DUP08].

1.1.2.2. Les fibres de SiC

Développées au Japon dans les années 70 [YAJ75], ces fibres possèdent les qualités inhérentes au SiC (densité faible, contrainte à rupture et module d'Young élevés, bonne tenue à l'oxydation...). Elles possèdent une structure en grains nanométriques de SiC noyés dans une phase de joint contenant principalement du carbone, du silicium et de l'oxygène. Elles sont bien plus onéreuses que les fibres de carbone mais possèdent une stabilité thermique moindre. De plus leur diamètre est limité à cause de leur rigidité importante qui complexifie leur tissage. Leur qualité (et donc leur coût) est en partie conditionnée par la quantité d'oxygène et de carbone libre qu'elles contiennent car leur présence dégrade les propriétés thermomécaniques, comme en atteste le tableau I.2, mais aussi la résistance à l'oxydation.

Dénomination	Nicalon	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon S	Tyranno SA3	Sylramic
% at Si	39.5	41.6	48.7	47.8	46.7
% at C	48.5	57.8	51.0	51.8	46.7
% at O	12	0.6	0.2	0.4	1
Densité (g/cm ³)	2.55	2.74	3.10	3.10	3.06
Diamètre (µm)	14	12	12	8	10
E (GPa)	220	270	420	380	400
σ _r (GPa)	3.0	2.8	2.6	2.8	2.8

Tableau I.2 Propriétés principales des fibres à base de SiC [ICH00, DON01, PAI05, BUN06, ICH06]

La figure I.2 retrace l'obtention des différentes fibres de SiC existantes. Elles sont obtenues par filage du précurseur polycarbosilane (PCS) qui conduit à des fibres organosiliciées. Ces nouveaux filaments sont réticulés puis pyrolysés vers 1100°C-1300°C sous atmosphère neutre. La première fibre SiC développée a été la Nicalon qui se caractérise par un fort taux d'oxygène (12% atomique) et de carbone libre (15% atomique). La quantité d'oxygène dans la fibre peut être diminuée en réalisant la réticulation par bombardement électronique sous atmosphère exempte d'oxygène. La fibre obtenue est alors appelée Hi-Nicalon : elle contient moins de 1% atomique d'oxygène mais la grande quantité de carbone libre demeure toujours sous forme de feuillets aromatiques empilés au niveau des joints de grains [CHO95]. Ces sites sont favorables à l'oxydation et génèrent du fluage par glissement des grains vers 1200°C. La pyrolyse sous hydrogène diminue la formation de carbone libre, expliquant les performances supérieures des fibres quasi-stœchiométriques de la troisième génération [ICH00].

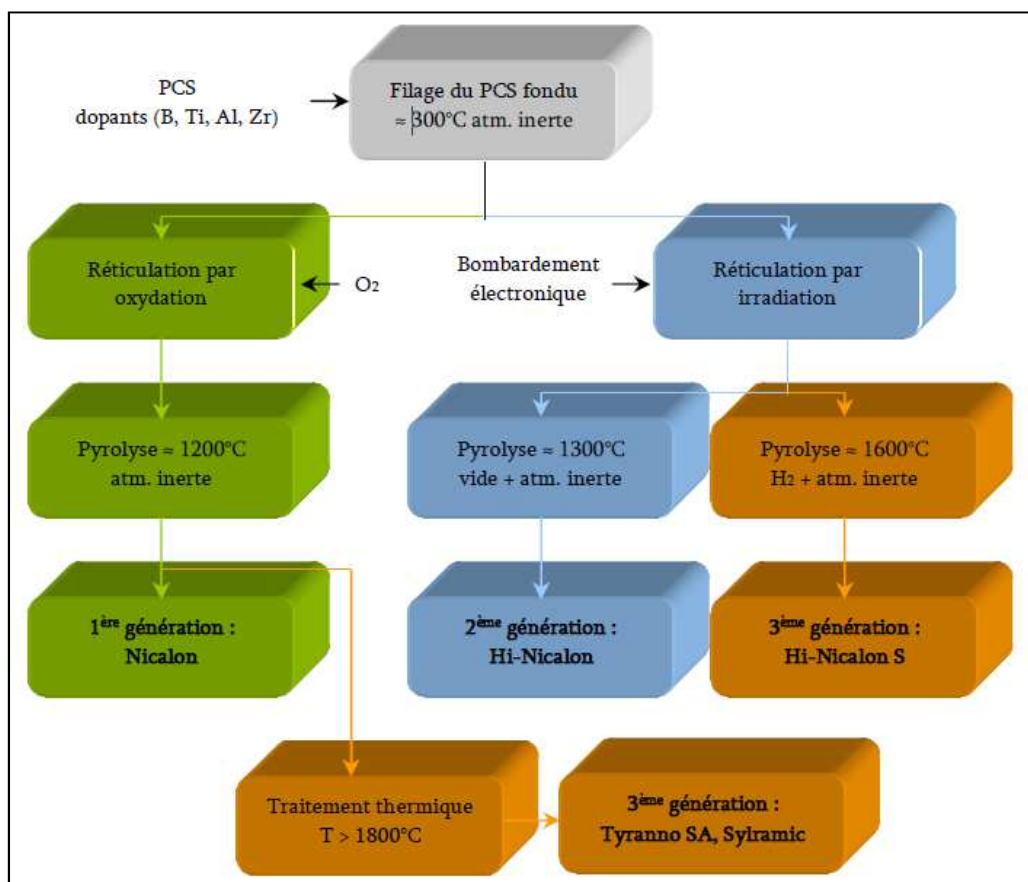


Figure I.2 Obtention des différentes fibres base SiC [LAF09]

1.1.3. Fabrication du renfort fibreux

Les fibres sont regroupées pour former des fils. Elles peuvent ensuite être arrangées suivant plusieurs architectures : des feutres, des structures multidimensionnelles (nD) [KO97]...

Dans le cas des composites C/C, une méthode inédite, illustrée figure I.3, a été développée par Snecma Propulsion Solide : l'aiguilletage [GEO88]. Des aiguilles, munies de barbes pénètrent perpendiculairement aux couches fibreuses 2D. Des fibres sont cassées puis entraînées par les aiguilles.

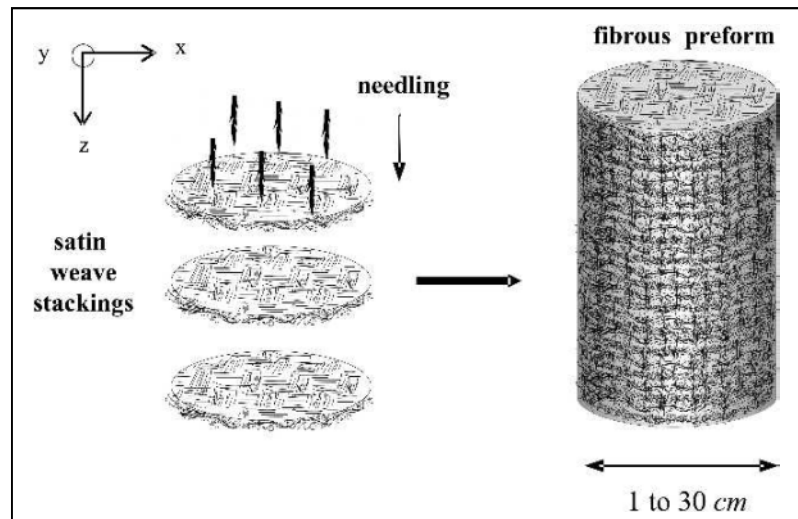


Figure I.3 Organisation fibreuse d'une texture Novoltex® [COI05]

1.1.4. L'interphase

A la différence de la plupart des matériaux sous chargement mécanique, la matrice des CMC se fissure avant les fibres. La ténacité de ces matériaux est accrue en exploitant ce phénomène : une interphase micro-ou-nanométrique est intercalée entre ces deux constituants intrinsèquement fragiles. Elle optimise leur liaison en assurant le transfert des efforts et en protégeant les fibres de la rupture prématurée par déviation des fissures matricielles [MAR89]. Ainsi le composite résultant possède une déformation à rupture significativement supérieure et un comportement endommageable. L'interphase est le constituant essentiel de ces matériaux.

Hormis leur compatibilité physico-chimique avec les autres constituants, les matériaux de l'interphase doivent présenter une forte anisotropie et une faible résistance au cisaillement. Le nitrure de bore et le pyrocarbone remplissent ces conditions et sont compatibles avec fibre et matrices céramiques. Ces deux éléments possèdent des structures voisines du graphite, à savoir un empilement parallèle de lamelles. Le nitrure de bore est composé de feuillets tandis que le pyrocarbone possède des couches graphitiques parallèles sur quelques nanomètres. L'interphase peut être constituée d'un seul de ces éléments ou bien être issue d'un dépôt multicouche séquentiel [BER98].

La qualité de l'interphase et donc la ténacité du composite dépendent fortement de la force de la liaison. La figure I.4 montre clairement que le composite adopte un comportement fragile si la liaison est trop forte. La première rupture matricielle détruira alors les fibres. Si la liaison est faible, il y a risque de décohésion et le composite tendra à avoir le même comportement mécanique que les fibres : une déformation à rupture plus grande mais une contrainte à rupture amoindrie.

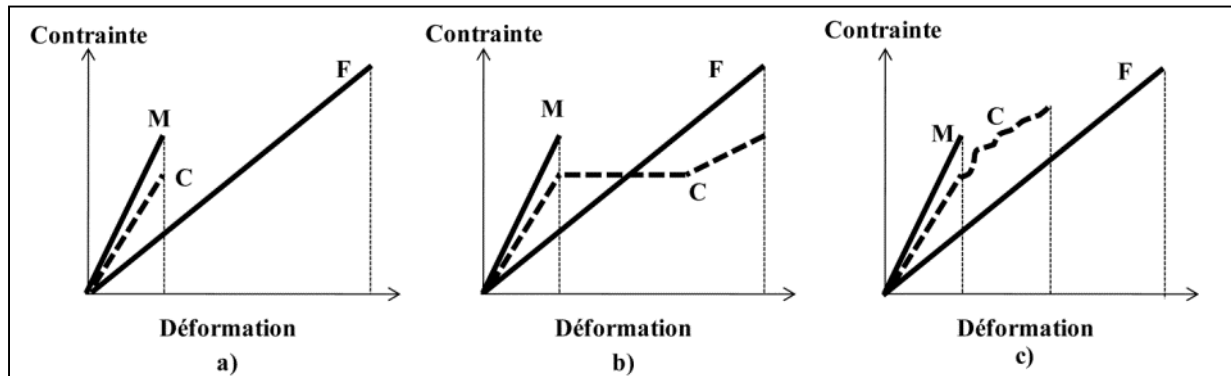


Figure I.4 Comportement mécanique avec une interphase assurant une liaison forte (a), faible (b), idéale (c)

Cette interphase étant en céramique non-oxyde, elle-même est sensible aux atmosphères oxydantes. Or, la fissuration de la matrice génère des voies de propagation privilégiées de l'oxygène, exposant ainsi l'interface à l'air. Le nitrure de bore résiste à l'oxydation jusqu'à 850°C et au moment de celle-ci génère une phase vitreuse B_2O_3 colmatant les fissures matricielles [GUO99]. Le pyrocarbone est lui inoxydable jusqu'à 450°C et ne peut créer de phase vitreuse. A ces températures, la silice formée par une éventuelle matrice SiC n'est pas assez visqueuse ni épaisse pour boucher les fissures. Le pyrocarbone est alors consommé, ce qui dégrade considérablement les propriétés mécaniques du composite.

1.1.5. La matrice

Son rôle est de lier les fibres et de les protéger de toute agression mécanique ou chimique extérieure. La matrice assure également le transfert de charge appliquée au composite vers les fibres tout en maintenant le renfort selon les axes privilégiés de chargement.

1.1.5.1. Carbone matriciel : le pyrocarbone

Cette catégorie de carbone est considéré comme graphitique. En effet ces deux éléments possèdent un état d'hybridation identique où chaque atome de carbone est engagé dans trois liaisons formant un angle de 120°. Leurs structures, exposées figure I.5, sont similaires mais elles se distinguent par la nature aléatoire de l'orientation des plans de graphène (arrangement en couches planes des atomes de carbone) formant le pyrocarbone, le qualifiant ainsi de turbostratique [BIS42].

L'organisation du pyrocarbone est décrite à deux échelles : locale et longue distance. On évoque alors dans chaque cas respectivement sa structure et sa microtexture. La structure, soit

l'agencement spatial des atomes, est proche du graphite mais présente parfois des défauts d'organisation au sein des feuillets [REU02]. La microtexture, c'est à dire la distribution des cristallites ou domaines cohérents dans l'espace, renvoie au degré d'anisotropie du pyrocarbone. L'isotropie sera bien évidemment de moins en moins prononcée que les domaines cohérents sont peu désorientés les uns par rapport aux autres. La microtexture influe directement sur les propriétés du matériau : densité, conductivité, propriétés mécaniques

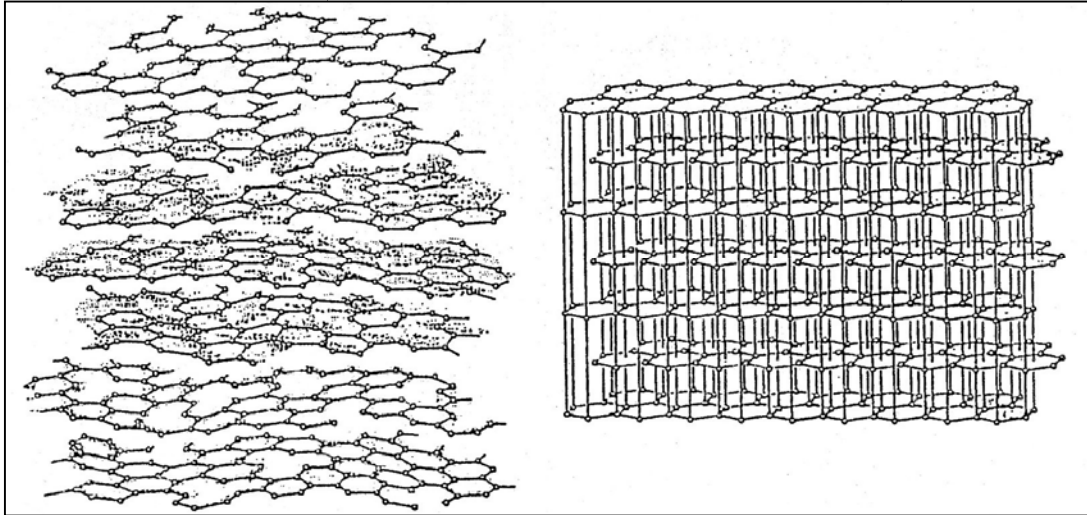


Figure I.5 Comparaison de la structure du graphite à celle d'un matériau carboné turbostratique [BOK69]

Les matrices de pyrocarbone formées lors de l'élaboration des composites C/C possèdent plusieurs microtextures. Ces pyrocarbones sont qualifiés de laminaires (par opposition à isotropes) et sont classés comme indiqué dans le tableau I.3 ci-dessous [LOL76, LOL77, SAU01, REZ02].

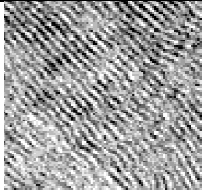
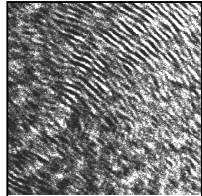
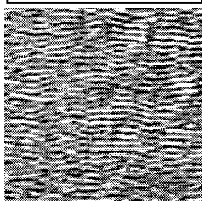
Type de pyrocarbone	Anisotropie	Cliché MET
Laminaire Rugueux (LR)	Elevée	
Laminaire Lisse (LL)	Faible	
Laminaire Régénéré (LRe)	Elevée	

Tableau I.3 Différentes microtextures de pyrocarbone

1.1.5.2. Les matrices à base de SiC

Hormis les propriétés thermomécaniques qu'elle hérite du SiC, une matrice fabriquée en cet élément bénéficie de la formation (par oxydation passive) d'une couche de silice protectrice de l'oxygène jusqu'à 1500°C environ. La génération suivante de matériaux vise encore à améliorer la tenue à l'oxydation des composites à base de SiC. La matrice peut éventuellement être multicouche : elle résulte alors de dépôts nano-séquencés de plusieurs matériaux aux propriétés différentes [GOU90]. La matrice représentée figure I.6 résulte du séquençage de SiC et de carbure de bore. Cette méthode est utilisée pour améliorer la durée de vie du composite car ce dernier composant dévie les fissures.

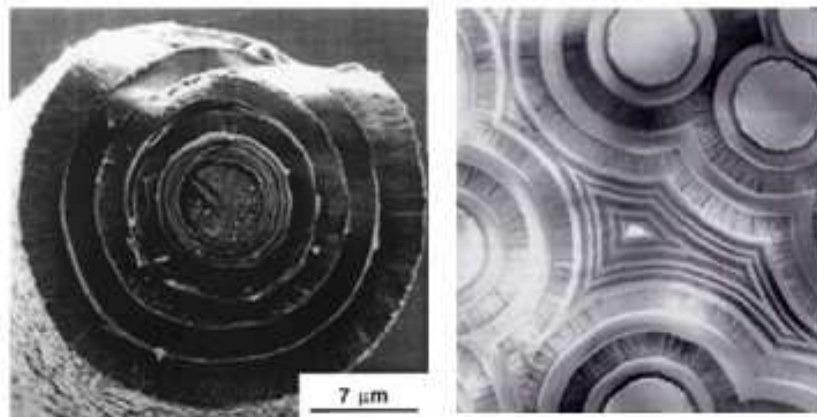


Figure I.6 Exemple de composite avec une matrice céramique multicouche [NAS01, BOU05]

1.2. Procédés d'élaboration de la matrice

La formation de la matrice est obtenue par réaction d'un précurseur sur l'arrangement fibreux à densifier, aussi appelé préforme. On recense plusieurs voies d'élaboration : liquide (polymère, barbotine ou métal fondu) ou encore gazeuse.

1.2.1. Elaboration par voie liquide

1.2.1.1. Polymère

Le procédé Polymer Impregnation and Pyrolysis (PIP) consiste en l'imprégnation sous vide de la préforme fibreuse par un polymère précurseur de la matrice (à l'état fondu ou dilué dans un solvant organique) [DON04]. La densification se fait ensuite par pyrolyse (1000-1200°C), celle-ci peut éventuellement se faire par micro-ondes pour gagner du temps [DON02]. Une partie du précurseur disparaît sous forme de vapeurs lors de cette étape et plusieurs cycles d'imprégnation-pyrolyse sont alors nécessaires pour obtenir une densification satisfaisante. Les coûts et la perte de temps occasionnés peuvent être contrôlés en ajoutant des poudres de précurseur de la matrice céramique de faible granulométrie. Néanmoins, elles contribueront à augmenter la viscosité du polymère précurseur, altérant donc l'imprégnation de la préforme, la rendant presque impossible pour des géométries complexes.

1.2.1.2. Céramique

Des matrices peuvent être obtenues à partir de barbotine. Des poudres, précurseurs de cette matrice, sont en suspension dans un solvant pour permettre une répartition homogène dans la préforme fibreuse. Des réactions chimiques vont alors intervenir menant à la formation de matrice. Le solvant est ensuite évacué par chauffage.

Dans le même esprit, le procédé NITE (Nano Infiltration Transient Eutectic) développé par [KAT04] fait aussi intervenir un précurseur de la matrice sous la forme d'une poudre nanométrique en suspension dans un liquide contenant également agents de frittage et liants. Le processus de densification, illustré figure I.7, est accompli par homogénéisation du renfort fibreux et de cette solution au moyen de cycles de compression-frittage successifs dans un moule à température et pression élevée (1800°C et 15-20 MPa). Le matériau final possède une faible porosité résiduelle ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et thermiques.

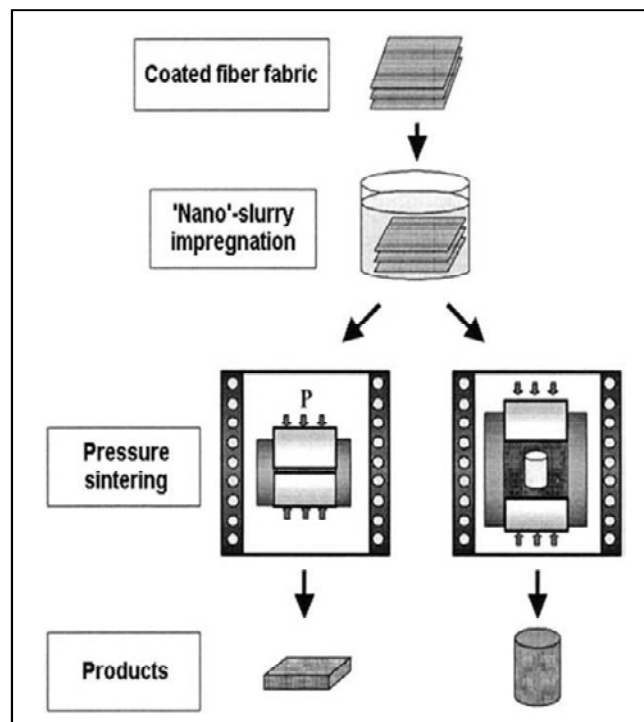


Figure I.7 Procédé Nano Infiltration Transient Eutectic [NAS04]

Cette méthode est surtout adaptée à l'élaboration de composites à fibres courtes ou avec whiskers, qui seront moins fragilisés lors de la compression. Bien qu'il permette de réaliser des pièces à géométrie complexe, le procédé NITE demeure trop coûteux pour l'envisager comme outil de production industriel.

1.2.1.3. Métal fondu

La technique Reactive Melt Infiltration met en jeu une matrice poreuse et un métal porté au-delà de sa température en fusion. Il devient alors visqueux et maillant pouvant ainsi progresser par capillarité au sein de la matrice. La siliciuration d'une matrice de carbone peut ainsi

s'obtenir par RMI [EIN96, ICH02], en faisant fondre du silicium. Ce procédé, appelé Liquid Silicon Infiltration (LSI) et détaillé figure I.8, nécessite une étape préliminaire de dépôt par CVI ou par PIP afin de consolider la préforme fibreuse [KOC91]. Les porosités résiduelles sont ensuite comblées par imprégnation du silicium liquide qui est ensuite pyrolysé. Ce procédé permet une densification rapide et aboutit à un matériau avec peu de porosités ouvertes. En revanche, le renfort fibreux et le revêtement peuvent être dégradés à cause de la température d'élaboration très élevée ($T \approx 1400^\circ\text{C}$). Il faut alors considérer des fibres stables à haute température mais plus onéreuses, telles que les Tyranno SA ou encore les fibres de carbone HM. La matrice formée contient une quantité non négligeable de silicium libre limitant les propriétés réfractaires et la résistance au fluage [VAN96]. Néanmoins plusieurs traitements ont été étudiés pour minimiser ce phénomène [HIL94, SHO99, KRE00].

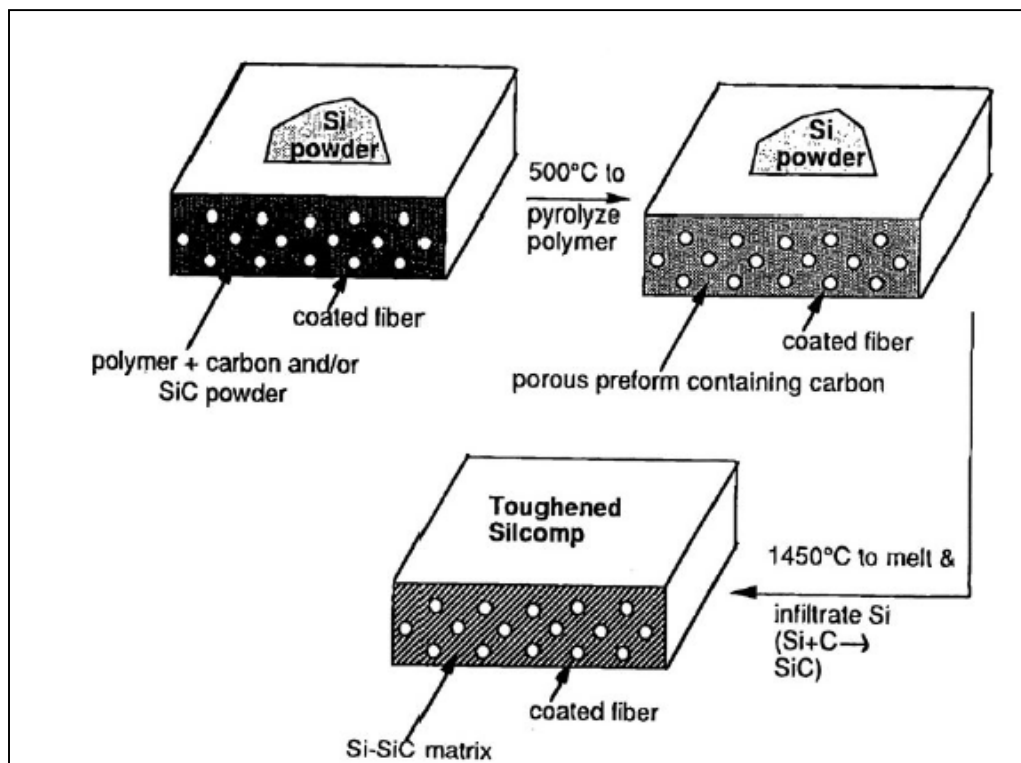


Figure I.8 Procédé Liquid Silicon Infiltration [LUT93]

1.2.2. Elaborations par voie gazeuse

La densification par voie gazeuse s'effectue par le procédé Chemical Vapor Infiltration (CVI). On se réfère au procédé Chemical Vapor Deposition (CVD) dans le cas d'un dépôt sur un substrat non poreux. La préforme (arrangement fibreux partiellement densifié ou pas) est placée dans la zone chaude d'un réacteur (zone spécifique de quelques cm chauffée par induction le plus souvent). La formation de matrice résulte de la réaction hétérogène de molécules de gaz précurseurs pénétrant cette préforme [NAS90]. L'échantillon est maintenu dans le four au moyen d'un outillage en graphite. Les gaz en sortie de réacteurs pouvant être corrosifs ou explosifs, un piège à azote liquide est installé afin de les condenser et les isoler.

Le procédé originel requiert des conditions opératoires isothermes et isobares et s'appelle I-CVI, illustré figure I.9. Il existe d'autres variantes du procédé CVI :

- Thermal Gradient CVI : un gradient thermique est imposé en cœur de pièce pour y favoriser la réaction hétérogène [GOL95]. Ce gradient peut être apportée de diverses manières : effet résistif, micro-onde [MOR93, ZEN09], induction RF [MID98a,b] ou encore par contact thermique asymétrique. Bien qu'efficace, ce procédé requiert un outillage spécial et l'application du gradient de température crée des dépôts avec différentes microtextures.
- Forced Flow Isothermal CVI : la préforme fibreuse est soumise à un gradient de pression mais à température constante, favorisant ainsi le transfert par convection et accélérant donc la densification [GUP90, BES95]. Par contre un gradient de densification est généré en fin de procédé ce qui le rend inadapté à la fabrication de plusieurs pièces en parallèle ou à des géométries complexes.
- Pulsed CVI : le ralentissement de la densification dû à l'effet inhibiteur des produits de la réaction est contrée par l'admission puis l'évacuation périodique des gaz précurseurs après un temps de résidence prédéterminé dans la préforme fibreuse [SUG 87]. L'introduction des gaz sous pression garantit l'homogénéité de leur répartition dans la préforme et donc l'uniformité de l'épaisseur de matrice déposée. En plus du gain de temps, cette solution se révèle adaptée à l'élaboration de matériaux multicouches [NAS01].

Signalons l'existence et le développement de la technique Metal-Organic CVI, avec une variante pulsée, pour le dépôt de films minces métalliques ou céramiques [KRU01]. Sont également étudiés des CVI assistées par plasma [TSO96] qui n'a pas encore percé au contraire de la CVD assisté par plasma qui est largement utilisées dans le domaine de la microélectronique par exemple [SUP06].

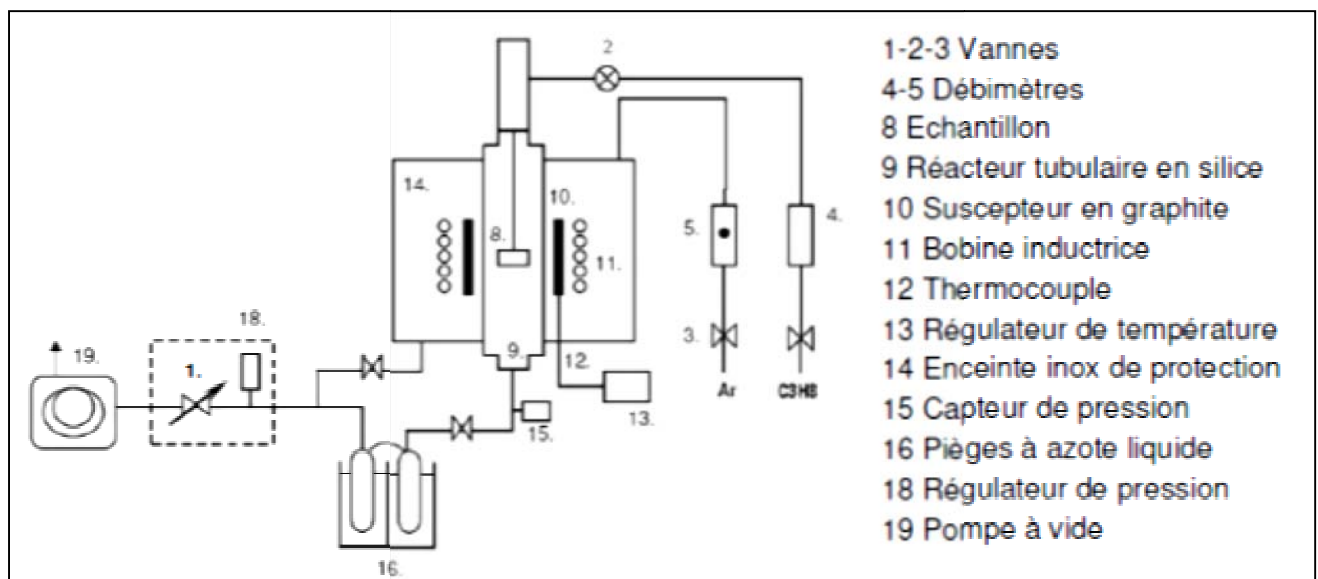


Figure I.9 Schématisation du procédé Chemical Vapor Infiltration isobare et isotherme (I-CVI) [PLA07]

De la nature du gaz précurseur dépend la composition finale de la matrice comme l'indique le tableau I.4 :

Matrice déposée	Précurseur
Pyrocarbone (Pyc)	CH_4 , C_3H_8 , C_3H_6
SiC	CH_3SiCl_3 (MTS), $\text{SiCl}_4/\text{CH}_4$, SiH_4/CH_4
TiC	$\text{TiCl}_4/\text{CH}_4$, $\text{SiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_6$
BN	BCl_3/NH_3 , BF_3/NH_3
B_4C	BCl_3/CH_4

Tableau I.4 Précurseurs des différentes matrices

Le CEA a mis au point une méthode de densification par caléfaction. Elle est décrite figure I.10 et baptisée film-boiling ou encore Kalamazoo [HOU81, DAV97]. C'est une variante de la TG-CVI. La préforme fibreuse enroulée autour d'un suscepteur en graphite est immergée dans un bain contenant un précurseur hydrocarboné (notamment cyclohexane). La densification est dès lors obtenue par craquage du précurseur sous l'effet de la température (supérieure à 1000°C) imposée par le suscepteur. Un condenseur est installé pour récupérer le précurseur qui s'évapore.

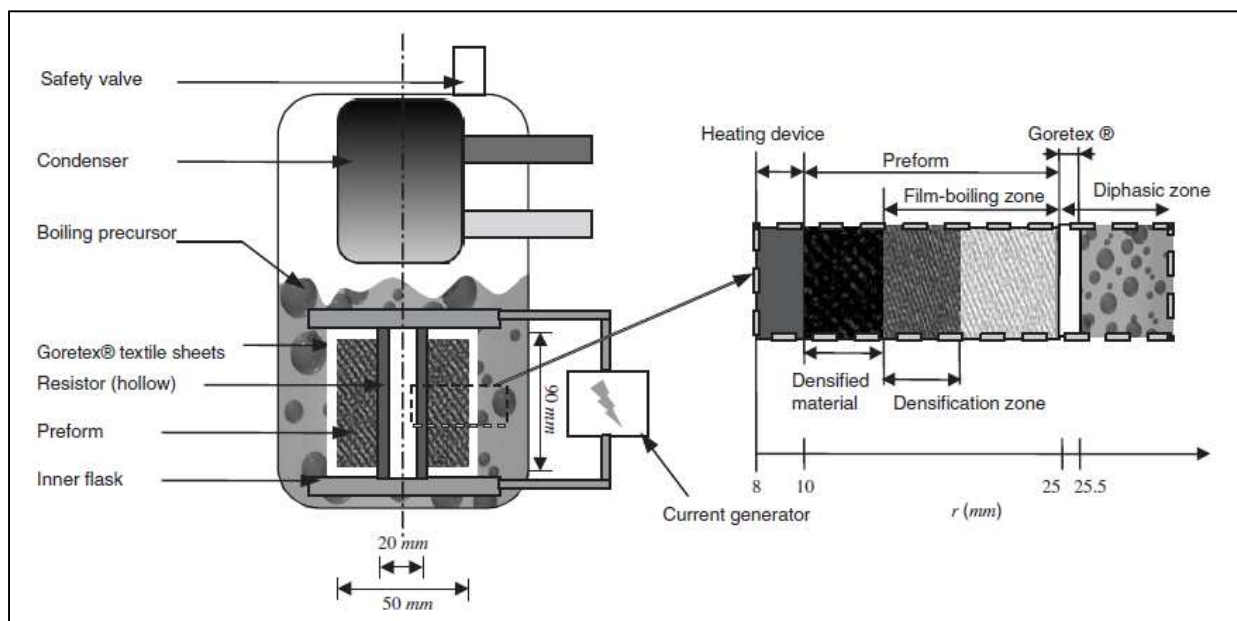


Figure I.10 Procédé Kalamazoo [VIG06]

1.2.3. Enjeux du procédé I-CVI et objectifs de la thèse

La synthèse par I-CVI comprend plusieurs étapes de transport et de réactions chimiques, illustrées par la figure I.11.

- Transport par convection forcée du mélange précurseur vers la zone chaude où se trouve la préforme
- Elévation de la température du mélange entraînant la décomposition du gaz précurseur puis des réactions homogènes i) entre les différents composés intermédiaires, ii) entre les composés intermédiaires et le précurseur

- Transport diffusif et convectif de ces espèces dans la porosité de la préforme (gaz éventuellement raréfié)
- Formation de matrice par réactions chimiques hétérogènes. Peuvent advenir i) adsorption des espèces réactives, ii) réaction entre espèces adsorbées, ou entre celles-ci et les espèces en phase gazeuse, iii) désorption des produits de réactions
- Transport par diffusion vers l'extérieur de la porosité des espèces produites
- Transport par diffusion et convection forcée vers la sortie du réacteur des sous produits.

Le réacteur peut être à parois froides (seule la préforme est portée à température) ou chaudes. La première configuration limite réactions homogènes et dépôts sur les parois du four, mais l'apparition de forts gradients de température et de concentrations d'espèces rendent difficile le contrôle de la composition du mélange près de la préforme. La seconde technique, plus répandue, englobe la préforme et la zone gazeuse avoisinante dans une zone quasi isotherme mais génère du dépôt sur les parois internes, augmentant la consommation de réactifs.

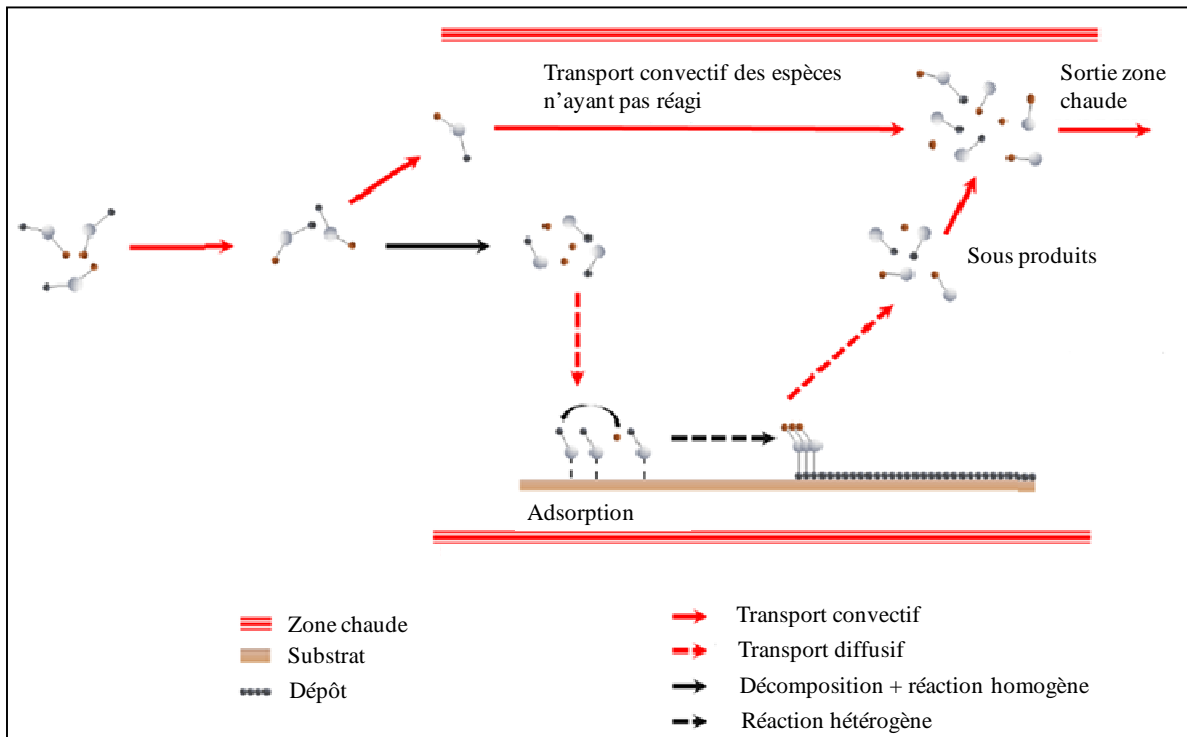


Figure I.11 Phénomènes physico-chimiques intervenant lors du procédé Chemical Vapor Infiltration

La principale difficulté en I-CVI est d'assurer une densification homogène en favorisant le transport et la réaction au cœur du renfort fibreux sans obstruer prématurément les porosités de surface. L'élaboration doit être effectuée à une température qui soit relativement élevée pour favoriser la réaction hétérogène mais aussi suffisamment faible pour permettre aux mécanismes de diffusion d'assurer une répartition homogène des molécules de gaz et donc un dépôt uniforme. L'élaboration se fait également à basse pression afin d'augmenter la vitesse de diffusion mais suffisamment importante pour prévenir une baisse trop élevée de la vitesse de dépôt. Nous décrivons alors un système en régime chimique : les processus réactionnels

sont plus lents que les processus de transfert, favorisant ainsi une répartition homogène du précurseur dans la préforme. Le choix d'un tel régime opératoire induit inévitablement des temps et coûts d'élaboration importants (plusieurs centaines d'heures), inconvénient majeur de l'I-CVI.

Dès lors, une optimisation du procédé devient nécessaire pour garantir une durée d'infiltration la plus réduite possible fournissant une pièce finale correctement densifiée. Une mise au point expérimentale serait longue et onéreuse, mobilisant fours de production et employés. L'orientation vers l'utilisation d'une solution numérique de prévision de l'infiltration d'une préforme devient alors préférable car plus économique et mobilisant moins de ressources. Cet objectif motive les travaux entrepris au cours de cette thèse. La suite du chapitre d'introduction est dédiée à la synthèse des études connues sur la modélisation du procédé I-CVI. Elle recense les études cinétiques de décomposition du précurseur mais aussi les recherches sur l'évolution des propriétés de la préforme durant la densification. La dernière partie est consacrée au plan de thèse qui établit le lien entre les différents chapitres de ce manuscrit.

2. La modélisation du procédé I-CVI

Les principaux travaux présentés dans cette section sont synthétisés dans le tableau I.6.

2.1. Approches multi-échelles du procédé CVI (transport & dépôt)

Appréhender la Chemical Vapor Infiltration revient d'abord à comprendre la compétition entre réaction chimique hétérogène et transport diffusif. Thiele [THI39] aborde ce thème lors d'une étude sur la catalyse hétérogène dans un pore cylindrique de diamètre constant. Les recherches de Petersen [PET57] sur la gazéification du graphite par ajout de CO₂ aboutissent sur un modèle intégrant diffusion et réaction de premier ordre. Celui-ci a validé, pour un pore longitudinal, l'hypothèse de quasi-stationnarité : la vitesse d'évolution de la géométrie du milieu poreux est négligeable devant celles du transfert des masses et les réactions chimiques.

Les études qui suivirent devinrent d'autant plus pointues que la technologie informatique apparut et se perfectionna. La suite de cette sous-section individualise et détaille les recherches antérieures sur trois domaines amenant à une meilleure compréhension des phénomènes intervenant en cours de CVI.

Les premiers travaux sont basés sur des calculs analytiques. Les travaux de Tai et Chou ont porté sur l'effet de la température sur la densification d'un pore modèle par de l'alumine et du carbure de titane [TAI88, TAI89]. Ils en ont déduit que l'augmentation de la température nuisait à l'homogénéité du dépôt en accélérant la cinétique des gaz, bouchant ainsi prématurément le pore. Fitzer et ses collaborateurs ont repris l'étude sur cette géométrie de pore afin prévoir les épaisseurs de SiC [FIT92]. Les résultats obtenus via ces calculs itératifs corroboraient des données expérimentales.

Le développement des moyens informatiques a favorisé l'émergence de modèles analytiques. Fédou a traité le problème de densification d'un pore en incorporant le modèle cinétique de Shoch et ses collaborateurs [SHO91]. Il a pu constater que la diminution de la longueur d'un pore amenait sur une meilleure homogénéité de dépôt [FED92]. Le dépôt de TiB_2 est traité par Grujicic qui soulève l'importance de l'intégration de la diffusion de Knudsen dans l'élaboration d'un modèle pour la CVI [GRU94]. Ces premières recherches se limitaient à l'échelle du pore. Des travaux basés sur un ensemble de fibres avec un réseau de porosité plus complexe sont apparus. Plusieurs modélisations physico-chimiques ont ainsi été développées pour l'étude du dépôt de SiC par le précurseur MTS. Les simulations sont réalisées dans un arrangement aléatoire 3D de fibres [MEL90, SOT91], un réseau node-bond [STA95] ou encore un substrat avec une distribution aléatoire de diamètres de pores [LU93]. Dans tous les cas, les résultats fournis par les solutions numériques sont cohérents avec les observations expérimentales.

Jin et ses collaborateurs ont développé un modèle de dépôt 2D [JIN00, JIN02] étendu par la suite à la troisième dimension [JIN03]. L'évolution morphologique s'accomplit à partir d'une méthode de propagation de la surface vue comme un front de densification [JIN99]. Le solveur numérique procède par différences finies et discrétise l'équation d'Hamilton-Jacobi régissant le déplacement de l'interface fluide/solide. Une routine de détection de la porosité fermée est régulièrement sollicitée, garantissant une avancée de ce front uniquement dans les régions accessibles au gaz. La validation de l'algorithme a été entreprise en considérant un arrangement de sphères de diamètres identiques, illustré figure I.12. Les durées de dépôt avant d'atteindre la percolation sont convenablement prévues dans tous les cas de figure. Cette solution numérique présente un intérêt pour la description post densification d'un réseau poreux ; mais elle se limite à une géométrie idéale de matériau et surtout à des conditions de dépôt optimales. En effet, ce modèle est structuré autour de l'hypothèse d'une densification en régime limité par la chimie. Les vitesses de dépôt dans les zones accessibles au précurseur ainsi que les coefficients de diffusion sont considérées identiques et constantes.

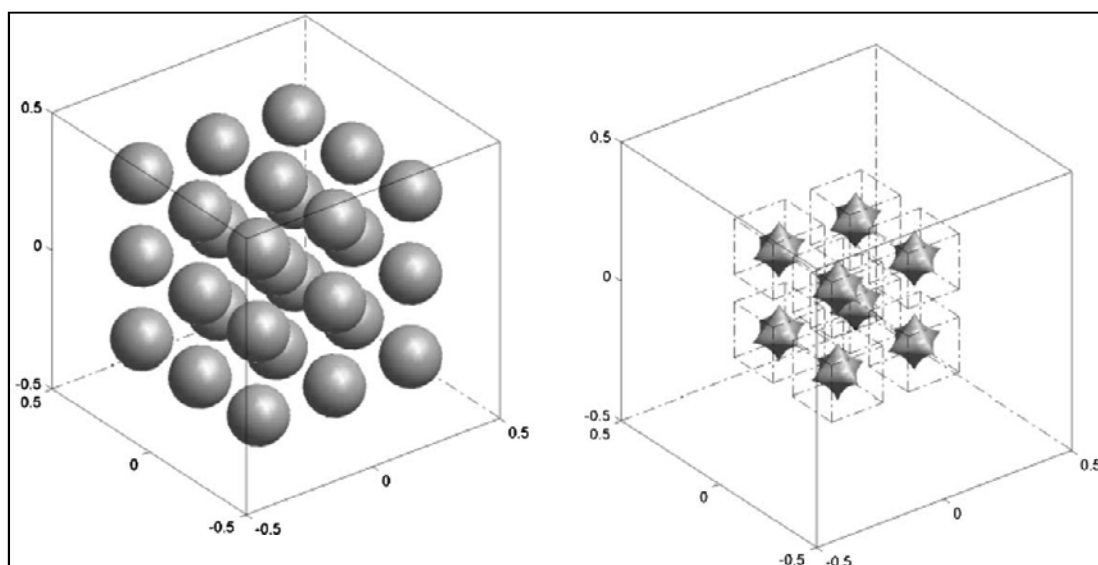


Figure I.12 Réseau de porosité initial puis de porosité fermé après simulation de la densification [JIN03]

Certaines études sont consacrées à l'influence de phénomènes spécifiques sur la morphologie finale d'une préforme présentant un réseau de porosité relativement simple. Ainsi, Zhang et Hüttinger ont utilisé un modèle de transport gazeux et un schéma cinétique issus de travaux CVD pour des simulations d'infiltration dans un capillaire [ZHA01, ZHA02]. Le rôle du temps de séjour des gaz précurseurs et du diamètre de ces capillaires sur l'apparition de gradients de densification a ainsi été mis en évidence. Les travaux de Kulik et ses collaborateurs se distinguent par l'intégration du transport par convection dans leur modèle de I-CVI unidimensionnel [KUL04]. Son impact sur la formation de porosité résiduelle et les temps d'infiltration a ainsi pu être quantifié à partir de calculs par volumes finis sur une préforme avec deux pores parallèles. Plus récemment, Hua et ses collaborateurs ont développé un modèle physico-chimique pour le dépôt de matrice SiC [HUA09]. L'étude à partir de celui-ci des effets du diamètre des fibres et des fils sur la densification (temps d'infiltration, densité finale du matériau) a pu être accomplie.

Le modèle pour le dépôt de pyrocarbone à partir de méthane élaboré par Langhoff et Schnack combine un schéma cinétique réduit et un solveur par différences finies [LAN08]. L'interface mobile fluide/solide est suivie à partir du calcul des épaisseurs locales de dépôt. Ces quantités sont directement évaluées à partir des valeurs locales de la concentration de gaz, des coefficients de diffusion, de la courbure. Le mécanisme cinétique s'inspire de celui réalisé par Becker et Hüttinger pour des applications CVD [BEC98]. Il intègre les réactions homogènes décomposant le méthane ainsi que les réactions hétérogènes de surface. Ce modèle a été validé à partir de simulations dans un pore cylindrique. Les épaisseurs de dépôt simulés sur un substrat plan avec des tranchées corroborent avec celles relevés lors d'une véritable infiltration de cette même préforme par Hu et Hüttinger [HU01]. Les écarts d'épaisseurs de dépôt sont maximum en fond de porosité ce qui prouve que le modèle est sensible aux discontinuités géométriques intervenant dans ce cas de figure. A la connaissance de l'auteur, des simulations d'infiltrations avec ce même modèle sur des préformes plus complexes n'ont pas encore été publiées.

Des études ont été consacrées aux dimensions du réacteur ou à l'évolution de phénomènes qui peuvent intervenir entre la zone d'admission des gaz et la préforme (variation du débit, concentration aux parois...). Reuge et Vignoles ont mené une étude 2D de l'évolution de ces paramètres dans un réacteur contenant un arrangement de fibres qui se recouvrent [REU05]. L'ensemble du procédé est décomposé en deux milieux : un libre et un poreux. Le transport dans le milieu libre est régi par les lois d'équilibre dynamique, de masse, des espèces et de chaleur. Le transport dans le milieu poreux satisfait aux équations classiques de diffusion et réaction ; les flux étant évalués via le Dusty Gas Model [MAS83]. Après couplage des deux milieux [MCA93], le flux réactif local, qui mène à l'évolution de la porosité locale, est déterminé à partir de la loi de conservation des flux à l'interface. Les simulations par volumes finis ont mis en lumière l'influence du débit et du diamètre de réacteur sur le temps d'infiltration totale ou encore sur l'état final de la préforme.

Des conclusions similaires sont extraites des travaux de Wei et de ses collaborateurs. Leur solveur éléments finis traduit numériquement les mêmes équations de conservation des

grandeurs dans le milieu libre [WEI06]. Le modèle est aussi 2D et a permis de quantifier l'impact sur des capillaires longitudinaux des réactions avec le réacteur [WEI07] puis la variation de son diamètre [WEI08]. Ces études permettent de mieux comprendre l'évolution de grandeurs manipulées par l'opérateur et dont les conséquences sur le procédé étaient ignorées. Néanmoins les solutions numériques n'intègrent pas les réactions homogènes de décomposition du précurseur, biaisant les conclusions retenues.

Un outil de simulation du procédé CVI sur un four industriel a été développé par Ibrahim et Paolucci. Du point de vue cinétique, il incorpore des mécanismes de la décomposition du méthane et des réactions hétérogènes, en tenant compte dans ce dernier cas de l'effet inhibiteur de l'hydrogène. L'écoulement du gaz est modélisé à partir de l'équation de Navier Stokes pour les valeurs faibles du nombre de Mach. Des études sur plusieurs types de préformes peuvent être effectués en modifiant la loi régissant l'évolution de la surface volumique [IBR11]. Ces modèles ont été implantés dans un solveur commercial [IBR10], puis des simulations ont été effectuées sur un four contenant un chargement de préformes de frein, illustré figure I.13. Les résultats obtenus, notamment la présence de gradients de densification entre des freins en des positions différentes dans le chargement, attestent que cet outil permet d'optimiser le procédé CVI pour un paramétrage donné. Un axe d'amélioration de cet outil est la simulation du transport des gaz qui ne soit pas régi par des lois issues de l'étude de milieux idéaux.

Une méthodologie multi-échelle a été entreprise sur des tissus idéaux représentant des renforts SiC dans des composites 2D. Un algorithme de marche aléatoire est utilisé pour obtenir des lois d'évolution de la diffusion dans différents régime. Une simulation de la densification est ensuite effectuée à l'aide de ces lois [VIG00]. Une approche différente a été réalisée plus tard par Vignoles et ses collaborateurs. Des lois macroscopiques sont issues d'une homogénéisation des équations de Maxwell Boltzmann [CHA03a,b]. Elles ont été trouvées cohérentes avec le formalisme Dusty Gas Model [VIG08a]. Des simulations numériques avec ce modèle ont ensuite été effectuées au moyen d'un solveur volumes finis, d'abord dans le cas d'un pore longitudinal, puis sur des représentations 3D de milieux poreux plus complexes [VIG08b].

Le recours à des moyens d'acquisition non destructifs tridimensionnels (tomographie par exemple) ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude de textures complexes. Leur utilisation comme support pour les calculs numériques est déjà assez répandue dans la communauté scientifique [SPA94, PAR01, TAN06, ROU08] mais pas pour la CVI des composites à matrice céramique. A la connaissance de l'auteur, le seul schéma numérique s'appuyant sur la tomographie de préformes est issu des travaux de Vignoles puis Mulat [VIG00, MUL08].

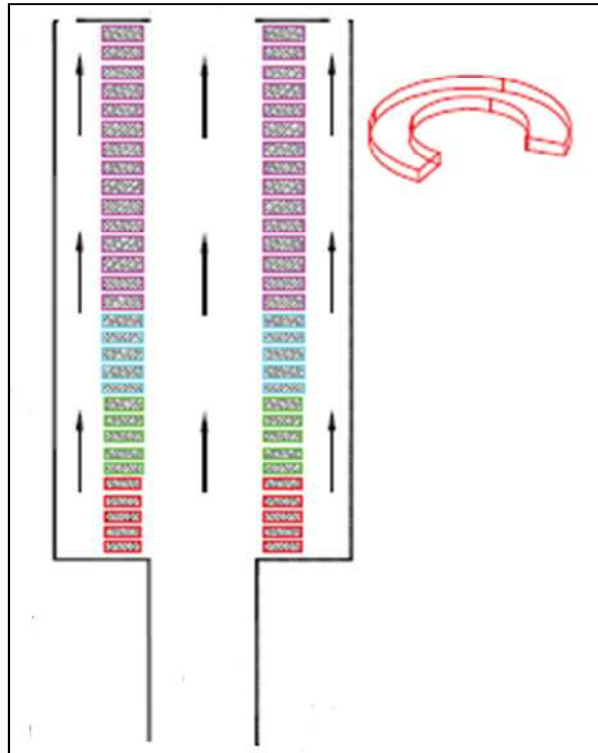


Figure I.13 Schéma du réacteur avec son chargement et détail d'un élément [IBR10b]

2.2. Mécanismes cinétiques

L'importance de la notion de maturation du précurseur est soulevée par Middleman et ses collaborateurs [MID89]. Il démontre que le gaz doit avoir subi un certain temps de passage avant de se transformer en une espèce suffisamment réactive menant au dépôt. Ce principe a été exploité afin de recenser et retracer le schéma cinétique, dont la figure I.14 est un exemple, des réactions homogènes et hétérogènes issues de la décomposition du gaz source. Dekker et ses collaborateurs identifient ainsi le processus réactionnel des systèmes chimiques TiN, TiB₂ et TiC. Les résultats des simulations, incluant éventuellement des étapes intermédiaires d'adsorption, ont été comparés avec succès aux données expérimentales [DEK96].

2.2.1. Formation du pyrocarbone

La reproduction numérique de la décomposition du propane par Descamps rend compte de l'influence du temps de séjour et de la température sur la concentration des espèces principales [DES99, DES01]. Les conclusions sont identiques aux observations expérimentales de Féron [FER98] et Lavenac [LAV00]. Ce même schéma a permis par analogie de prédire la pyrolyse du méthane en condition CVD [MOU04a]. Par ailleurs, un enchaînement réactionnel réduit base propylène [BIR02] a été implanté dans un solveur type éléments finis par Li et ses collaborateurs pour l'analyse de la formation de pyrocarbone. Les profils de densifications prédictifs issus des simulations sont en accord avec les résultats expérimentaux [LI05]. Des travaux similaires, initiés par Li, incorporant un modèle cinétique CVD plus détaillé et traitant d'autres précurseurs ont également été publiés [LI07, LI08].

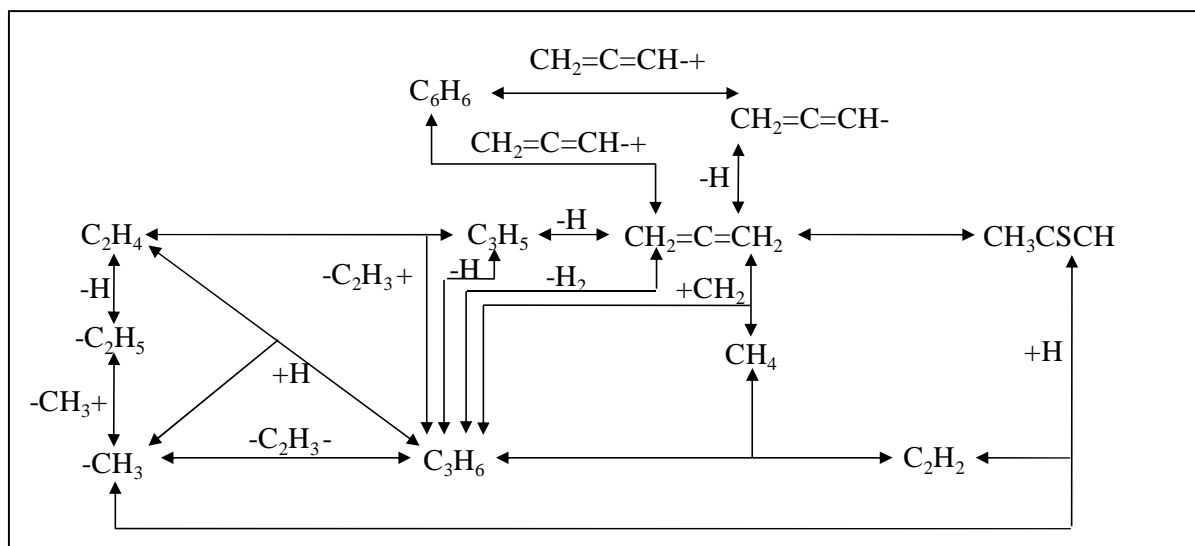


Figure I.14 Schéma cinétique de la pyrolyse du propylène [LI05]

Citons aussi le modèle de Norinaga et Deutschmann dédié au dépôt de pyrocarbone à partir d'hydrocarbures (éthylène, acétylène et propylène). Il rassemble des résultats de la littérature et comporte 227 espèces et plus de 800 réactions [NOR07]. Plus récemment, Lacroix et ses collaborateurs ont établi un schéma cinétique de réactions de surface afférent à la pyrolyse du propane [LAC10]. Combiné à un modèle phase gazeuse [ZIE05a, b], ces résultats imputent la formation de pyrocarbone laminaire lisse aux mêmes espèces que constatent Langlais et ses collaborateurs mais par voie expérimentale [VIG04].

2.2.2. Le dépôt de SiC

L'influence considérable du schéma cinétique adopté sur la prévision de dépôt du SiC à partir de MTS a pu être quantifiée par Chang et ses collaborateurs. [CHA97]. Ces modèles réactionnels détaillés sont construits à partir de :

- travaux sur la formation d'espèces à partir d'hydrocarbures ([HID96, MAR96, RIC02])
- bases de données (NIST, [TSA92, BAU92])
- des outils de calculs cinétiques, thermodynamiques et thermochimiques ([CHA85, BAR93, BAR95]).

Plusieurs études ont permis de mettre en évidence les réactions prépondérantes pour la dissociation du MTS [ALL93, OST94]. La majorité des modèles développés sont issus d'études CVD. Tsai et ses collaborateurs ont notamment développé un modèle cinétique à partir de résultats antérieurs et de données expérimentales de leur propre réacteur. Il intègre à la fois mécanismes homogènes et hétérogènes [TSA94]. Une étude complète sur les aspects thermodynamiques et cinétiques du dépôt de SiC a été menée par Pappasoulotis et Sotirchos. Leur modèle comporte plus de 20 réactions, toutes homogènes, mais n'a pas été confronté à des résultats expérimentaux [PAP94]. Loumagne et ses collaborateurs ont développé un schéma cinétique en intégrant des réactions de surface de type Langmuir-Hinshelwood [LOU95a,b]. Plus récemment, des mécanismes réactionnels complexes du SiC ont été

développé par Mousavipour et ses collaborateurs [MOU04b], ou encore Ge et ses collaborateurs [GE07].

2.2.3. Les systèmes chimiques à base de bore

Aucun schéma cinétique complet associé au dépôt de carbure de bore n'a été identifié. Des mécanismes réactionnels à partir de BCl_3 existent, notamment les modèles d'Harris et ses collaborateurs [HAR98] ou de Zhang et ses collaborateurs [ZHA03]. Néanmoins celui-ci présente un désaccord relativement conséquent entre la constante cinétique théorique et expérimentale. Une meilleure connaissance de ce système demeure nécessaire, des hypothèses nouvelles sont traitées par voie numérique [QI06, REI10].

2.3. Lois d'évolution des paramètres structuraux de la préforme

L'élaboration de modèles pertinents nécessite une meilleure compréhension de l'évolution et de l'interaction entre fraction volumique de fluide (ou porosité), surface volumique et tenseur de tortuosité au sein d'une préforme. Des lois d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité ont été identifiées par Rikvold et Stell pour une distribution aléatoire de cylindres avec recouvrement partiel [RIK85a, b]. Une étude analogue a été menée par Currier mais pour des arrangements fibreux d'orientation et de longueur variable [CUR90]. Melkote et Jensen ont également considéré une distribution aléatoire de fibres mais y ont étudié l'évolution des tortuosités [MEL92]. Ces travaux sont réalisés à partir d'un algorithme de marche aléatoire tout comme ceux de Tassopoulos et Rosner. Des coefficients de diffusion effectifs sont calculés dans un réseau de billes censé reproduire différentes conditions de dépôt [TAS92].

Les travaux sur le transport diffusif de Sotirchos et ses collaborateurs sont une référence. Cette équipe utilise également une méthode Monte-Carlo marche aléatoire. La figure I.15 est un résultat typique d'évolution de la surface volumique dans un arrangement de fibre parfait. Cette quantité augmente pour atteindre un maximum juste avant que la coalescence ne soit atteinte. Le recouvrement progressif du dépôt autour des fibres se traduit par une baisse graduelle de la surface volumique. Ces mêmes auteurs ont déterminé des lois d'évolution de la surface volumique et des tortuosités (dans tous les régimes de diffusion) en fonction de la porosité dans des arrangements fibreux divers [BUR88, SOT90, TOM91, TOM93, OFO96a] ainsi que dans des capillaires [BUR89, TRA96]. Ils sont également à l'origine d'une description multi-composante de la diffusion à partir du Dusty Gas Model. La présence d'un contre flux des sous produits gazeux limitant l'approvisionnement en réactif a ainsi été mis en évidence [OFO96b].

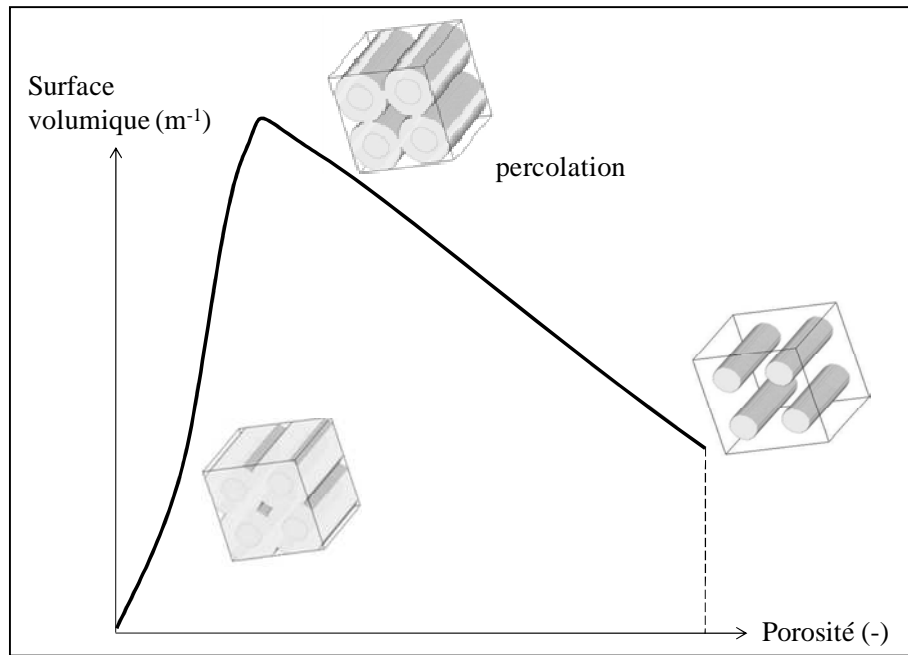


Figure I.15 Evolution schématique de la surface volumique en fonction de la porosité dans le cas d'un arrangement de cylindres

Toutes ces études s'appliquant à des préformes dont la géométrie est idéale, diffèrent donc des tissages réels. Les matériaux composites à matrice céramique sont constitués de plusieurs fils eux-mêmes issus d'un arrangement de fibres torsadées. Ils présentent donc une structure dite bi-modale car différente en intra-fil ou à l'échelle macroscopique. Ainsi, Kinney et ses collaborateurs ont utilisé des tomographies de SiC/SiC pour étudier l'évolution macroscopique de la surface volumique [KIN93]. Vignoles a également développé un code de Monte-Carlo marches aléatoires pour le calcul de tenseurs de diffusions dans des représentations de torons tissés imperméables [VIG95], textures utilisées dans l'industrie. Par la suite, ce solveur numérique a été étoffé pour l'élaboration de lois d'évolution de propriétés géométriques et de diffusion multi-échelles à partir de tomographies de composites carbone/carbone [COI05, COI07].

2.4. Notion d'infiltrabilité d'une préforme

L'infiltrabilité est définie comme la propension d'un milieu à se laisser pénétrer par une ou plusieurs phases. Les travaux du chimiste Thiele sur ce phénomène ont abouti à un nombre éponyme, noté ici Φ . Il fait intervenir la surface volumique σ_v , la dimension caractéristique de la préforme L , la constante de réaction hétérogène k et le coefficient de diffusion D .

$$\Phi = L \sqrt{\frac{\sigma_v \cdot k}{D}} \quad (\text{I.1})$$

Un indicateur similaire, adimensionnel, a été développé par Damköhler, également au terme de recherches sur la catalyse hétérogène. Ce nombre Da peut être couplé au module de Thiele :

$$Da = \frac{k.L}{D} \Leftrightarrow Da = \frac{\Phi}{\sigma_v^2} \quad (\text{I.2})$$

La longueur caractéristique peut être assimilée au diamètre moyen des pores d_p . Le diamètre hydraulique est considéré durant cette étude. Sa détermination est liée à la surface volumique mais aussi à la fraction volumique de fluide, ou porosité ε [SAT96].

$$d_p = \frac{4.\varepsilon}{\sigma_v} \Rightarrow \Phi(\varepsilon) = L \cdot \sqrt{\frac{4.\varepsilon.k}{D.d_p(\varepsilon)}} \quad (\text{I.3})$$

Le module de Thiele quantifie le rapport entre la vitesse de dépôt due aux réactions hétérogènes et le transport diffusif des espèces gazeuses. Une valeur de ce critère supérieure à l'unité implique une configuration du procédé où les transferts des gaz sont relativement longs. Les cinétiques chimiques étant prépondérantes, les réactions interviennent avant que la répartition du précurseur dans la préforme soit homogène. Des gradients de densification sont générés : les dépôts se produisent essentiellement en surface de préforme, son cœur encore non atteint par les espèces demeure poreux. L'acheminement des gaz étant plus difficile au fur et à mesure que la densification progresse, il est logique de prédire une augmentation de ce nombre pendant l'infiltration. Une valeur du module de Thiele inférieure à l'unité indique une élaboration pendant laquelle les processus réactionnels sont ralentis, permettant aux gaz de pénétrer l'intégralité de la préforme. Les dépôts en fin de densification sont alors plus uniformes et la durée de vie du matériau fini n'en sera qu'améliorée.

Une telle configuration peut être atteinte à partir du choix des paramètres opératoires du procédé. Une baisse de la température inhibe la réaction chimique tandis qu'une élévation de la pression augmente la diffusion des gaz. En plus de sa compatibilité avec le précurseur, la géométrie de la préforme influe également, mais de manière plus subtile, sur le module de Thiele. Par exemple une surface volumique de préforme faible induit une faible réactivité des gaz mais aussi un diamètre de pores et donc une longueur caractéristique plus grande. Cette grandeur influant aussi sur la diffusion des gaz, il est délicat de prévoir une préforme dont la géométrie favoriserait une valeur faible du module de Thiele durant toute une infiltration.

Plus récemment, Jones développe des équations de l'évolution de la concentration et du dépôt durant la CVI d'un pore cylindrique à partir d'un précurseur. Elles introduisent une nouvelle grandeur α caractérisant l'infiltration. Son expression en fonction du module de Thiele, du rayon des fibres r et du volume molaire V_m est :

$$\alpha^2 = \frac{\Phi^2}{V_m . r . \sqrt{\varepsilon}} \quad (\text{I.4})$$

Les conditions aux limites sont de type concentration fixe à l'entrée du pore. Au fond du pore, l'auteur considère que le flux est proportionnel à la concentration d'un facteur A . Ce coefficient s'exprime sous forme d'un développement limité en fonction de α [JON05].

$$A = \sum_{i=0}^n \alpha^{2(i+1)} A_i \quad (\text{I.5})$$

L'auteur démontre qu'un dépôt uniforme dans tout le pore est possible à partir d'une condition sur A [JON06]. Des simulations permettant de prévoir par simulation numérique pour un jeu de conditions opératoires quelles valeurs de α mènent à une densification complète du pore. Ce formalisme a été ensuite discrétisé via une méthode des différences finies et des simulations effectuées pour un paramétrage précis [JON07]. Les évolutions de concentration et de la porosité sont en accord qualitatif avec les prévisions théoriques.

La méthode rend compte de manière pertinente de la compétition entre la diffusion des gaz et leur réaction avec le solide. Elle permet de prévoir pour quels jeux de conditions opératoires le dépôt obtenu sera homogène. Néanmoins ce modèle n'intègre pas de cinétiques homogènes, ce qui explique que les profils de concentration prévus soient corrects pour une zone d'admission des gaz éloignée du pore (on peut dans ce cas supposer que la décomposition du précurseur est effective). Cette solution n'a pas été testée sur des milieux plus complexes et la condition (I.5) paraît trop simpliste dans des configurations différentes à celles d'un pore cylindrique.

3. Plan de thèse

La modélisation de la CVI implique une compréhension des mécanismes de transport réactif et d'évolution des propriétés géométriques au sein de la préforme densifiée. Les études antérieures ont mis en évidence la dualité structurelle que présente les composites C/C et SiC/SiC à l'échelle intra-fil (microscopique) ou matériau (macroscopique) ; et dont la solution numérique doit tenir compte. Les méthodes de changement d'échelle sont une réponse retenue : les grandeurs caractéristiques d'un milieu à une échelle sont directement des fonctions de l'évolution de ces mêmes grandeurs à l'échelle inférieure. Plusieurs méthodes existent :

- l'homogénéisation par développement asymptotique [SAN80, BEN83]
- la prise de moyenne volumique [WHI67, QUI93].
- la moyenne sur processus aléatoire [TRA95, COI03]
- la corrélation flux-force [BIG01, GOY05]

La majorité des travaux préalablement cités sont basés sur des représentations modèles de la préforme fibreuse. Le corollaire de cette remarque est l'obtention et l'exploitation de résultats associés à une préforme idéale, ne comportant pas les imperfections des textures réelles. Or, les techniques d'imagerie actuelles fournissent des représentations fidèles et détaillées d'échantillons. L'étude à partir de ces supports garantit donc des résultats plus représentatifs du véritable matériau. Une des représentations les plus réalistes est obtenue par l'acquisition

de tomographies, depuis un synchrotron ou une source de laboratoire. Cet outil est de plus en plus utilisé par la communauté scientifique mais aussi par les industriels de tous les secteurs d'activité (aéronautique, pharmaceutique, agroalimentaire...). Il est d'autant plus pertinent dans l'étude des CMC que les deux échelles considérées sont accessibles à cet outil (depuis une source synchrotron). Les outils numériques ont été développés de sorte à être compatible avec des tomographies ou autres représentations tridimensionnelles de la préforme étudiée.

La figure I.16 établit schématiquement la méthodologie retenue et le lien entre les différents chapitres de cette thèse. Le deuxième chapitre décrit d'abord les équations régissant les phénomènes intervenant en CVI aux deux échelles d'intérêt ainsi que leur couplage. L'implémentation numérique de ce modèle multi-échelle est détaillée. Finalement les différentes validations de l'outil sont présentées. Le troisième chapitre expose le protocole expérimental d'acquisition des matériaux étudiés au cours de cette thèse ainsi que leur description géométrique. Les quatrième et cinquième chapitres sont dédiés à l'application de la méthodologie multi-échelle sur deux composites différents. Le premier matériau est un composite C/C présentant une texture de type Novoltex®, tandis que le second est un composite de SiC/SiC comportant une matrice initiale obtenue par voie liquide. A la différence de la seconde, cette première étude s'inscrit dans un modèle global de modélisation à l'échelle d'un réacteur : le modèle d'infiltration multi-échelle est couplé à schéma numérique de décomposition du propane. Dans les deux cas, l'obtention des lois de changement d'échelle est présentée et les résultats numériques sont comparés avec des observations expérimentales sur une préforme identique.

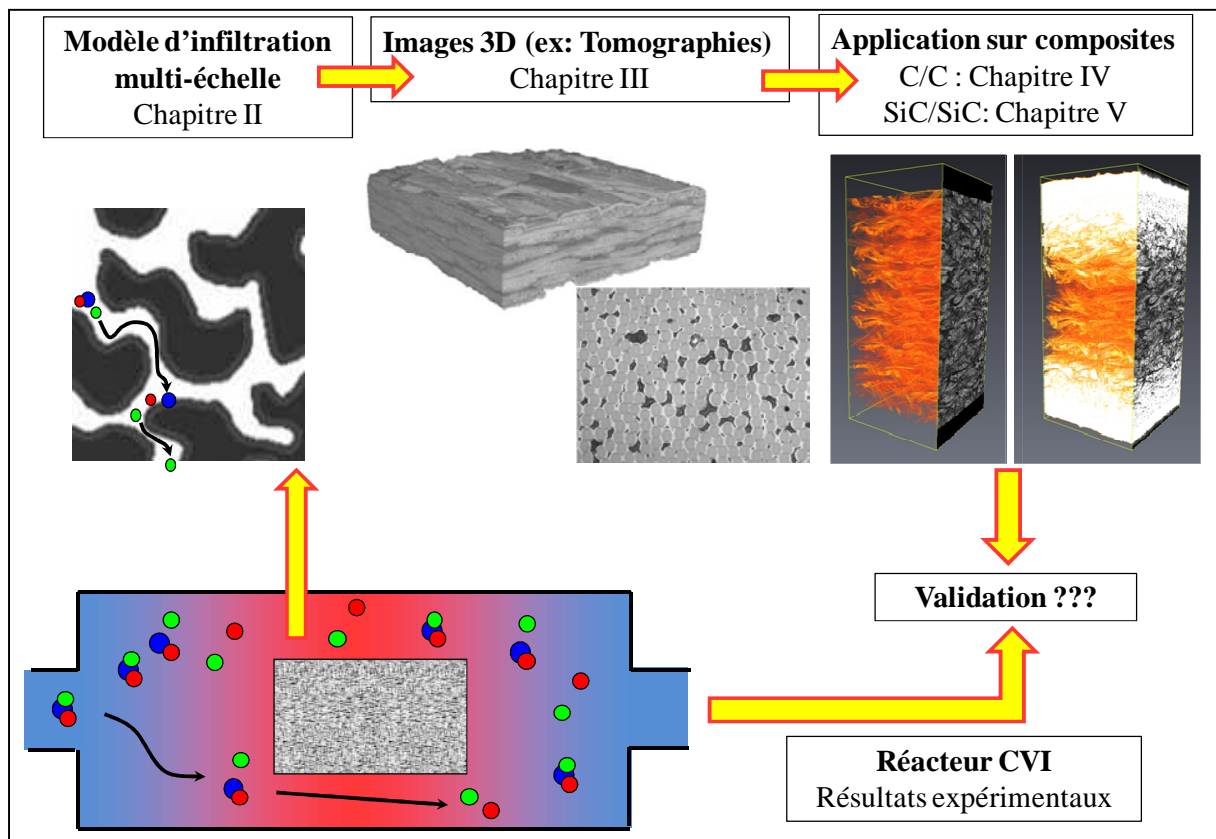


Figure I.16 Présentation de la méthodologie et du contenu des chapitres

Auteurs	Echelle d'étude	Méthode de résolution	Phénomènes étudiés	Représentation du milieu
Tai Chou	Echelle du pore	Méthode analytique	Effets de la température sur la densification d'un pore	Pore cylindrique
Melkote Jensen	Echelle du pore	Méthode Monte-Carlo de marche aléatoire	- Coefficients de diffusion de Knudsen et tortuosités - Suivi de la trajectoire d'une molécule	- Milieux 2D idéaux - Placement aléatoire de cylindres avec recouvrement pour une porosité choisie (FPC)
McAllister Wolf	Echelle macroscopique	Méthode volumes finis	Etude de l'influence du module de Thiele initial sur : - Profils de concentration - Profils de porosité	Milieux 2D idéaux
Sotirchos Tomadakis Ofori Burganos	Echelle du pore	Méthode Monte-Carlo de marche aléatoire	- Lois d'évolution de la surface volumique, porosité - Perméabilité - Coefficients de diffusion binaire et raréfié	- Milieux idéaux 1D/2D/3D - Milieux capillaires - Cylindres orientés aléatoirement - Milieu multi-phases conductrices
	Echelle macroscopique	- Modèle analytique - Dusty Gas Model	Coefficients de diffusion binaire et raréfié	
Jin Wang	Echelle du pore	- Approximation des différences finies sur la loi du front d'évolution - Déplacement des moindres carrés - Méthode numérique de détection des pores inaccessibles	- Evolution front de densification - Détection de la porosité fermée	Arrangement de sphères de diamètre identique
Deutschmann Zhang Li	Echelle macroscopique	- Approche analytique par éléments finis - Cinétiques de pyrolyse de précurseurs	- Mécanismes réactionnels - Evolution de la surface volumique - Evolution du dépôt de pyrocarbone	Milieux 2D idéaux

Wei Cheng Zhang Xu Pan Zeng	Echelle macroscopique	Solveur éléments finis incorporant modèle mathématique axisymétrique de transfert dynamique, d'énergie et des masses	Influence sur porosité et densité des : - Dimensions du réacteur - Réactions avec le réacteur	Milieu 2D idéaux
Jones	Echelle macroscopique	Approche analytique par approximation asymptotique	Etude de la compétition réaction et diffusion des gaz	Pore cylindrique
Vignoles Coindreau Ahmadi Bernard	Echelle du pore	Méthode Monte-Carlo de marche aléatoire	- Etude des propriétés de transport - Evolution de la surface volumique en fonction de la porosité	Tomographies rayons X
	Echelle macroscopique	Méthode éléments finis	- Etude des propriétés de transport - Evolution de la conductivité thermique - Evolution de la perméabilité	
Vignoles Reuge	Echelle macroscopique	- Modélisation par volumes finis - Couplage milieu libre et milieu poreux	Influence sur porosité et densité du : - Débit des gaz - Diamètre du réacteur	Arrangement de fibres idéales pouvant se recouvrir
Vignoles Mulat	Echelle du pore	Méthode Monte-Carlo de marche aléatoire	Identification de la porosité fermée	Tomographies rayons X
Ibrahim Paolucci	Echelle macroscopique	- Modélisation des équations de Navier Stokes - Cinétiques de pyrolyse du méthane	Influence sur la densité du chargement du four des paramètres opératoires	Préformes idéales de corrélation porosité-surface volumique variable

Tableau I.5 Différentes approches de la modélisation de la CVI dans la littérature

Symbole	Définition	Unité
A	Facteur de proportionnalité	m.s^{-1}
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre hydraulique de pore	m
k	Constante de réaction hétérogène	m.s^{-1}
L	Longueur caractéristique	m
r	Rayon des fibres	m
V_m	Volume molaire	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
α	Indicateur de compétition diffusion/réaction	mol.m^{-2}
ε	Fraction volumique de fluide ou porosité	-
Φ	Module de Thiele	-
σ_v	Surface volumique	m^{-1}

Tableau I. 6 Nomenclature des symboles utilisés

Chapitre II : Présentation des outils numériques

1. Hypothèses et bases du modèle	33
1.1. Echelle microscopique	33
1.2. Echelle macroscopique	37
2. Modèle numérique à l'échelle microscopique : DMC	37
2.1. Reproduction du transfert des gaz par marche aléatoire de Pearson	38
2.2. La surface et son évolution	40
2.3. Conditions aux limites	42
2.4. Algorithme de marche.....	44
2.5. Extraction des coefficients effectifs.....	44
2.6. Introduction des cinétiques non linéaires.....	46
3. Validation du modèle microscopique.....	46
3.1. Profils de concentration entre les plaques.....	47
3.2. Propriétés effectives.....	48
3.3. Validation des cinétiques non linéaires.....	49
4. Modèle numérique à l'échelle macroscopique : LIRWa.....	50
4.1. Prétraitement de l'image : calcul des orientations locales.....	50
4.2. Transport de gaz par marche aléatoire d'Itô-Taylor	51
4.3. Gestion de la réaction chimique et du dépôt matriciel.....	52
4.4. Algorithme de marche.....	54
5. Validation du modèle macroscopique	54
5.1. Calculs diffusifs	54
5.2. Champ de concentration initial	56
5.3. Vitesses de dépôt.....	56
6. Algorithmes pour les faibles vitesses de dépôts.....	57
6.1. Quelle utilisation.....	57
6.2. Programmes développés	58
7. Conclusion.....	60

Le recours à une méthode de changement d'échelle implique nécessairement une étude à deux niveaux de détail des composites C/C et SiC/SiC. C'est pour cette raison que le modèle d'infiltration développé est constitué de deux outils numériques distincts dédiés chacun à une échelle spécifique. Chaque programme requiert des représentations tridimensionnelles, en voxels codés sur 8-bits, de la préforme. Tous deux s'appuient sur des algorithmes de marche aléatoire [RUD04].

Cette solution permet de représenter de manière simple le transport de gaz dès lors que l'on dispose d'un générateur de nombres aléatoires [EVA80]. Elle est privilégiée aux solveurs éléments ou volumes finis car elle permet plus de souplesse dans le choix des conditions aux limites. Elle est également plus adaptée au calcul dans des milieux de complexité arbitraire : leur taille et leur morphologie n'influencent pas sur la taille de mémoire nécessaire mais seulement le temps de calcul.

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première présente la théorie sur laquelle le modèle numérique est basé : équations de transport, de réaction, d'évolution géométrique de la préforme, et ce pour chaque échelle. Chaque code est détaillé et la procédure de validation de son fonctionnement expliquée et illustrée. Un récapitulatif des symboles utilisés dans ce chapitre sont listés dans le tableau II.4.

1. Hypothèses et bases du modèle

Le modèle multi-échelle intègre deux niveaux d'études des phénomènes de transport réactif de masse et de croissance du solide. Le premier modèle, à l'échelle des fibres, est prévu pour un domaine de simulation détaillé où la phase fluide et la phase solide sont distinguées. Le volume considéré contenant un faible nombre de molécules, les lois doivent être établies en considérant le gaz comme un ensemble de particules. A la seconde échelle, macroscopique celle-ci, le milieu devient plus vaste et doit être appréhendé comme une multitude de phases avec des lois et des propriétés moyennées. L'expression de ces dernières intègre les paramètres géométriques et physiques de l'échelle inférieure.

1.1. Echelle microscopique

1.1.1. Cinétique des gaz

Les lois gouvernant le transport des gaz diffèrent selon le régime de diffusion constaté. Ce dernier est caractérisé par le nombre de Knudsen Kn qui est défini par le ratio entre le libre parcours moyen $\langle \lambda \rangle$ des molécules et le diamètre équivalent des pores d_p .

$$Kn = \frac{\langle \lambda \rangle}{d_p} \quad (\text{II.1})$$

Le libre parcours moyen correspond à la distance parcourue entre deux collisions intermoléculaires (ou binaires). Cette grandeur est calculée à partir d'une relation faisant intervenir la pression p , la température T , la constante des gaz parfaits R , le nombre d'Avogadro N_A et le diamètre de collision de la molécule σ_c :

$$\langle \lambda \rangle = \frac{RT}{N_A p \pi \sqrt{2} \sigma_c^2} \quad (\text{II.2})$$

Trois régimes sont dès lors définis : binaire ou continu ($Kn \ll 1$), mixte ($Kn \approx 1$) et raréfié ($Kn \gg 1$). Un faible nombre de Knudsen signifie que la diffusion des gaz est majoritairement imputable aux collisions intermoléculaires. Une valeur élevée de ce nombre signifie que le libre parcours moyen est supérieur à la dimension caractéristique du milieu poreux : le diamètre de pores. La diffusion résulte alors plutôt des collisions des molécules avec le solide. Le stade intermédiaire suggère la coexistence de ces deux régimes.

Le transport réactif des molécules en milieu raréfié ou mixte est décrit par l'équation cinétique de Maxwell Boltzmann. Si l'on considère des réactions homogènes dans le fluide, cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} f = \Omega(f, f) + S_{\text{hom}} \quad (\text{II.3})$$

Le terme f représente la fonction de distribution des positions et des vitesses des molécules. Il s'agit de la densité de probabilité d'avoir une molécule affectée d'un vecteur de vitesse \mathbf{v} au point de coordonnées (x, y, z) , matérialisé par le vecteur de position \mathbf{x} , à l'instant t . La quantité S_{hom} représente le terme source des réactions homogènes. L'intégrale de collision $\Omega(f, f)$ traduit les variations de f au cours du temps, aucune expression analytique exacte et générale n'en est connue. Le gaz est considéré homogène et au repos, sa vitesse \mathbf{v} suit alors une distribution $f(\mathbf{v})$ maxwellienne $M(v, T)$ et fonction de la masse m et de la constante de Boltzmann k_B :

$$f(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp \left(- \frac{m \cdot v^2}{2\pi k_B T} \right) \cdot d^3 \mathbf{v} = M(v, T) d^3 \mathbf{v} \quad (\text{II.4})$$

La vitesse quadratique moyenne d'agitation moléculaire s'exprime alors :

$$\langle v \rangle^2 = \int v^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot m} \quad (\text{II.5})$$

Le transport diffusif des molécules peut être explicité via la connaissance de la vitesse d'agitation moléculaire moyenne, le libre parcours moyen et du diamètre de pores. L'expression générale du coefficient de diffusion D_g est égale au libre parcours de la molécule

en régime binaire, au diamètre des pores en régime raréfié et à la moyenne harmonique de ces deux grandeurs en régime mixte.

$$D_g = \frac{1}{3} \langle v \rangle \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{d_p} \right)^{-1} \quad (\text{II.6})$$

1.1.2. Schéma chimique

Le flux molaire normal net incident du gaz \mathbf{J} peut être déduit à partir de la distribution de f proche des parois de vecteur normal \mathbf{n} :

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d^3 \mathbf{v} = -R_{het} \quad (\text{II.7})$$

Cette équation introduit la vitesse de réaction R_{het} qui est une fonction de la constante de réaction k , de la concentration c :

$$R_{het} = k.c \quad (\text{II.8})$$

À l'ordre 1, la constante de réaction est égale à la constante de réaction hétérogène du premier ordre k_{het} . Pour des cinétiques non linéaires, la concentration est élevée à la puissance α , ordre de la réaction :

$$k = -k_{het} . c^{\alpha-1} \quad (\text{II.9})$$

Dans le cas d'un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, cette première constante s'exprime notamment en fonction d'un coefficient A dont l'obtention est détaillée en Annexe A-1 :

$$k = - \left(\frac{k_{het}}{1 + A.c} \right) \quad (\text{II.10})$$

La concentration du gaz est définie à partir de l'intégration sur le volume de la fonction de distribution des molécules :

$$c = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} \quad (\text{II.11})$$

La condition aux limites à l'interface fluide/solide concernant les marcheurs n'ayant pas réagi avec la paroi découle des équations II.3 et II.4 :

$$f(\mathbf{v}) | \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} |_{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) > 0} = \frac{4}{\langle v \rangle} M(v) | \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} | \left(\int_{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) < 0} f(\mathbf{v}) | \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} | d^3 \mathbf{v} \right) (1 - P_c) \quad (\text{II.12})$$

Le terme entre parenthèses correspond à l'intégrale du flux incident à la paroi. C'est une loi de type Knudsen en cosinus, analogue à la loi de Lambert pour la réflexion diffuse de la lumière. Cette équation fait intervenir une probabilité de collage P_c , cette grandeur incorpore la possibilité qu'une molécule puisse ne pas réagir avec la paroi et en rebondisse. Son expression pour des cinétiques linéaires fait intervenir la vitesse et la constante de réaction hétérogène du premier ordre :

$$P_c = \frac{k_{het}}{\frac{\langle v \rangle}{4} + \frac{k_{het}}{2}} \quad (\text{II.13})$$

L'obtention, pour des cinétiques linéaires puis non linéaires, de l'équation II.13 à partir de la formulation théorique du rapport entre flux incident et émergent est explicitée en Annexe A-2. Le résultat est similaire à celui obtenu par Motz et Wise mais à partir d'arguments différents [MOT60].

1.1.3. Dépôt de solide

La vitesse de dépôt est régie par une équation de propagation de Hamilton-Jacobi où l'épaisseur de solide formée h est mesurée au cours du temps [DUF05]. Elle tient compte du volume molaire du solide Ω_s du ratio stœchiométrique entre le solide et le gaz R_s . Le terme en racine carrée tient compte de l'orientation locale de la surface par rapport à la surface moyenne.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = R_s \cdot \Omega_s \cdot R_{het} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)^2} \quad (\text{II.14})$$

Le ratio stœchiométrique et l'orientation du dépôt sont unitaires dans cette application. Dès lors l'équation (II.14) se simplifie :

$$\frac{dh}{dt} = \Omega_s \cdot R_{het} \quad (\text{II.15})$$

Dans le cas de cinétiques de premier ordre, cette relation fait apparaître un ratio de condensation $\Omega_s \cdot c$ dont la valeur est très faible. Ceci signifie que l'échelle de temps relatif à la densification est significativement plus importante que l'échelle de temps associée au transport et de réaction des gaz. Un découplage de ces deux échelles de durée est dès lors possible.

$$\frac{dh}{dt} = \Omega_s \cdot k_{het} \cdot c \quad (\text{II.16})$$

1.2. Echelle macroscopique

L'équation de transport et de réaction incorpore des termes effectifs et s'écrit à cette échelle :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div} \cdot \left(-\underline{\underline{D}}_i^{\text{eff}} \cdot \underline{\nabla} C_i \right) = -k_i^{\text{eff}} C_i + \varepsilon R_i^{\text{hom}} \quad (\text{II.17})$$

Les effets de la diffusion multi-composants sont négligés et l'on ne se concentre que sur un seul précurseur : les indices ne deviennent plus nécessaires. Dans la démarche multi-échelle adoptée, les termes $\underline{\underline{D}}^{\text{eff}}$ et k^{eff} résultent de la procédure d'homogénéisation effectuée à l'échelle microscopique. Le transport des gaz n'intervenant que dans la phase fluide, les termes afférents doivent être pondérés par la porosité mais aussi par la barrière à la diffusion que génère, sous forme de tortuosité $\underline{\eta}^{\text{eff}}$, le milieu poreux. Cette tortuosité est supérieure ou égale à l'unité en régime binaire mais peut être inférieure à 1 en régime raréfié [TOM91].

$$\underline{\underline{D}}^{\text{eff}} = \varepsilon \cdot D_g \cdot \left(\underline{\eta}^{\text{eff}} \right)^{-1} \quad (\text{II.18})$$

La constante de réaction hétérogène effective est aussi une fonction d'un paramètre géométrique : la surface volumique. Néanmoins, il convient également de tenir compte de l'appauvrissement (ou déplétion) de gaz en introduisant un coefficient \tilde{k} qui diminue la valeur de la grandeur effective.

$$k^{\text{eff}} = \sigma_v \cdot k_{\text{het}} \cdot \tilde{k} \leq \sigma_v \cdot k_{\text{het}} \quad (\text{II.19})$$

L'évolution de la géométrie du matériau est régie non plus par la variation de la hauteur de dépôt mais par celle de la porosité :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \Omega_s \cdot k^{\text{eff}} \cdot C \quad (\text{II.20})$$

2. Modèle numérique à l'échelle microscopique : DMC

Ce code est utilisé pour le calcul des propriétés géométriques, de transport et de réaction à l'intérieur d'un fil de composite. Les images 3D utilisées à cette échelle doivent être détaillées et présenter une distinction claire entre les phases solides (la préforme) et la phase fluide (la porosité). Pour cela, elles doivent être préalablement binarisées : les voxels fluides possèdent la valeur minimum du niveau de gris 0, et les voxels solides la valeur maximum du niveau de gris 255.

2.1. Reproduction du transfert des gaz par marche aléatoire de Pearson

Le schéma numérique utilisé s'inspire de celui de Burganos et Sotirchos [BUR88]. Les marcheurs aléatoires simulent le comportement des molécules de gaz. Leur évolution dans la préforme numérique est décrite par une succession de pas rectilignes et de réorientations. Chacun doit être associé à un vecteur de position et de vitesse. Ceci définit la technique de marche aléatoire de Pearson [PEA05].

2.1.1. Déplacement des marcheurs aléatoires

Les déplacements en ligne droite des marcheurs sont commandés par la valeur du libre parcours λ . En respect des lois d'un gaz proche de l'équilibre, la probabilité qu'une molécule de gaz atteigne une valeur de libre parcours donnée est régie par une distribution exponentielle décroissante. En conséquence, les probabilités d'affecter aux marcheurs une valeur de libre parcours élevée sont faibles. En effet, plus cette valeur est importante plus les possibilités d'entrer en contact avec la phase solide avant une collision binaire sont grandes. La distribution doit également intégrer les influences du régime de diffusion. C'est pour cela que la probabilité P qu'un marcheur atteigne une valeur de libre parcours donnée est une fonction du libre parcours moyen défini par l'équation II.2 :

$$dP(\lambda) = \frac{\lambda}{\langle \lambda \rangle} \exp\left(-\frac{\lambda}{\langle \lambda \rangle}\right) d\lambda \Rightarrow P(\lambda) = \exp\left(-\frac{\lambda}{\langle \lambda \rangle}\right) \quad (\text{II.21})$$

La valeur du libre parcours peut alors être extraite de l'équation (II.21). L'expression obtenue fait intervenir un tirage aléatoire U de densité uniforme sur l'intervalle $[0,1]$:

$$\lambda = -\langle \lambda \rangle \cdot \log U \quad (\text{II.22})$$

2.1.2. Réorientations des marcheurs aléatoires après collision

Une fois la collision binaire intervenue, le tirage aléatoire des nouvelles orientations est accompli à partir d'une loi de densité ρ de probabilité des vitesses isotrope P .

$$d^3P = \frac{f}{\rho} \cdot d^3v \quad (\text{II.23})$$

La distribution f n'est plus considérée maxwellienne mais par une distribution de Dirac. Cette simplification ne nécessite que deux tirages aléatoires (au lieu de 3) et sans altération sensible des résultats [BUR88]. En effet en se ramenant aux coordonnées sphériques, dont les angles θ et φ sont explicités figure II.1a, la fonction densité de probabilité P s'écrit :

$$d^3P = \frac{1}{4\pi \langle v \rangle^2} \cdot \delta(v - \langle v \rangle) v^2 dv \sin(\varphi) d\theta d\varphi \quad (\text{II.24})$$

De cette expression nous pouvons déduire :

$$d^3P = \frac{1}{2} \sin \varphi d\varphi \frac{d\theta}{2\pi} = \left[\frac{d(\cos \varphi)}{2} \right] \left[\frac{d\theta}{2\pi} \right] \quad (\text{II.25})$$

L'estimation de la nouvelle orientation consiste alors bien en un tirage aléatoire uniforme U des deux angles :

$$\begin{cases} P(\theta) = U \text{ avec } U \in [0, 2\pi] \\ P(\cos \varphi) = U \text{ avec } U \in [-1, 1] \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

Le même raisonnement est employé, avec les mêmes gains de temps de calcul, pour la réorientation de marcheurs percutant la phase solide et ce sans réaction. Les directions émergentes décrivent une loi spéculaire. La fonction densité de probabilité s'exprime, toujours dans un repère sphérique et avec les mêmes angles matérialisés figure II.2b :

$$d^3P = \frac{1}{\sqrt{k_B T / 2\pi m}} \cdot \frac{\langle v \rangle}{4\pi} \cdot \sin(\varphi) \cos(\varphi) d\theta d\varphi \quad (\text{II.27})$$

De cette expression nous pouvons déduire :

$$d^3P = 2 \cos \varphi \sin \varphi d\varphi \frac{d\theta}{2\pi} = \left[\frac{d(\sin^2 \varphi)}{1} \right] \left[\frac{d\theta}{2\pi} \right] \quad (\text{II.28})$$

L'estimation de la nouvelle orientation consiste à nouveau en un tirage aléatoire uniforme U des deux angles :

$$\begin{cases} P(\theta) = U \text{ avec } U \in [0, 2\pi] \\ P(\cos \varphi) = U \text{ avec } U \in [0, 1] \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

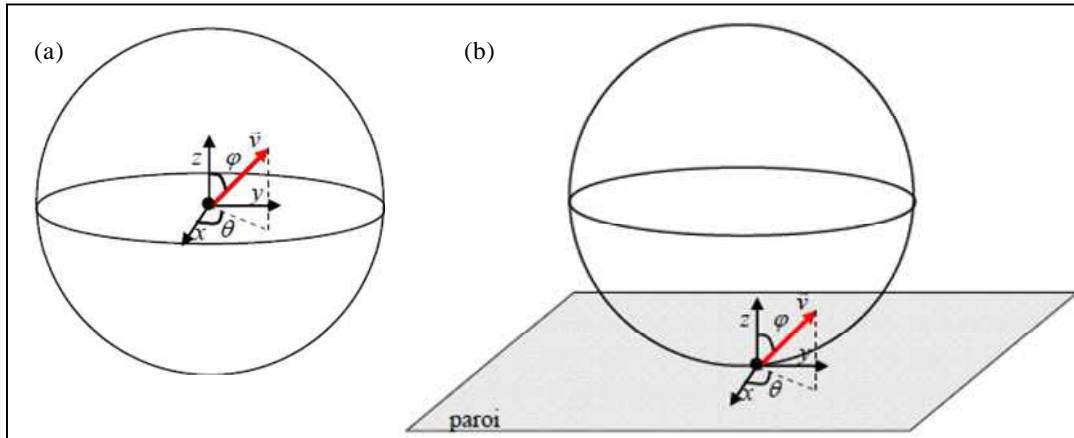


Figure II.1 Distribution de la vitesse du marcheur [MUL08].
 (a) : isotrope lors d'une collision binaire. (b) : spéculaire lors d'une collision à la paroi

2.2. La surface et son évolution

Les images utilisées sont codées sur 8 bits, en niveaux de gris $I(x,y,z)$ appartenant à l'intervalle $[0,255]$. L'interface fluide/solide est évaluée par une méthode Simplified Marching Cube [VIG95, VIG11a]. La configuration formée par chaque cube constituée de 8 nœuds (centre de voxels) voisins est étudiée. Les nœuds blancs ($I = 255$) sont solides tandis que les nœuds noirs ($I = 0$) sont fluides. L'algorithme détermine si les arêtes de ce cube coupent une isosurface définie par une valeur seuil. Les intersections apparaissent lorsque des nœuds possédant des valeurs inférieures et supérieures à ce seuil deviennent liés par une arête du cube. Les coordonnées des points d'intersection sont calculées par interpolation linéaire, et permettent d'identifier un ou plusieurs triangles. Leur disposition est ensuite comparée à une table recensant toutes les configurations possibles d'interface.

Le détail de ces configurations, données en figure II.2, est :

- Cas 0,1,2,3 et 4 : il n'y a pas d'intersection entre le cube et une isosurface
- Cas 5 : l'intersection est un triangle rectangle sur une des faces du cube
- Cas 6 et 7 : il n'y a pas d'intersection possible à construire
- Cas 8 : l'intersection est un plan sur une des faces du cube
- Cas 9 : un des nœuds ne correspond pas à une interface avec une isosurface. Les trois autres forment l'intersection reconstruite par un triangle équilatéral à l'intérieur du cube.
- Cas 10 et 13 : ils correspondent à deux nœuds sur chacune des faces du cube. Ils ne permettent pas la reconstruction avec ces triangles.
- Cas 11 : l'intersection est constituée par deux triangles à l'intérieur du cube.
- Cas 12 : pour cette configuration la construction la plus simple de l'intersection correspond au cas 8.
- Cas 14 : un nœud ne correspond pas à l'intersection du cube avec une isosurface différente de celle constituée par les autres nœuds. Un autre est, quant à lui, à l'intérieur du solide dont l'interface est construite par un triangle formé par les trois derniers nœuds à l'intérieur du cube.

- Cas 15 : l'intersection avec l'isosurface est construite à l'aide de 3 triangles : deux formant un rectangle à l'intérieur du cube et le troisième est un triangle équilatéral dont un côté coïncide avec une des faces du plan.
- Cas 16 : il y a 4 nœuds solides sur une des faces du cube, le dernier étant sur la face opposée. L'interface est construite par deux triangles à l'intérieur du cube.
- Cas 17 et 18 : les deux nœuds non solides ne sont pas voisins. L'intersection se construit à l'aide de deux triangles à l'intérieur du cube.
- Cas 19 : les deux nœuds non solides sont voisins. L'intersection est donc un plan transverse au cube.
- Cas 20 : l'intersection du cube avec l'isosurface correspond à un triangle équilatéral à l'intérieur du cube.
- Cas 21 : Tous les nœuds sont solides.

Chacune de ces configurations est associée à une valeur locale de porosité et de surface volumique. Une boucle sur tous les voxels de l'image permet alors de calculer la valeur globale de ces deux grandeurs. Bien que moins rigoureuse qu'une méthode Marching Cube [LOR87] intégrale, elle est plus précise, comme en atteste la figure II.3, qu'une simple discrétisation en cubes adjacents tout en demeurant peu coûteuse en temps de calcul et mémoire informatique. De bons accords ont été établis entre les calculs de surface volumique effectués sur des tomographies de C/C et les relevés expérimentaux (en négligeant la rugosité submicronique qui n'est pas accessible depuis l'image utilisée pour la simulation). Les distributions de porosité concordent également avec les données issues de la porosimétrie mercure [COI06].

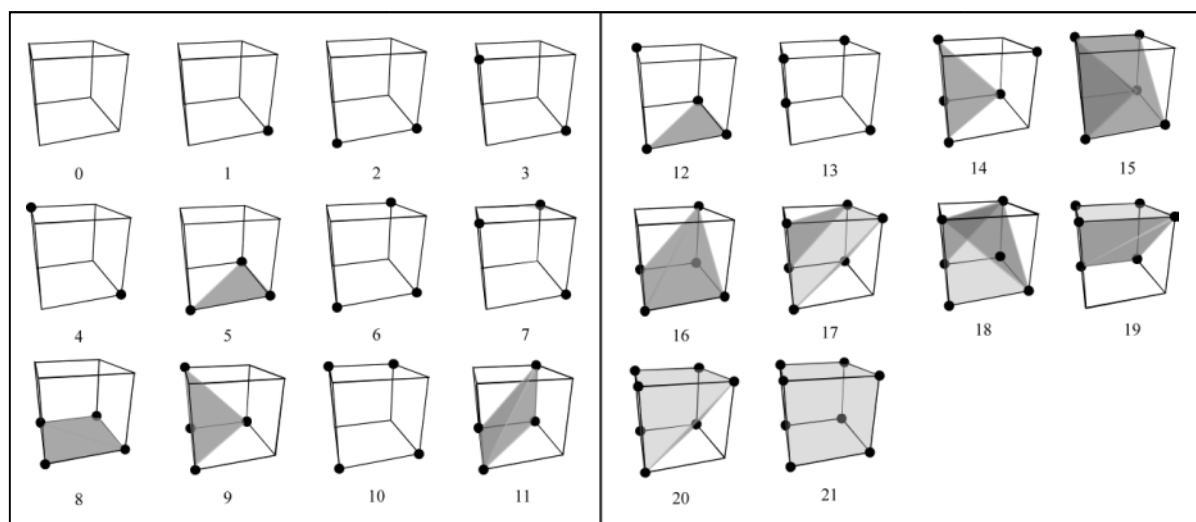


Figure II.2 Configurations du Simplified Marching Cube

Cet algorithme rafraîchit également l'interface durant la simulation de l'infiltration. Dès qu'un marcheur entre en réaction, le niveau de gris du nœud fluide le plus proche est incrémenté. La valeur de cet incrément ΔI , appelé facteur de densification, représente la quantité de solide générée par le nombre de molécules que représente le marcheur. Le nœud deviendra solide si et seulement si sa valeur de niveau de gris est égale à 255. L'expression

théorique du facteur de densification est basée sur le principe des méthodes Volume of Fluid dans lesquelles le niveau de gris correspond au taux de remplissage du voxel considéré [SAL93], de volume V_{vox} . Le volume relatif ΔV de solide formé est décrit par :

$$\frac{\Delta V}{V_{vox}} = \frac{\Delta I}{255} \quad (\text{II.30})$$

L'expression du volume relatif en fonction du nombre de marcheurs N_m , de la masse molaire de solide Ω_s et de la concentration c permet d'obtenir l'expression du facteur de densification :

$$\Delta I = 255 \frac{\Omega_s . c . V_f}{N_m . V_{vox}} \quad (\text{II.31})$$

La démonstration de ce résultat figure en Annexe A-3. Il est à noter que la valeur du facteur de densification peut aussi, au lieu d'être calculée, être choisie arbitrairement. Cette nouvelle quantité, est proportionnelle à ΔI par un facteur dit de découplage en temps. Ce terme permet de joindre le temps de simulation numérique au temps d'élaboration réel. En effet, s'il est supérieur à l'unité, la densification numérique du milieu (liée à la durée de l'infiltration) sera plus rapide que l'infiltration réelle et vice versa.



Figure II.3 Comparaison d'interfaces fluide/solide réalisées par voxelisation, maillage Simplified Marching Cube puis Marching Cube [COI03]

2.3. Conditions aux limites

La marche aléatoire permet l'application de différents types de conditions aux limites, présentées figure II.4. Pour cela, les marcheurs possèdent deux jeux de coordonnées : globales et locales au domaine numérique. Ces dernières identifient la position et la vitesse des marcheurs dans l'image. Les coordonnées globales indiquent la position et la vitesse du marcheur dans un domaine infini comprenant l'image et ses répliques.

La symétrie est la première des conditions aux limites qualifiée de ponctuelle. Elle est accomplie en inversant les signes des composantes locales du vecteur de vitesse associé au marcheur. Cette solution présente l'inconvénient de contraindre les directions de transport avec les axes de l'image. Les conditions de translation sont réalisées en réintroduisant les

marcheurs depuis le voxel de même position mais dans la face opposée de l'image ; en modifiant une seule composante des coordonnées locales. Cette technique n'est valable que pour les images rigoureusement périodiques, configurations qui ne sont pas rencontrées dans l'étude des milieux poreux.

Ces inconvénients sont contournés par le recours à des conditions aux limites portant sur des quantités moyennées. La translation est équivalente à une périodicité point par point où l'égalité voxel à voxel est respectée. Une périodicité des flux moyens par face est atteinte, dans un premier temps, en réintroduisant aléatoirement le marcheur dans la face opposée. Par la suite, une correction est opérée pour garantir la conservation des masses : des marcheurs ne sont pas tradlatés si la différence de porosité entre les deux faces ne dépasse pas un seuil. Un flux peut aussi être imposé et calculé dans chaque face de l'image lors de la simulation. La translation des marcheurs sera dès lors autorisée tant que le flux n'est pas supérieur à la valeur fixée.

Des conditions aux limites avec des concentrations, en moyenne, fixes aux bornes de l'image sont également possibles. La face concernée du domaine numérique est reliée à un réservoir dans lequel le nombre de marcheurs est maintenu constant. Une routine de régulation est régulièrement appliquée : en excès, certains marcheurs sont désactivés et ne peuvent plus se déplacer ; en sous-nombre, des marcheurs sont créés ou réactivés. Des conditions de symétrie sont appliquées aux bornes extérieures des réservoirs.

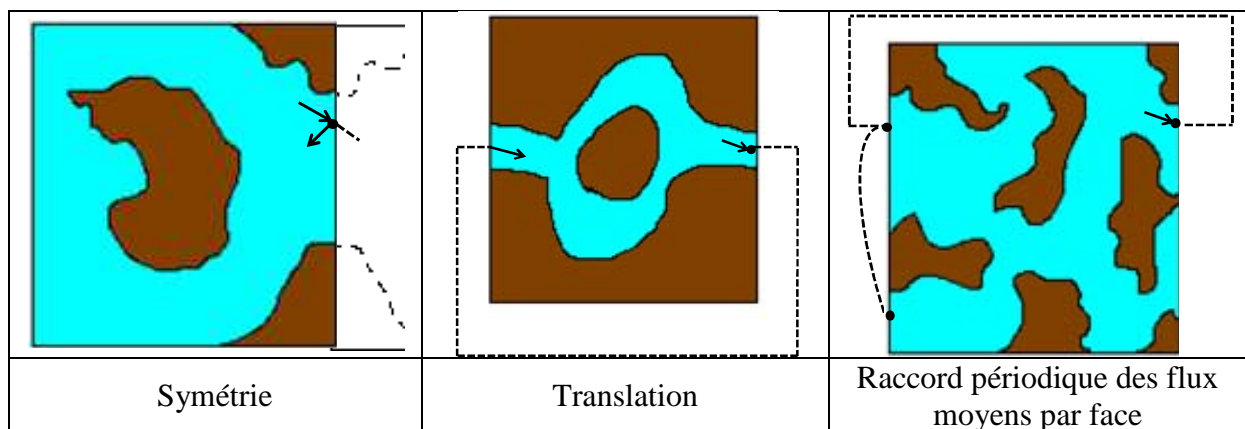


Figure II.4 Différentes conditions aux limites

Les différentes conditions aux limites ont permis d'établir deux versions du code DMC qui traduisent différentes conditions opératoires. La première s'appelle « source interne », elle est adaptée au gaz se décomposant lentement en espèces réactives (cas du dépôt de pyrocarbone par du méthane) ; pour lequel on peut raisonnablement considérer que ces dernières sont créées une fois le précurseur dans la préforme [MID89]. Numériquement, cela se traduit par une naissance des marcheurs aléatoires dans les porosités ouvertes de l'image de la préforme. Leur nombre est constant en réintroduisant chaque marcheur consommé dans une zone fluide et accessible du domaine numérique. Les conditions aux limites sur les 6 faces de l'image sont du type périodicité + réintroduction aléatoire.

La seconde version, « source externe », correspond au cas où le gaz précurseur se décompose suffisamment vite que les espèces réactives soient créées avant l'entrée dans la préforme (cas du dépôt de SiC par du MTS). Ceci est représenté par des réservoirs à concentration fixe sur deux faces opposées du domaine numérique. Les marcheurs naissent tous dans ces zones et y sont réinsérés une fois qu'ils ont réagi avec la phase solide. Les conditions aux limites dans les faces restantes sont identiques à la configuration « source interne ».

2.4. Algorithme de marche

L'algorithme de marche est présenté figure II.5. Chaque marcheur aléatoire est affecté de coordonnées et d'un vecteur de vitesse initial. La valeur du libre parcours est établie à partir de l'équation II.22. Le marcheur aura un déplacement rectiligne tant que ce libre parcours n'est pas épuisé ou tant qu'il n'a pas percuté de solide. La nouvelle orientation du marcheur est déterminée à partir des tirages aléatoires uniformes (équations II.26 et II.29), suite à une collision intermoléculaire ou contre une paroi. Lorsque le marcheur rencontre cette dernière éventualité, un nombre entre 0 et 1 est tiré aléatoirement. La réaction est admise si ce nombre est strictement inférieur à la probabilité de collage définie par l'équation II.13.

Lorsqu'un marcheur réagit, et si l'évolution morphologique est souhaitée, le niveau de gris du nœud fluide le plus proche est incrémenté de ΔI . Si sa valeur est égale à 255, l'interface est réactualisée puis une routine de détection de la porosité fermée, basée sur de la propagation de front, est activée.

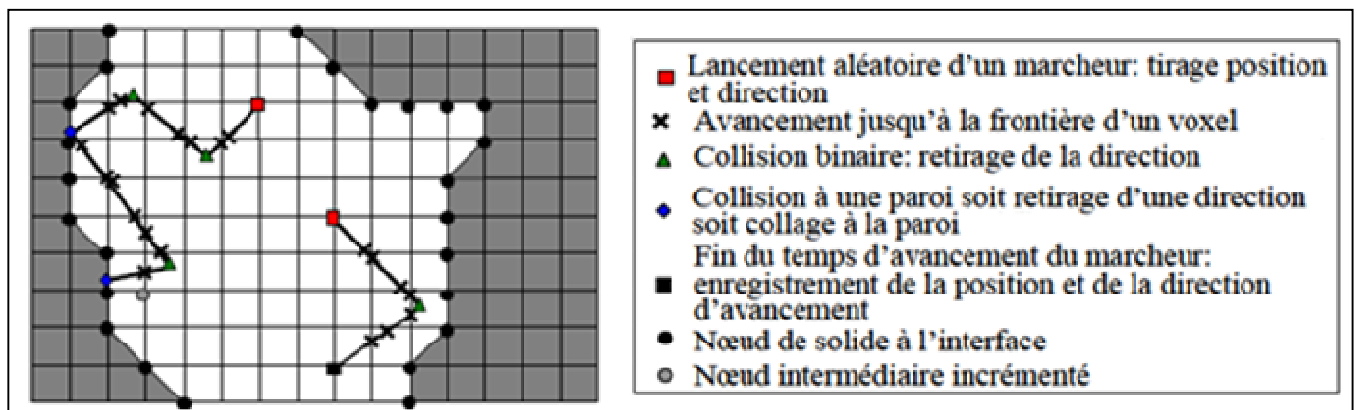


Figure II.5 Algorithme de marche aléatoire DMC

2.5. Extraction des coefficients effectifs

Le tenseur de diffusion effectif d'une image fixe (sans évolution morphologique) est évalué de deux manières. La première, appliquée dans la version « source interne », est purement diffusive tandis que la seconde, appliquée dans la version « source externe », consiste en la résolution d'un problème de conduction. La première méthode exploite la relation d'Einstein : la matrice de covariance des déplacements \mathbf{r} d'un grand nombre de marcheurs calculée au cours d'un temps de simulation t tend vers un tenseur de diffusion [EIN26].

$$\underline{\underline{D}}^{eff} = \frac{1}{2t} \lim_{\substack{N_m \rightarrow \infty \\ t \rightarrow \infty}} \underline{\underline{cov}}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) \quad (II.32)$$

Cela est traduit numériquement par la mémorisation des positions globales initiales et courantes durant la simulation. Un coefficient de la matrice, associé à une direction, est déterminé par la moyenne sur le nombre de marcheurs de la différence carrée entre les positions dans cette même direction. Un terme diffusif est obtenu par la division de cette quantité par le double du temps. La méthode est illustrée par le schéma de la figure II.6 ci-dessous.

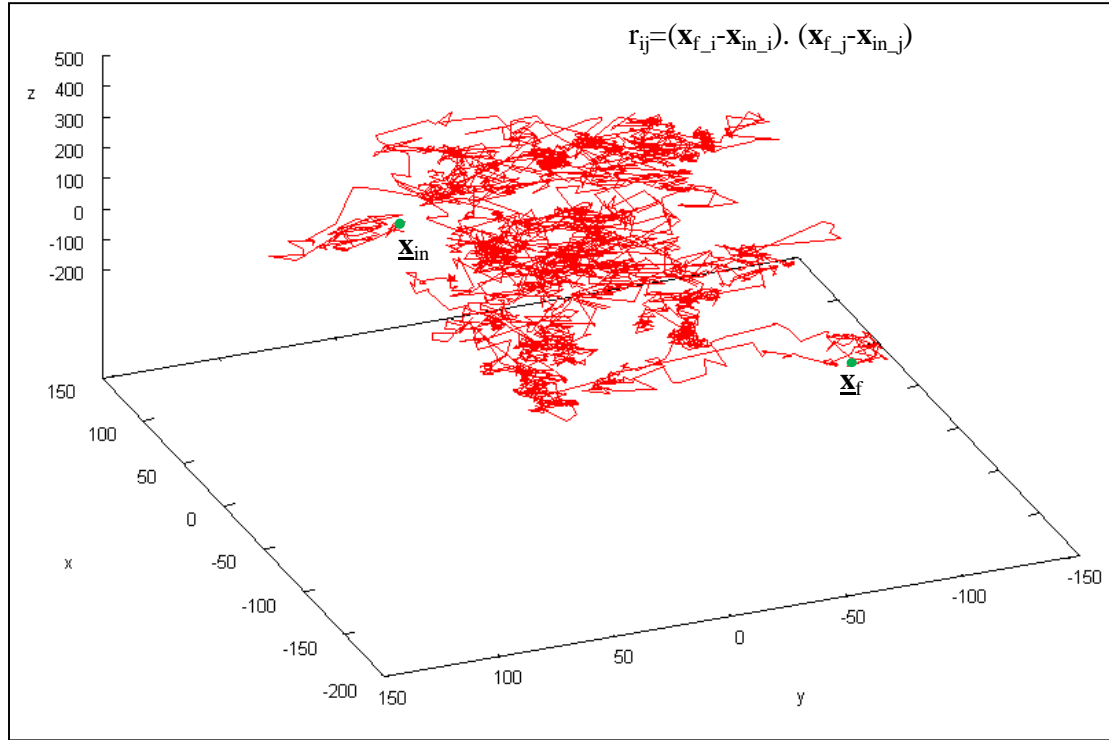


Figure II.6 Calcul des coefficients de la matrice de covariance en configuration source interne

Ce processus est prolongé jusqu'à ce que la convergence des résultats soit atteinte. Une routine est alors appliquée pour exprimer le tenseur obtenu dans une base de vecteurs propres. Ces vecteurs représentent les directions d'anisotropie de l'image. Les composantes du tenseur de tortuosité peuvent dès lors être calculées à partir de la relation II.17. Il est à noter que la convergence de toutes les composantes du tenseur est atteinte pour un temps t_{conv} . Il est alors possible de définir un volume de convergence V_{conv} faisant intervenir le coefficient de diffusion effectif.

$$V_{conv} = \left(\sqrt{2D^{eff} \cdot t_{conv}} \right)^3 \quad (II.33)$$

Ce volume correspond à un VER et la taille de l'image peut y être inférieure. Par conséquent, des duplications de l'image sont nécessaires pour paver l'espace de résolution. Ceci justifie l'utilisation du code « source interne » et ses conditions aux limites spécifiques.

La détermination du tenseur par la seconde méthode nécessite l'utilisation du code source externe. Une résolution de la loi de Fick associée au problème est numériquement instrumentalisée. Une différence de marcheurs est imposée entre les réservoirs générant un gradient de concentration ∇c aux bornes de l'image. Le flux dans les trois directions du milieu est mesuré durant la simulation en comptant le nombre de marcheurs franchissant les frontières de l'image (réservoirs non inclus) par unité de temps et de section. Une fois le régime stationnaire atteint, une rangée du tenseur est obtenue en divisant la différence de flux entre deux frontières opposées J par le gradient de concentration dans la direction entre les réservoirs. Le tenseur complet est obtenu en répétant cette procédure dans les deux directions restantes. Cette dernière opération est réalisée en tournant l'image de sorte à ce que toutes les faces aient été en contact avec les réservoirs.

$$D_{ij}^{\text{eff}} = \frac{\langle J_i \rangle}{\langle \nabla_j c \rangle} = \frac{\langle J_j \rangle}{\langle \nabla_i c \rangle}, \quad i, j = x, y \text{ ou } z \quad (\text{II.34})$$

Dans les deux versions du code, la constante de réaction hétérogène est facilement obtenue en recensant le nombre de réactions par unité de temps et de volume. La quantité effective est obtenue en divisant ce flux réactif J_r par la concentration moyenne $\langle c \rangle$.

2.6. Introduction des cinétiques non linéaires

Si cette option est choisie lors de la simulation, la probabilité de collage devient une fonction de la concentration de marcheurs dans le voxel considéré. La physique simulée dans ce cas n'est pertinente que si le champ de concentration dans l'image est stable. Ce n'est que lorsque le champ converge que les cinétiques non linéaires sont possibles avec l'utilisation de la nouvelle probabilité de collage associée. L'état du champ de concentration est toujours suivi, dès qu'il passe sous un seuil prédéterminé par l'utilisateur, les cinétiques linéaires sont à nouveau activées. La convergence du champ de concentration est suivie au travers du calcul de la norme L_2 :

$$L_2 = \sum_{i=0}^{N_{\text{voxels}}} \frac{C(i)}{\sum_{i=0}^t C(i)} \quad (\text{II.35})$$

3. Validation du modèle microscopique

La validation est effectuée sur un milieu idéal constitué d'un pore longitudinal compris entre deux plaques réactives, représenté figure II.7. Les profils de concentrations et l'évolution des propriétés effectives dans différentes conditions sont calculées puis comparées aux prévisions théoriques. Pour cela, tous les calculs considèrent la possibilité de réaction mais sans évolution morphologique du milieu. Les démonstrations d'obtention des expressions analytiques sont détaillées en Annexe A-4 et A-5.

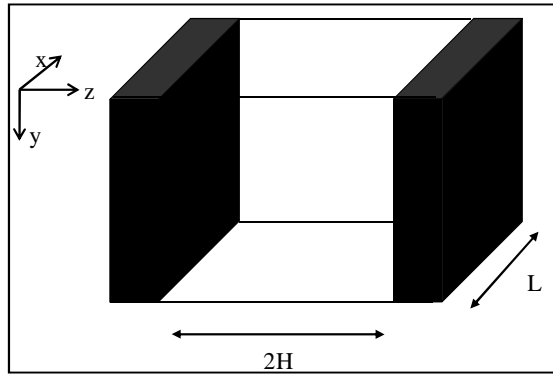


Figure II.7 Modèle pour la validation de DMC : 2 plaques parallèles réactives

3.1. Profils de concentration entre les plaques

Cette étape a pour but de valider les routines de régulation des concentrations dans les réservoirs (utilisation de la version « source externe » donc). Ces derniers sont reliés aux faces parallèles au plan (yz). La répartition des marcheurs dans l'image est relevée dès le régime stationnaire atteint. La concentration dans un voxel, de volume connu et au cours d'un temps de simulation donné, est mesurée en comptant le nombre de marcheurs et leur durée de présence dans ce même voxel. Les résultats de la figure II.8, obtenus pour différentes valeurs de la probabilité de collage, sont les profils dans des tranches parallèles aux plans (xy) puis (xz). Ils témoignent de l'adéquation des sorties numériques avec la prévision analytique.

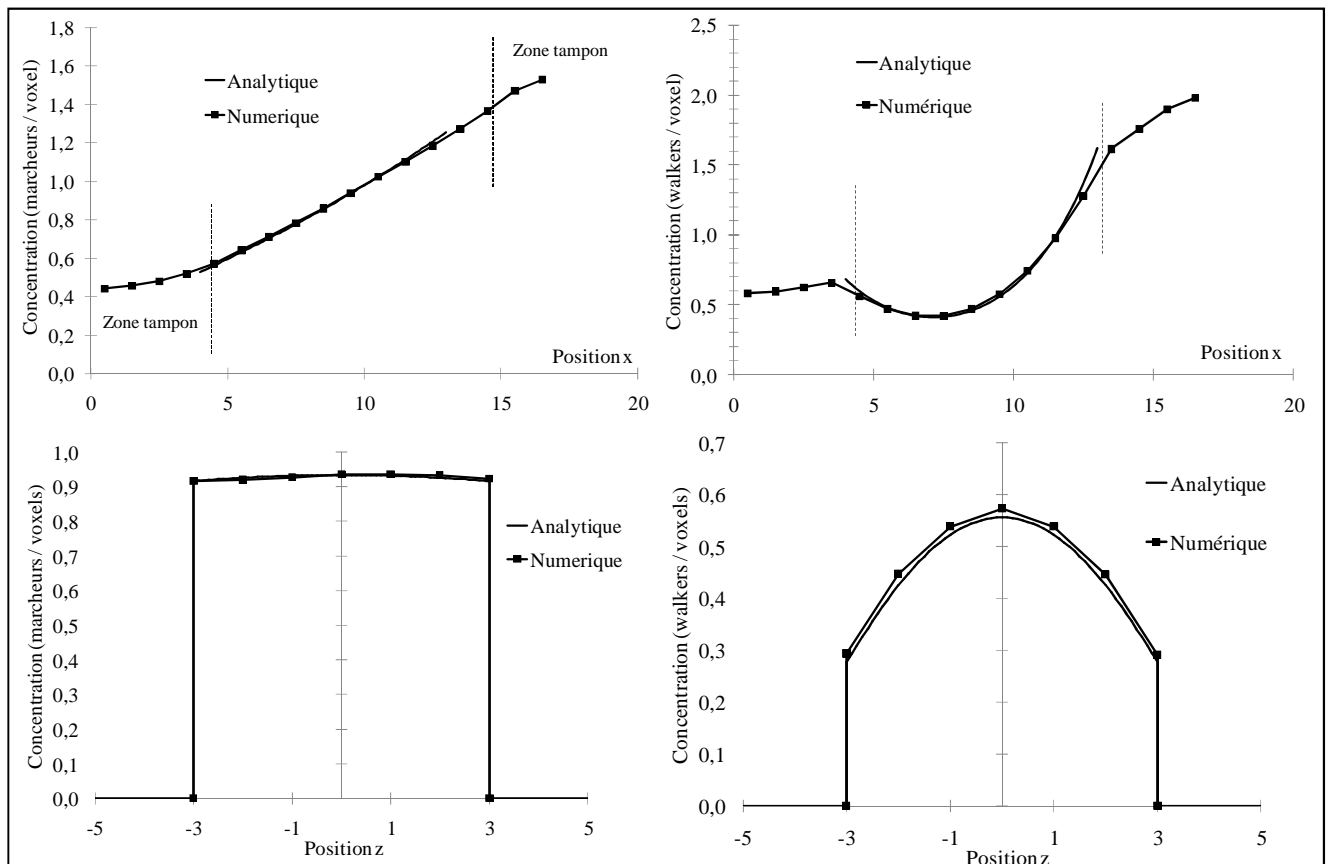


Figure II.8 Profils de concentration initiaux entre les plaques.

Haut : Plan (xy). Bas : Plan (xz). Gauche : $lpm = 0.5$ et $Pc = 0.01$. Droite : $lpm = 0.5$ et $Pc = 0.5$.

3.2. Propriétés effectives

Ces grandeurs sont évaluées dans les trois régimes de diffusion et pour différentes probabilités de collage avec la version « source externe » du code. Les valeurs du coefficient de diffusion entre les plaques ont été calculées pour plusieurs valeurs du libre parcours moyen. Les résultats obtenus sont exposés figure II.9. Son évolution respecte le couplage au nombre de Knudsen et obéit convenablement à la loi de Bosanquet [POL48].

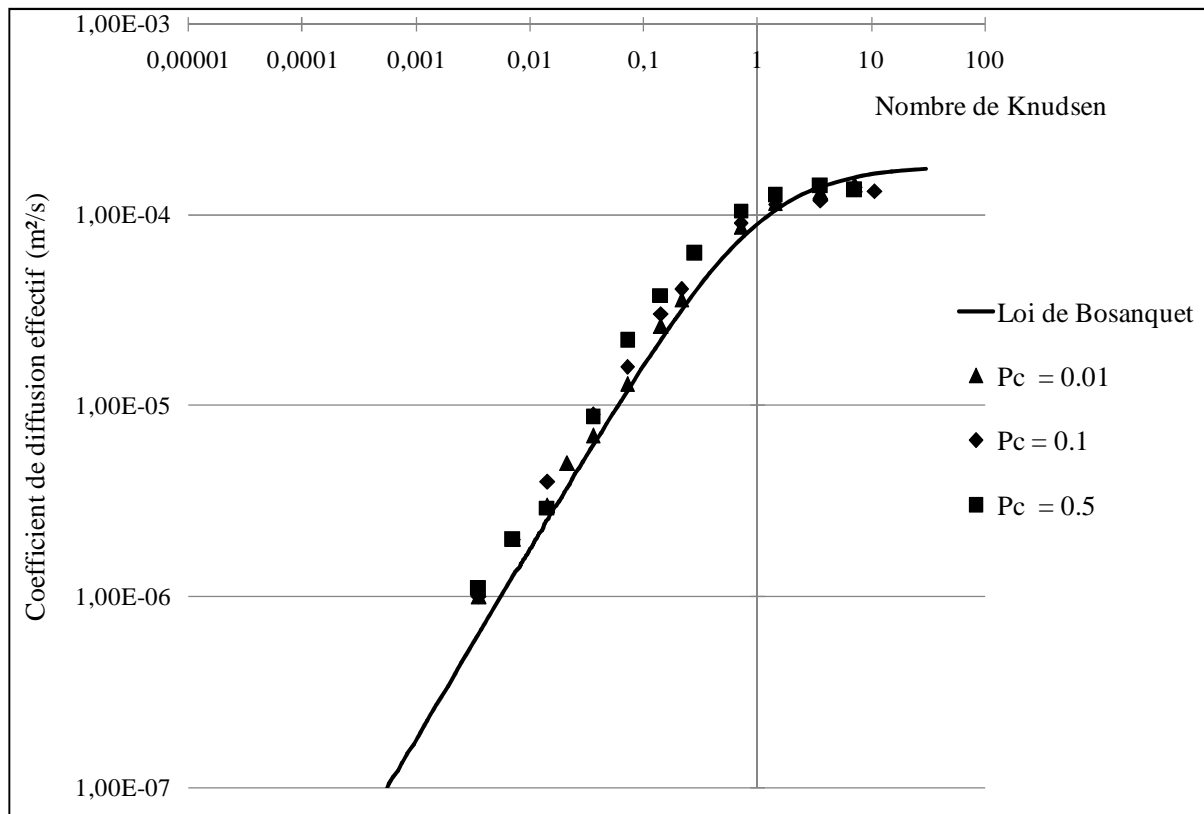


Figure II.9 Evolution du coefficient de diffusion théorique et numérique pour différentes valeurs de P_c

L'appauvrissement, au travers de la constante de réaction effective, est calculé dans des milieux dont la largeur de pore varie et pour une probabilité de collage fixe. Par analogie à des résultats existants [WOO00], le but est de prouver l'indépendance de cette grandeur à la géométrie du milieu mais sa dépendance à la valeur du module de Thiele local. Elle est changée en modifiant la valeur du libre parcours moyen. L'expression analytique de l'appauvrissement est obtenue à partir de celle de la constante de réaction effective (cf. Annexe A-5) et de l'équation I.1. La figure II.10 montre que l'hypothèse émise est vérifiée.

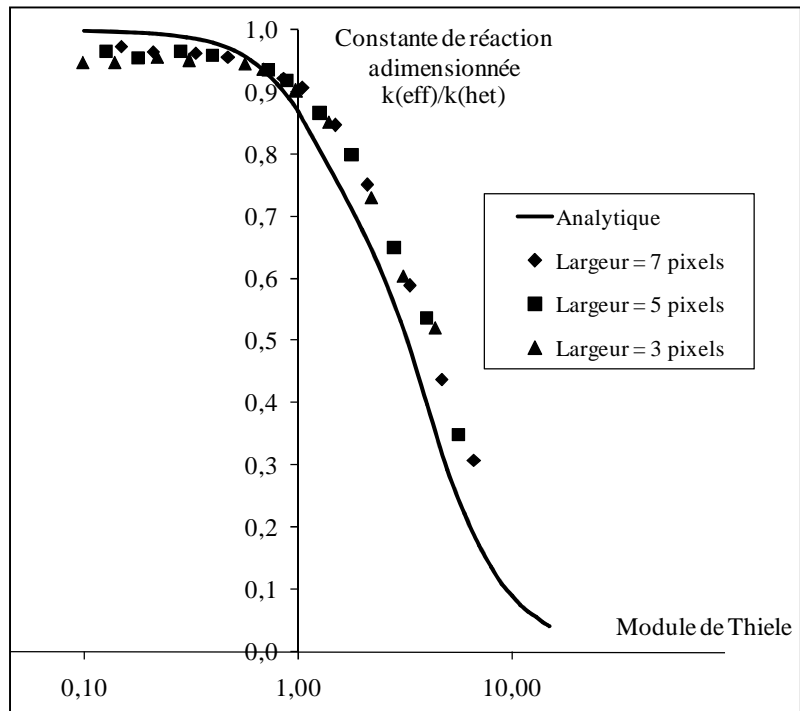
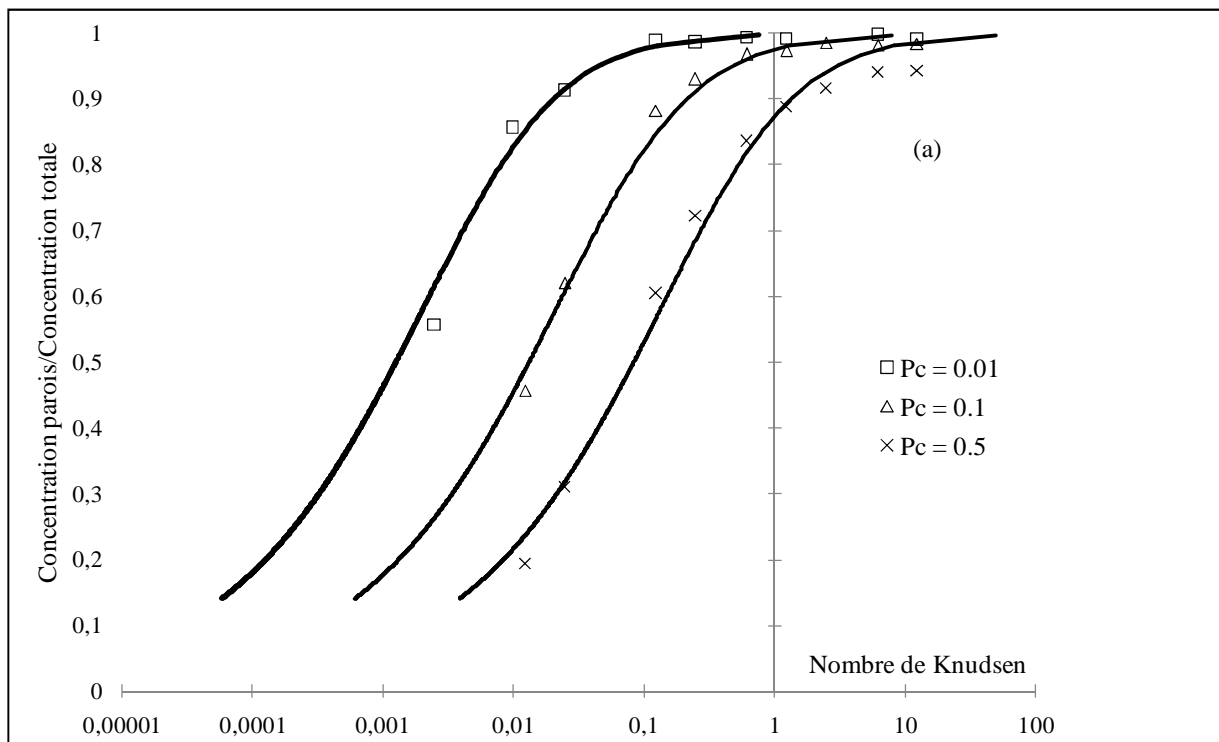


Figure II.10 Evolution de l'appauvrissement en fonction du module de Thiele ($P_c=0.1$)

3.3. Validation des cinétiques non linéaires

Le mécanisme Langmuir-Hinshelwood et les réactions d'ordre 2 ont été validés en calculant la concentration aux parois pour différentes valeurs de régime de diffusion. Les calculs ont été effectués dans la version « source interne » du code. La comparaison favorable des résultats numériques avec les prévisions théoriques (cf. Annexe A-6) est exposée figures II.11.



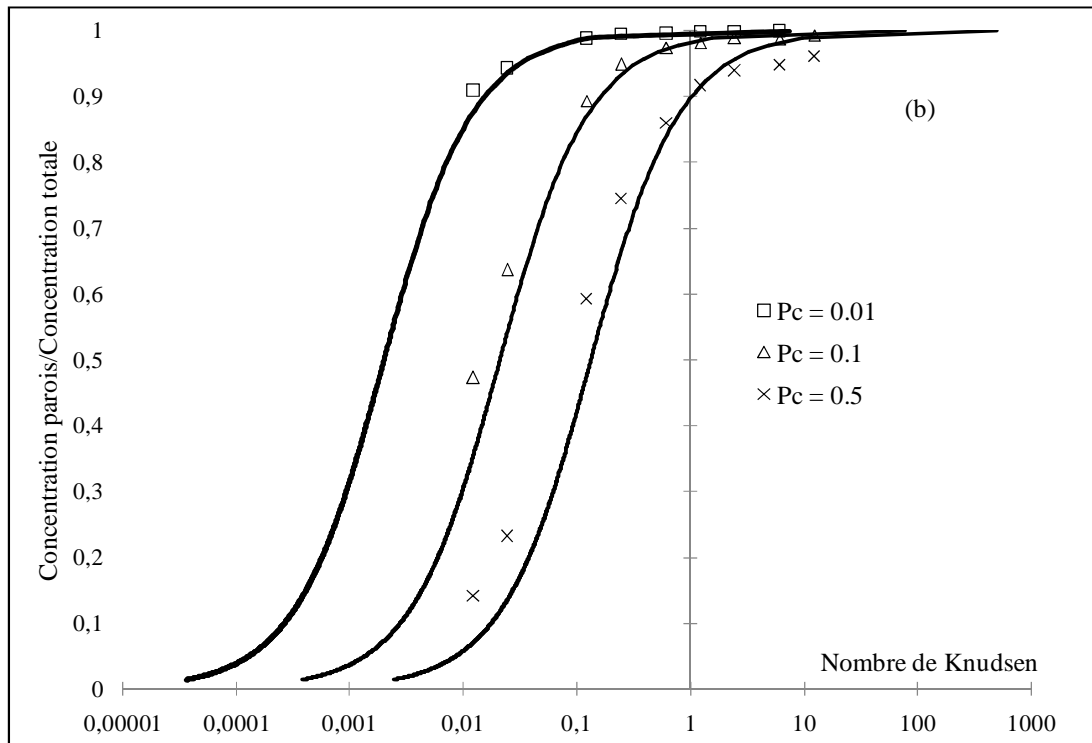


Figure II.11 Comparaison des profils de concentration aux parois en fonction du nombre de Knudsen. (a) : réactions d'ordre 2. (b) : cinétique Langmuir-Hinshelwood ($A=0.5$).

4. Modèle numérique à l'échelle macroscopique : LIRWa

Ce code permet l'infiltration numérique des représentations 3D de préformes. A cette échelle, les voxels ne représentent pas toujours une seule phase : ce sont des milieux possédant des propriétés moyennes. Les images utilisées sont conservées en niveaux de gris, reflet de la densité de solide dans un voxel et donc de la porosité.

A l'instar de DMC, ce programme possède le même jeu de conditions aux limites et permet le calcul de propriétés effectives de manière identique. Cette dernière solution relève d'un intérêt particulier pour un changement d'échelle depuis ce niveau d'étude.

4.1. Prétraitement de l'image : calcul des orientations locales

En préalable à la simulation de l'infiltration, l'orientation des fibres est calculée localement (dans chaque voxel). Ces directions sont obtenues en diagonalisant la matrice d'Hessien \underline{H} de la porosité. La matrice d'Hessien d'une fonction I est la matrice carrée de ses dérivées partielles secondaires [MIC07].

Le vecteur propre associé à la plus faible valeur propre représente l'orientation des fibres. Dans la pratique, le caractère discret des tomographies utilisées ne permet pas de calculer les gradients directement. Les dérivées partielles sont déterminées à partir du produit de convolution de l'image en niveaux de gris avec trois masques tridimensionnels. Ces masques

G_x , G_y et G_z développées dans le cadre des travaux de Mulat sont distincts les uns des autres d'une rotation de $+90^\circ$ [MUL08]. Leur détail est présenté en Annexe B-1.

4.2. Transport de gaz par marche aléatoire d'Itô-Taylor

Le développement du terme de divergence de l'équation II.17 indique que le transfert de masse à cette échelle est issu de la diffusion pure mais aussi des hétérogénéités que présente ce champ de diffusion. Ce phénomène appelé advection évacue le gaz des régions les moins diffusives, contrebalançant les effets de la diffusion reçue par ces mêmes régions.

$$\operatorname{div} \cdot \left(-\underline{\underline{D}}^{eff} \cdot \nabla C \right) = - \underbrace{\left(\operatorname{div} \cdot \underline{\underline{D}}^{eff} \right) \cdot \nabla C}_{advection} - \underbrace{\underline{\underline{D}}^{eff} \cdot \nabla^2 C}_{diffusion} \quad (\text{II.36})$$

Les contributions diffusives et advectives sont prises en compte lors du déplacement des marcheurs aléatoires, illustré figure II.11. Les propriétés diffusives d'un milieu étant une fonction de sa porosité (équation II.18), chaque voxel possède un tenseur de diffusion $\underline{\underline{D}}$ couplé à leur valeur de niveau de gris. Ce tenseur est diagonal avec un coefficient $D_{//}$ associé au sens parallèle aux fibres et deux autres afférents aux sens transverses, égaux à D_{\perp} . Cette connaissance reliée à celle des orientations locales des fibres permet d'identifier, pour un temps donné, la zone que le marcheur a pu couvrir lors de son déplacement diffusif. Il s'agit d'une ellipse dont le centre correspond à la position initiale du marcheur. Ses petits et grands axes sont orientés suivant les sens longitudinaux et transverses aux fibres. La valeur de ces axes est liée aux valeurs des coefficients de diffusion du tenseur associé au voxel. La position du marcheur suite au pas diffusif rejoint un point du pourtour de l'ellipse. Sa détermination exacte se fait par un tirage aléatoire Γ , gaussien et centré autour de l'origine normée. Le pas advectif dans les trois directions est directement obtenu à partir du calcul, pour un temps de déplacement donné, de la divergence du tenseur de diffusion local. En cas de forte hétérogénéité, ceci a pour effet de déplacer le marcheur vers la région la plus diffuse, par opposition au pas diffusif qui génère un mouvement vers des zones moins diffusives.

Les déplacements dans les trois directions sont découplées en un pas diffusif puis advectif et ce pour un pas de temps δt fixe durant toute la simulation. En procédant de cette manière, le caractère hétérogène et anisotrope du matériau est pris en compte lors de l'évolution des marcheurs aléatoires. Le déplacement δx_i s'exprime alors :

$$\delta x_i = \underbrace{\left(-\operatorname{div} \cdot \underline{\underline{D}}(\mathbf{x}) \right) \delta t}_{advection} + \underline{\underline{P}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \Gamma_1 \sqrt{2D_{//}(\mathbf{x})} \delta t \\ \Gamma_2 \sqrt{2D_{\perp}(\mathbf{x})} \delta t \\ \Gamma_3 \sqrt{2D_{\perp}(\mathbf{x})} \delta t \end{pmatrix}}_{diffusion} \quad (\text{II.37})$$

La matrice $\underline{\underline{P}}$ représente le passage de la base de vecteurs propres (1,2,3) du tenseur $\underline{\underline{D}}$ depuis le référentiel de l'image (x,y,z).

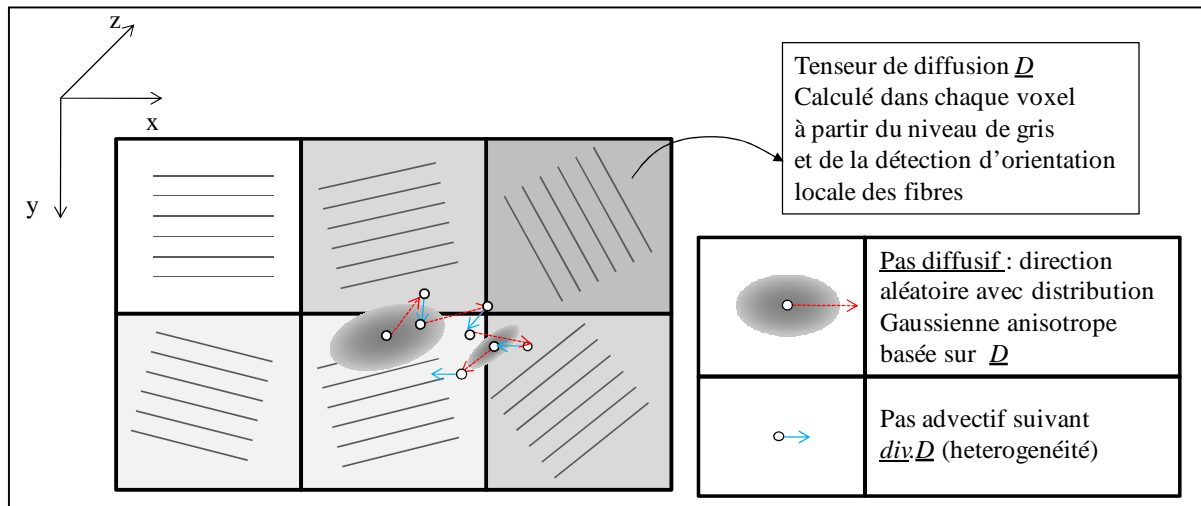


Figure II.12 Schéma 2D de la marche d'Ito-Taylor dans une image dans laquelle l'anisotropie locale est identifiée

Ce schéma numérique, qui s'inspire de travaux sur la résolution de problèmes d'advection-dispersion [LAB96a], a aussi été la source du développement d'un modèle d'étude de l'ablation des composites C/C [LAC08].

4.3. Gestion de la réaction chimique et du dépôt matriciel

Une réaction aura autant de chance d'intervenir que la constante de réaction effective locale est grande et que le temps passé dans le voxel est important. Une routine de type roulette russe est employée : un tirage aléatoire uniforme est effectué puis comparé à la probabilité de survie P_s . La réaction est admise au terme du tirage aléatoire si le nombre aléatoire est supérieur à P_s . L'expression de cette grandeur est issue des résultats classiques des cinétiques Monte-Carlo [CHA07]. Il est à noter que l'influence locale de la réactivité dans le composite est due à la surface volumique et à l'appauvrissement de la constante de réaction.

$$P_s = \exp(-k^{eff}(\mathbf{x}) \cdot \delta t) \approx \sigma_v(\mathbf{x}) \cdot k_{het} \cdot \tilde{k}(\mathbf{x}) \cdot \delta t \quad (II.38)$$

Deux types de dépôts matriciels, présents lors de la synthèse par I-CVI, peuvent dès lors intervenir. Le premier est issu des réactions volumique : à l'intérieur d'un fil. Le second apparaît à la périphérie de ce milieu et à l'extérieur du composite : c'est le seal-coat. Ces deux phénomènes sont pris en compte de manière indépendante par le programme par une estimation différente de la valeur de la surface volumique locale.

4.3.1. Réactions dans le volume

Au sein d'un fil, le modèle de Rikvold et Stell [RIK85a, b] d'évolution de la surface volumique dans le cas de cylindres parallèles se recouvrant partiellement est appliqué. Ce modèle fait intervenir deux équations distinctes. La première régit l'évolution de la surface volumique en fonction du rayon des fibres r_0 , de la porosité courante et initiale ε_0 . La seconde

régit l'évolution de la porosité courante en fonction de la même quantité initiale. La combinaison de ces deux équations (détaillée en Annexe B-2) donne une relation directe :

$$\sigma_v = \frac{2 \cdot \varepsilon}{r_0} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - 1 \right) \cdot \sqrt{1 - \frac{\ln(\varepsilon/\varepsilon_0)}{1 - \varepsilon_0}} \quad (\text{II.39})$$

Dès lors dans le code, la valeur de la surface volumique locale est constamment ajustée à partir de la valeur courante de la porosité locale.

4.3.2. Réactions en surface

La formation de seal-coat peut intervenir en sus de la densification dans le volume. Le code intègre ce phénomène à partir de l'hypothèse qu'une densification peut avoir lieu dans un voxel de densité solide nulle si et seulement si au moins un de ses voisins de premier rang n'est pas intégralement fluide. Le voxel en question, bien que vide, possède une surface volumique apparente dont la valeur calculée à partir de la valeur de la porosité de ses voisins.

$$\sigma_v = \frac{\chi}{L_{\text{vox}}} \cdot \sum_{j \text{ voisins}} (1 - \varepsilon_j) \quad (\text{II.40})$$

La variable χ est un coefficient d'ajustement qui intègre la différence entre les vitesses de dépôt numériques et théoriques, obtenues dans les conditions de dépôt CVD. Son identification fait l'objet de la sous-section 5.3.

La valeur de la porosité initiale dans le voxel est le critère discriminant pour choisir le mode de calcul de la surface volumique, adapté à la configuration locale. Si le voxel possède une porosité initiale différente de l'unité, la présence de fibres est admise et l'équation II.38 s'applique.

4.3.3. Densification

Si la réaction est admise, le volume de solide local est augmenté d'un incrément ΔV . C'est une constante définie à partir de la loi des gaz parfaits, où M est la masse molaire du solide formé. Une pondération par le nombre total de marcheurs est nécessaire.

$$\Delta V = \frac{1}{ndm} \cdot \frac{p \cdot V \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho} \quad (\text{II.41})$$

La valeur locale de la porosité est dès lors incrémentée d'une valeur $\delta\varepsilon$. Le facteur de découplage Fdt défini de manière identique qu'à l'échelle microscopique crée le lien entre les durées d'infiltration réelles et numériques.

$$\delta\varepsilon = -Fdt \cdot \frac{\Delta V}{V_{\text{vox}}} \quad (\text{II.42})$$

4.4. Algorithme de marche

Comme indiqué auparavant, le code nécessite une image tridimensionnelle en niveaux de gris. Le niveau de gris de chaque voxel est associé à sa porosité par une relation affine faisant intervenir deux coefficients a et b :

$$\varepsilon = a.I(x, y, z) + b \quad (\text{II.43})$$

Leur identification est accomplie en déterminant le couple de valeurs fournissant une porosité (initiale) totale de l'image égale à celle d'une vraie préforme. La valeur de la surface volumique initiale locale est ensuite déduite en appliquant la formule appropriée au cas de figure rencontré. L'étape préliminaire se poursuit par le calcul local des orientations, des coefficients du tenseur de diffusion et de sa divergence. La simulation peut alors débiter : les marcheurs sont affectés d'une position initiale. Leur déplacement est séparé en un pas diffusif et un pas convectif comme indiqué dans la figure II.12. La survie du marcheur aléatoire est testée à la fin de chaque déplacement par la méthode de la roulette russe. Si la réaction chimique est avérée, les propriétés géométriques du voxel sont réactualisées.

Cet algorithme de marche aléatoire est à incrément de temps constant δt , par opposition à incrément d'espace régulier. Une limite supérieure de déplacement est fixée afin qu'il ne dépasse pas un voxel. La valeur maximale de δt pour respecter cette configuration est égale au temps le plus court mis pour couvrir un voxel L_{vox} dans les conditions maximales de diffusion ou d'advection.

$$\delta t = \min \left(\frac{L_{vox}^2}{6.D_{\max}} ; \frac{L_{vox}}{(\underline{\underline{divD}})_{\max}} \right) \quad (\text{II.44})$$

A l'image du programme précédent, LIRWa possède un jeu de conditions aux limites identique. Ce code existe donc aussi en deux configurations : source interne et externe.

5. Validation du modèle macroscopique

5.1. Calculs diffusifs

Cette étape a été réalisée au moyen de simulations de transport sans réaction en configuration « source interne » et par la même méthode de calcul que DMC. La validation a été accomplie de manière progressive, plusieurs configurations (appelées bench) ont été testées :

- Transport des marcheurs dans un milieu homogène affecté d'un tenseur de diffusion local diagonal puis plein.
- Transport des marcheurs dans ce même milieu homogène mais en introduisant un gradient dans l'expression des coefficients du tenseur de diffusion local.
- Transport des marcheurs dans une image présentant une discontinuité de la diffusion (juxtaposition de deux milieux isotropes de ratio de diffusivité double).

Le tableau II.1 liste les écarts moyens obtenus, pour plusieurs quantités de marcheurs aléatoires, entre les valeurs numériques et analytiques des coefficients de diffusion. Le tenseur plein est obtenu en modifiant les orientations de l'image artificielle. Le tenseur initial est inchangé mais la base dans laquelle il est exprimé diffère. En plus de valider le code dans sa globalité, ce test permet de s'assurer du fonctionnement de la routine de diagonalisation de la matrice convergée des coefficients de diffusion. On note des résultats relativement proches et, fort logiquement, d'autant plus précis que le nombre de marcheurs utilisés pour la simulation augmente.

		Tenseur	Nombre de marcheurs (160000 pas de temps)	Erreur moyenne (%)	Ecart type moyen (%)
Bench 1	Isotrope diagonal	$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix}$	100	9.4	7.4
			1000	2.3	3.4
			5000	1.3	1.3
	Diagonal anisotrope	$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 2\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon \end{pmatrix}$	100	6.8	12.8
			1000	1.6	4.3
			5000	0.8	2.1
Plein	$\begin{pmatrix} 0.838 & -0.175 & -0.175 \\ -0.175 & 0.867 & -0.173 \\ -0.175 & -0.173 & 0.842 \end{pmatrix}$	100	3.7	7.4	
		1000	2.2	4.1	
		5000	1.9	1.3	
Bench 2	Incorporant gradient	$\begin{pmatrix} 1 + \varepsilon x & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \varepsilon x & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \varepsilon x \end{pmatrix}$	100	7.3	12
			1000	2.9	6.9
			5000	2.0	4.7
Bench 3	Milieu discontinu	$\begin{pmatrix} 10\varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 10\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 10\varepsilon \end{pmatrix}$	100	10.4	9.5
			1000	4.9	4.4
			5000	1.9	2.2
		$\begin{cases} \varepsilon = 0.25 \text{ pour } 0 \leq z < \frac{1_z}{2} \\ \varepsilon = 0.75 \text{ pour } \frac{1_z}{2} \leq z < 1_z \end{cases}$			

Tableau II.1 Ecarts moyen entre les coefficients de diffusion théoriques et numériques pour différentes configurations d'image

5.2. Champ de concentration initial

Les simulations sont réalisées en condition « source externe » sur une image homogène en permettant le transport réactif mais sans évolution de la surface. Des conditions aux limites périodiques sont imposées sur 4 faces de l'image. Les deux faces opposées restantes sont reliées à des réservoirs de concentration en marcheurs aléatoires fixes et identiques. L'expression analytique du champ de concentration initial est obtenue en considérant un régime stationnaire, la symétrie de l'image et une équation de transport unidimensionnelle. Le détail de son obtention figure en Annexe B-3. Le profil de concentration fait intervenir la concentration aux bornes de l'image C_r , la demi-largeur de l'image l_z et le module de Thiele Φ tel que défini par l'équation (I.1).

$$C(z) = C_r \frac{\cosh(\Phi \cdot z/l_z)}{\cosh(\Phi)} \quad (\text{II.45})$$

Des simulations entreprises pour différentes valeurs du module de Thiele et présentées figure II.13 sont en accord avec le champ de concentration théorique, garantissant encore plus du bon fonctionnement du code.

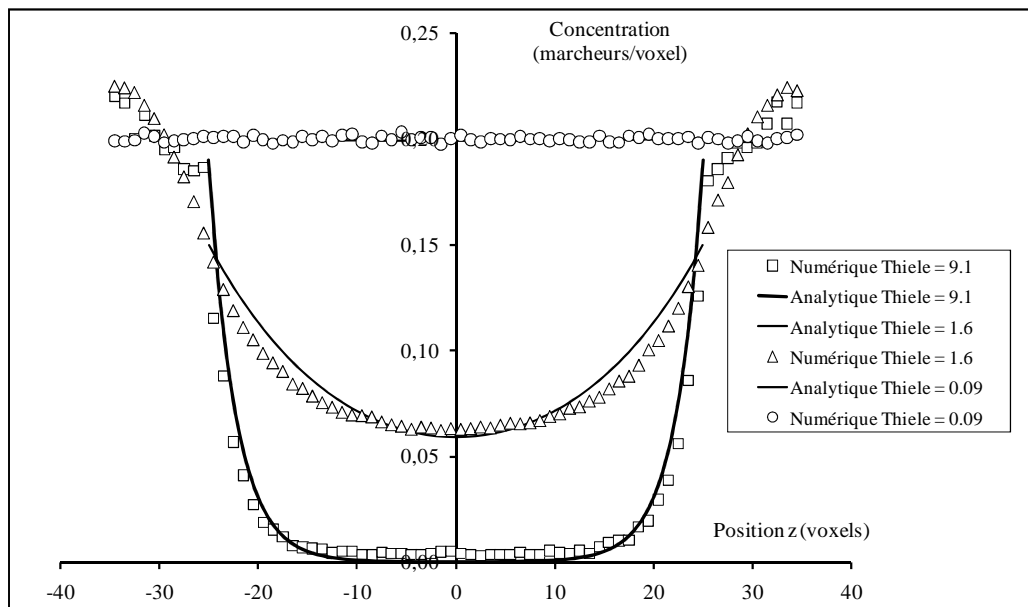


Figure II.13 Profils de concentration numériques et théoriques pour différentes valeurs du module de Thiele Φ

5.3. Vitesses de dépôt

La vitesse de propagation v de l'interface fluide/solide peut être estimée en comptant l'épaisseur en voxels formée h durant le temps de simulation t . Une égalité entre le schéma numérique régi par l'équation (II.39) et la vitesse de dépôt théorique est obtenue pour une valeur du coefficient χ qu'il convient d'identifier. Pour ce faire, des simulations de dépôt ont été réalisées pour $\chi = 1$ sur une image complètement solide reliée à une zone tampon puis à des réservoirs (10 voxels de large chacun). Le déplacement de l'interface fluide/solide n'est

toléré qu'une fois le régime stationnaire acquis. Le tableau II.2 liste les différences entre vitesses de dépôt théoriques et numériques pour différentes valeurs de la constante de réaction hétérogène.

Un comportement asymptotique est clairement observable pour les valeurs extrémales du nombre de Damköhler Da . L'évolution du rapport χ a été identifiée par la relation :

$$\begin{cases} Da < 0.05 \Rightarrow \chi = 0.38 \\ Da > 1.8 \Rightarrow \chi = 1.30 \\ Da \in]0.05, 1.8[\Rightarrow \chi = 0.466.Da + 0.411 \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Les résultats de simulations dans les mêmes conditions mais avec la prise en compte du ratio χ sont comparés aux prévisions théoriques. Leur accord valide la démarche présentée dans cette sous-section.

Constante de réaction hétérogène du premier ordre k (m/s)	Vitesse de dépôt théorique v (m/s)	Vitesse de dépôt numérique (m/s)	χ	Da	Erreur absolue après intégration loi (%)
0.00025	3.41×10^{-5}	8.46×10^{-5}	0.41	0.005	4.2
0.0005	6.51×10^{-5}	1.46×10^{-4}	0.44	0.1	8.8
0.001	1.20×10^{-4}	2.37×10^{-4}	0.64	0.2	6.3
0.0015	1.65×10^{-4}	2.80×10^{-4}	0.59	0.3	9.7
0.0035	2.90×10^{-4}	3.84×10^{-4}	0.75	0.7	10
0.005	3.53×10^{-4}	3.97×10^{-4}	0.9	1	6.8
0.0075	4.08×10^{-4}	3.81×10^{-4}	1.07	1.5	5
0.009	4.25×10^{-4}	3.36×10^{-4}	1.27	1.8	7
0.01	4.14×10^{-4}	3.20×10^{-4}	1.30	2	5
0.025	5.02×10^{-4}	3.91×10^{-4}	1.28	5	10

Tableau II.2 Comparaison des vitesses de dépôt théoriques et expérimentales pour différentes valeurs de la constante de réaction hétérogène

6. Algorithmes pour les faibles vitesses de dépôts

Les codes détaillés jusqu'à présent peuvent reproduire toutes les conditions opératoires rencontrées en CVI. Dans le cas d'un processus très peu réactif, les conditions suggèrent que la répartition des marcheurs est homogène dans toute la préforme. Des algorithmes plus rapides, adaptés à cette configuration ont été développés et sont présentés dans cette section.

6.1. Quelle utilisation

La réactivité est qualifiée de faible lorsque le gradient de densification est effectif sur une longueur supérieure à la dimension caractéristique de l'image. Un simple développement et réarrangement de l'expression du module de Thiele Φ montre l'influence de la probabilité de

collage/survie (notée ici P_c) sur la dimension caractéristique d'infiltration L . En remplaçant la surface volumique par l'expression du diamètre hydraulique de pores [SAT96] le coefficient de diffusion par la loi de Bosanquet [POL48] et la constante de réaction hétérogène par l'équation (II.13).

$$L = \Phi \cdot d_p \cdot \sqrt{\frac{1 - \frac{P_c}{2} \frac{Kn}{\eta}}{P_c}} \quad (\text{II.47})$$

Connaissant le paramétrage physico-numérique (probabilité de collage/survie, régime diffusif), il est ainsi possible de prévoir la longueur caractéristique associée aux conditions opératoires, de la comparer avec les dimensions du bloc à infiltrer et enfin de choisir le programme adéquat.

6.2. Programmes développés

6.2.1. Echelle microscopique

Vue de l'échelle intra-fil, la densification dans des conditions peu réactives s'apparente à un dépôt circulaire de la matrice autour des fibres. L'outil numérique développé consiste en une dilatation mathématique autour d'un germe solide (ici la préforme). Cet algorithme nécessite au préalable la réalisation d'une carte des distances : chaque voxel se voit affecté une valeur correspondant à l'éloignement du voxel solide le plus proche. Dans notre application, la valeur d'une distance correspond à une épaisseur de dépôt. Cette opération est réalisée par une méthode de Fast Marching [SET96], utilisée entre autres pour l'élaboration des semi-conducteurs [ADA95], la mécanique des fluides [YU03] ou encore l'imagerie médicale [BAZ07]. Avant l'infiltration et une fois la carte des distances établie, l'utilisateur doit avant tout choisir une valeur seuil correspondant à la plus grande épaisseur de dépôt qu'il souhaite. L'algorithme est structuré autour d'une boucle qui couvre toute cette distance par incréments réguliers. Les voxels fluides compris dans l'intervalle de distance traité sont solidifiés. Une fonction de labellisation est sollicitée pour la détection des composantes connexes, c'est-à-dire des voxels qui appartenant à un même ensemble [MAR07b]. On vérifie ensuite si cette composante est fermée ou ouverte. Les porosités fermées sont bien évidemment inatteignables. Avant d'incrémenter à nouveau la distance, porosités et surfaces volumiques sont calculées afin de suivre leur évolution au cours de l'infiltration.

La validation est réalisée sur un arrangement de fibres parallèles dans une image de taille 210x210x70 voxels. Il est issu d'un outil de génération de textures d'abord sous forme de maillage [COU08]. La transformation en une image binaire de voxels est réalisée par une méthode voxel-élément. L'évolution de la surface volumique lors de la densification doit être identique à la loi pour les cylindres en carrés déterminée par Delesse [DEL02]. La figure II.14 montre que la comparaison favorable entre les résultats numériques et la prévision théorique valide le fonctionnement de l'outil.

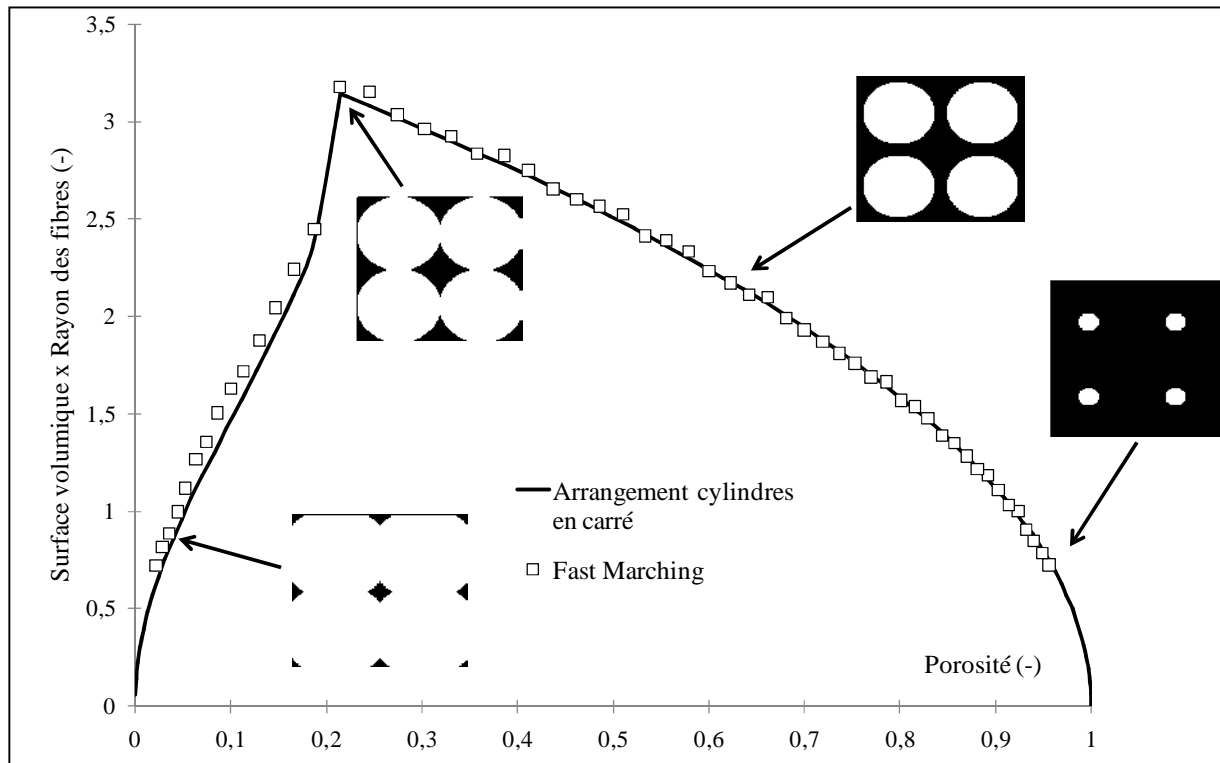


Figure II.14. Evolution de la surface volumique en fonction de la porosité fournie par la version sans transport du modèle microscopique, dans le cas de l'arrangement de cylindres en carré présenté.

6.2.2. Echelle Macroscopique

Les représentations à l'échelle macroscopique ne sont pas suffisamment détaillées pour justifier l'emploi d'un algorithme de Fast Marching. Le principe du code utilisé est néanmoins similaire : la porosité des voxels ayant au moins un voxel solide pour voisin est décrétementée d'un facteur constant. La valeur de la surface volumique locale est ensuite rafraîchie en respect des équations (II.39) et (II.40). Ce processus est réitéré jusqu'à ce qu'il ne subsiste que de la porosité fermée.

La validation est effectuée sur un toron encerclé de vide. L'image est obtenue par le même processus que l'arrangement de fibres dédié à l'étude microscopique. La porosité dans le toron est fixée de sorte à avoir une porosité initiale de l'image supérieure à 90%. Etant constitué de fibres, l'évolution de la surface volumique dans l'image doit être principalement régie par l'équation II.39 émanant du modèle de Rikvold et Stell. La figure II.15 témoigne de l'accord entre les résultats numériques et cette loi théorique. Les écarts constatés sont dus à deux variables : le ratio χ et la valeur seuil de porosité, ε_s , pour laquelle il est considéré qu'un voxel du voisinage est solide. Une augmentation de ce dernier paramètre aura pour effet d'augmenter la surface volumique et d'en retarder la porosité de décroissance. Les phénomènes inverses sont constatés pour une diminution de ε_s . Le ratio χ influe sur la valeur de la surface volumique apparente totale, qui vient s'ajouter à la somme celle issue du modèle proposé par Rikvold et Stell. La valeur de ce ratio générera donc un déplacement vertical des points numériques. Dans cette application, $\varepsilon_s = 85\%$ et $\chi = 36\%$, ces valeurs correspondent à la configuration optimale constatée.

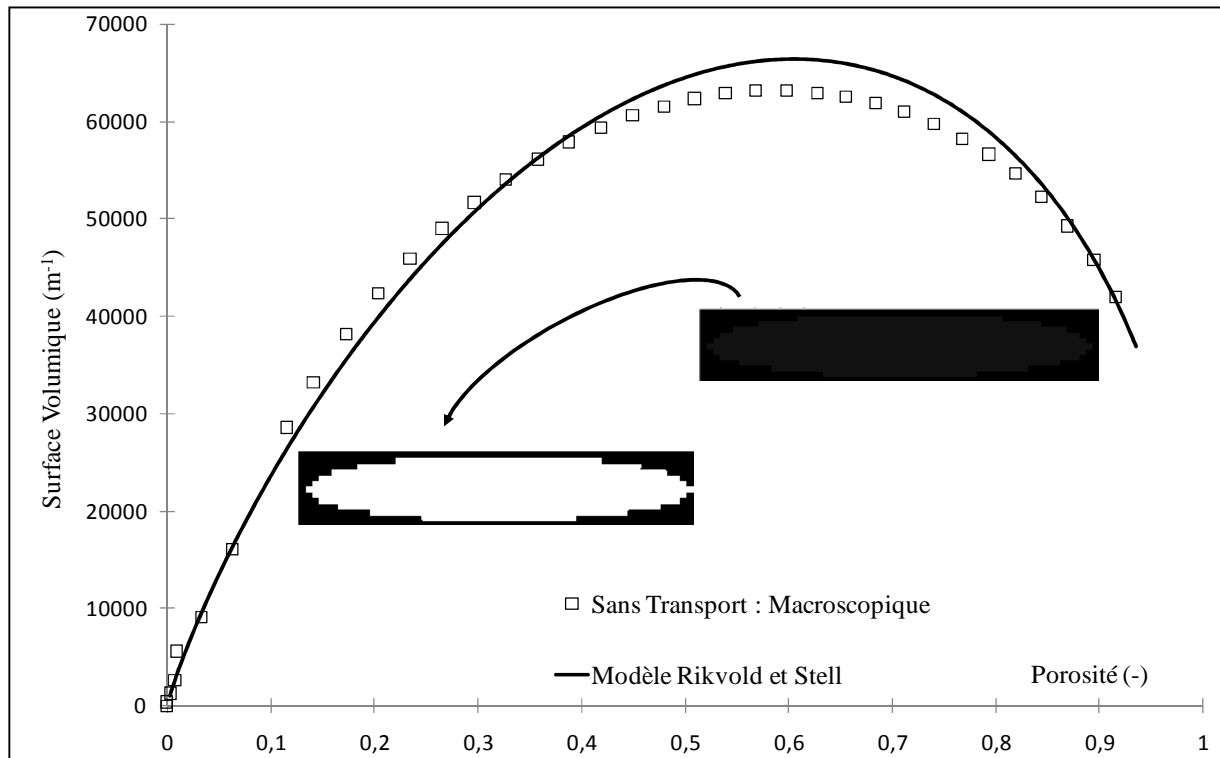


Figure II.15 Evolution de la surface volumique dans un toron en fonction de l'évolution de sa porosité : calcul avec la version sans transport du modèle macroscopique. Présentation d'une tranche de l'image de toron utilisée.

7. Conclusion

Les hypothèses fondatrices du modèle, les solutions numériques retenues et finalement leur validation ont été présentées. L'outil prédictif d'un dépôt matriciel par I-CVI s'appuie sur deux programmes, chacun dédié à une échelle spécifique d'étude et dont les principales caractéristiques sont rappelées dans le tableau II.3. Tous deux sont capables de simuler une densification de préforme mais aussi, dans l'optique d'un changement d'échelle, d'évaluer les propriétés effectives dans un milieu poreux. Chacun se décline en trois versions rendant chacune compte de conditions d'élaboration spécifiques :

- Source interne pour les précurseurs à faible décomposition (méthane pour le dépôt de pyrocarbone)
- Source externe pour les précurseurs à vitesse de décomposition plus importante (propane pour le dépôt de pyrocarbone, MTS pour le dépôt de SiC)
- Sans transport dans le cas d'une élaboration avec des vitesses de dépôts suffisamment faibles pour supposer une répartition homogène du gaz réactif.

L'approche multi-échelle mise en place consiste à déterminer les lois d'évolution des coefficients effectifs au moyen de DMC. Elles seront par la suite intégrées dans LIRWa pour réaliser une simulation de l'infiltration ou pour accomplir un changement d'échelle similaire. La validation du fonctionnement des programmes étant acquise, des applications concrètes ont été entreprises par la suite. Une étape préliminaire est nécessaire et fait l'objet du chapitre suivant : l'acquisition des représentations tridimensionnelles des préformes étudiées.

Nom	Diffusion Monte Carlo	Large-scale Infiltration Random Walkers
Quelle échelle ?	Microscopique	Macroscopique
Quelles versions ?	(1) Source interne (2) Apport extérieur (3) Sans Transport	
Quels calculs ?	Simulation densification Tenseur de diffusion + constante de réaction (pas d'altération morphologique de l'image)	
Images utilisées	Images binarisées uniquement	Images en niveau de gris
Déplacement des marcheurs	Application des théories de la cinétique des gaz [LOE34] : plusieurs évènements sont possibles (collision avec une paroi, choc intermoléculaire, avancée) lors de l'évolution du marcheur.	Méthode diffusive : déplacement Brownien conditionné par la valeur de la diffusivité locale, cette dernière est liée au niveau de gris local puis aux caractéristiques géométriques locales (porosité, surface volumique)
Réaction avec le solide	Tirage aléatoire d'un nombre comparé avec la probabilité de collage. Cette grandeur référence est une donnée utilisateur.	Tirage aléatoire d'un nombre comparé à une probabilité de survie. Cette grandeur référence est une fonction de la constante de réaction locale, du temps de résidence dans le voxel et de la surface volumique locale.
Avancée du dépôt	Incrément du niveau de gris du voxel fluide le plus proche. Re-facettisation à la volée	Dépôt volumique et en surface de la préforme. Incrément des grandeurs géométriques locales

Tableau II.3 Caractéristiques des outils numériques développés

Le paramétrage des deux codes est présenté en annexe C.

Symbole	Définition	Unité
A	Coefficient intervenant dans cinétiques Langmuir Hinshelwood	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
a, b	Constantes de calibration	-
c	Concentration microscopique	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C	Concentration macroscopique	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_r	Concentration aux bornes des réservoirs	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_{//}$	Coefficient de diffusion parallèle aux fibres	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{\perp}	Coefficient de diffusion transverse aux fibres	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Da	Nombre de Damköhler	-
D_g	Coefficient de diffusion du gaz	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D^{eff}	Coefficient de diffusion effectif	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
\underline{D}^{eff}	Tenseur de diffusion effectif	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{max}	Coefficient de diffusion maximum	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre hydraulique de pore	m
f	Densité de probabilité des positions et des vitesses moléculaires	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-9} \cdot \text{s}^3$
Fdt	Facteur de découplage en temps	-
H	Demi-épaisseur du pore entre les plaques	m
h	Epaisseur de solide formée	m
\underline{H}	Matrice d'Hessien	-
I	Fonction identité	-
$I(x,y,z)$	Niveau de gris local	-
J	Flux normal net incident du gaz	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k	Constante de réaction	m/s
\tilde{k}	Coefficient d'appauvrissement	-
k_B	Constante de Boltzmann	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
k^{eff}	Constante de réaction effective	s^{-1}
k_{het}	Constante de réaction hétérogène	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Kn	Nombre de Knudsen	-
L	Dimension caractéristique d'infiltration	m
L_2	Norme du champ de concentration	-
L_{vox}	Taille d'un voxel	m
l_z	Demi-largeur de l'image	m
$M(,)$	Distribution Maxwellienne	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-9} \cdot \text{s}^3$
M	Masse molaire du solide	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
m	Masse	kg
\mathbf{n}	Vecteur normal aux parois	-
N_A	Nombre d'Avogadro	-
N_m	Nombre de marcheurs	-
N_{voxels}	Nombre de voxels	-
\underline{P}	Matrice de passage	-

Symbole	Définition	Unité
P_i	Probabilité	-
p	Pression	Pa
P_c	Probabilité de collage	-
P_s	Probabilité de survie	-
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
\mathbf{r}	Vecteur de déplacements	m
r_0	Rayon des fibres	m
R_{het}	Taux de réactions hétérogènes	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
R_{hom}	Taux de réactions homogènes	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
R_s	Ratio stœchiométrique entre solide et gaz	-
S_{hom}	Terme source des réactions homogènes	$mol.m^{-9}.s^2$
T	Température	K
t	Temps de simulation	s
t_{conv}	Temps de convergence	s
U	Tirage aléatoire uniforme	-
v	Vitesse d'agitation moléculaire	$m.s^{-1}$
\mathbf{v}	Vecteur de vitesse	-
V	Volume du milieu	m^3
V_{conv}	Volume de convergence	m^3
V_f	Volume de fluide	m^3
V_{vox}	Volume d'un voxel	m^3
\mathbf{x}	Vecteur de position	-
x,y,z	Composantes du vecteur de position	-
\mathbf{x}_{in}	Vecteur de position initial	-
\mathbf{x}_f	Vecteur de position final	-
α	Ordre de la réaction chimique	-
ΔI	Facteur de densification	-
ΔV	Volume relatif	m^3
$\delta\varepsilon$	Incrément de porosité	-
δt	Incrément de temps	s
$\underline{\delta x}_i$	Déplacement d'un marcheur	m
ε	Fraction volumique de fluide ou porosité	-
ε_0	Porosité initiale	-
ε_s	Porosité de seuil	-
Φ	Module de Thiele	-
φ	Angle azimutal	radians
Γ_i	Tirages aléatoires	-
λ	Libre parcours	m
η	Tortuosité	-
η^{eff}	Tortuosité effective	-
$\Omega(,)$	Intégrale de collision	$mol.m^{-9}.s^2$
Ω_s	Volume molaire du solide	$m^3.mol^{-1}$
ρ	Densité	-

Symbole	Définition	Unité
σ_c	Diamètre de collision	m
σ_v	Surface volumique	m ⁻¹
θ	Angle d'élévation	radian
χ	Ratio des vitesses de dépôt	-
$\langle \bullet \rangle$	Opérateur de moyenne	-

Tableau II.4 Nomenclature des symboles utilisés

Chapitre III : Acquisition et présentation des images

1. La tomographie aux rayons X	67
1.1. Principes de la technique	68
1.2. Dispositifs	70
1.3. Les algorithmes de reconstruction	72
1.4. Les artefacts numériques.....	74
2. Acquisition et présentation des composites SiC/SiC	75
2.1. Les échantillons	75
2.2. Système d'acquisition utilisé	76
2.3. Représentation de composites SiC/SiC.....	77
2.4. Segmentation des images tomographiques	77
2.5. Caractéristiques géométriques des composites SiC/SiC.....	81
3. Acquisition et présentation des composites C/C	82
4. Conclusion.....	84

La présentation et la validation de la solution numérique a fait l'objet du précédent chapitre. Celui-ci décrit les images des matériaux utilisées comme point de départ pour la modélisation ainsi que la technique et le protocole utilisé pour leur acquisition. L'étude doit se porter sur des descriptions aussi fines que possibles du véritable matériau. Dès lors, une génération d'images tridimensionnelles de préformes aux propriétés idéales est proscrite. L'acquisition par tomographie aux rayons X a été retenue car permettant une visualisation précise de la préforme aux dimensions d'intérêt : de l'échelle d'une fibre à celle d'une éprouvette de matériau composite.

La première partie de ce chapitre détaille la technologie d'acquisition retenue : depuis les principes physiques aux algorithmes de reconstruction du volume final. Le protocole expérimental d'acquisition des composites SiC/SiC et C/C est présenté puis justifié. L'outil numérique dédié à l'étude microscopique des matériaux requiert des images binaires. La nécessaire segmentation des images tomographiques représentatives de cette échelle est également abordée. Finalement, le chapitre se clôt par une première description géométrique des matériaux.

1. La tomographie aux rayons X

Tomographie provient de la racine grecque tomê, signifiant coupe, et ainsi signifie représentation en coupes. Son principe, illustré figure III.1, repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction des rayons avec la matière. Un faisceau de rayons X quitte une source pour ensuite traverser l'échantillon puis un détecteur. Les données acquises lors de la prise de mesure, appelées projections, sont collectées suivant des orientations multiples et ensuite utilisées pour reconstruire une image numérique en niveaux de gris. Dans le cas de la tomographie aux rayons X, le faisceau parcourant l'échantillon subit à la fois une atténuation d'énergie et un déphasage [BAR57]. On évoque alors la tomographie d'absorption ou de phase en fonction de la grandeur mesurée lors de l'acquisition. L'image tomographique obtenue est une cartographie des coefficients d'absorption locaux dans le premier cas et du déphasage dans le second.

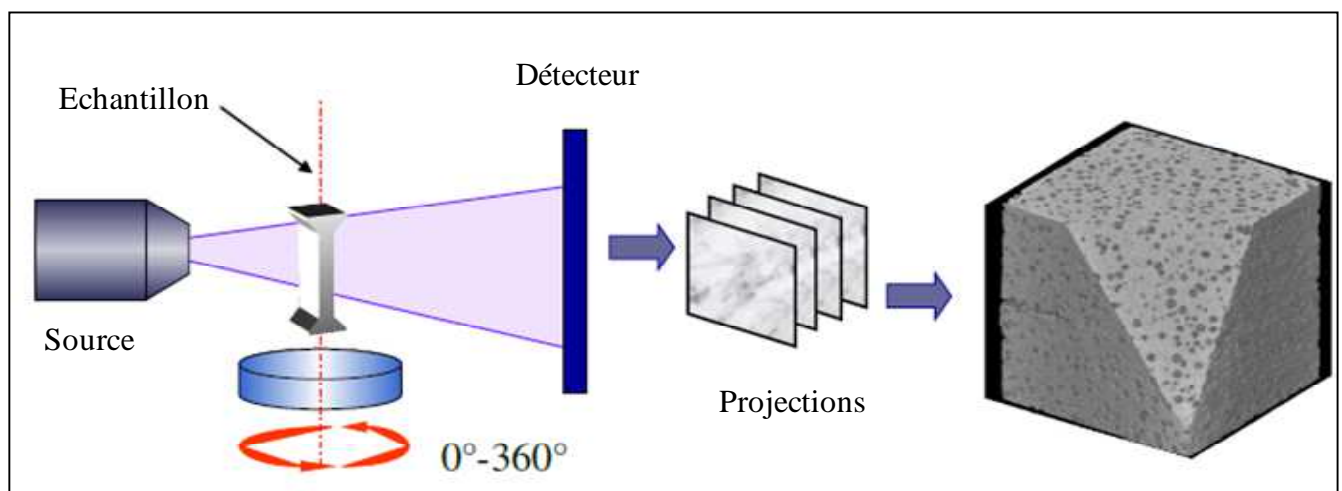


Figure III.1 Principe de la tomographie aux rayons X

1.1. Principes de la technique

1.1.1. Tomographie d'absorption : l'atténuation des rayons X

Les rayons X sont composés de particules appelées photons. L'atténuation de l'énergie du rayon est causée par plusieurs phénomènes se produisant dans la matière traversée [BLA90]. Tout d'abord, l'absorption de photons par un atome génère un effet dit photoélectrique. Il se produit lorsqu'un rayon X arrive à proximité d'un électron d'une couche profonde avec suffisamment d'énergie pour pouvoir l'éjecter. L'interstice laissé par l'électron éjecté est rempli par un électron d'une couche plus superficielle, qui laisse alors échapper un rayon X de fluorescence lors de sa "descente".

Plusieurs phénomènes diffusifs peuvent générer une diminution des photons. L'effet Compton [COM23], ou diffusion incohérente, se produit lorsqu'un photon entre en collision avec un électron périphérique peu lié à l'atome. Il est alors dévié et cède une partie de son énergie à cet électron. La diffusion de Rayleigh (ou diffusion cohérente) intervient lorsque les photons entrent en collision élastique avec un électron : ils sont déviés mais leur énergie est stable.

Finalement, un photon très énergétique (au moins 1,022 MeV) à proximité d'un noyau atomique est susceptible, sous l'influence du champ électrostatique, de se transformer en une paire positon-électron. L'impact de ces différents phénomènes dépend à la fois de l'énergie du faisceau E et du numéro atomique Z du matériau. La création de paires nécessite des énergies très importantes, à l'inverse de l'effet photoélectrique. L'effet Compton devient prépondérant pour une énergie de l'ordre de la dizaine de keV mais seulement si les atomes possèdent un nombre faible de protons.

La loi de Beer-Lambert fournit le ratio entre le nombre de photons transmis N et incidents N_0 , le long du trajet s parcouru par le faisceau de rayons X. Cette relation fait également intervenir le coefficient local d'absorption ou d'atténuation linéique μ .

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\int_s \mu(s) ds\right) \quad (\text{III.1})$$

Le coefficient d'absorption varie en fonction de la composition et de l'épaisseur de la zone de l'échantillon traversée. Son expression est ainsi une fonction de l'énergie du faisceau, du numéro atomique du matériau, de sa densité ρ et de son épaisseur K [ATT68].

$$\mu \approx K \cdot \rho \cdot \frac{E^3}{Z^4} \quad (\text{III.2})$$

La tomographie d'absorption exploite ces phénomènes : chaque projection est une cartographie de l'absorption des rayons X selon une direction spécifique. A l'aide des informations suivant plusieurs orientations, les algorithmes de reconstruction permettent

d'identifier l'absorption de l'échantillon en tout point de l'espace scanné et ainsi créer l'image tomographique tridimensionnelle.

1.1.2. Tomographie de phase : déphasage d'une onde

Un faisceau de rayons X subit une modulation de sa phase pendant sa traversée d'un échantillon ou plusieurs de ses constituants. Un déphasage qui s'ajoute aux phénomènes d'absorption est alors généré. La figure III.2 illustre le passage d'un faisceau dans un matériau inhomogène, dans le cas 2D. La modulation de phase φ intervenant s'exprime en fonction de du déphasage subit par l'onde sans présence d'objet φ_0 , de la longueur d'onde λ et du complément à l'unité de l'indice de réfraction du matériau δ . Ce dernier terme apparaît sous forme intégrale. Elle correspond au déphasage subi par le rayon X et à la grandeur qui doit être mesurée lors de l'acquisition.

$$\varphi(x_1, y_1) = \varphi_0 - \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \int_{x_0}^{x_1} \delta(x, y_1) dx \quad (\text{III.3})$$

En imagerie, ce phénomène est exploité lorsque le contraste d'atténuation est faible entre les constituants de l'échantillon. Le dispositif est identique à celui utilisé pour la tomographie d'absorption. Le passage entre ces deux modes d'acquisition est possible en augmentant l'écart entre l'échantillon et le détecteur. La distance de propagation des rayons déphasés est alors accrue : des interférences entre des parties du faisceau déviées différemment se produisent et font apparaître le contraste de phase. Ce principe est valide uniquement dans le cas d'un faisceau monochromatique.

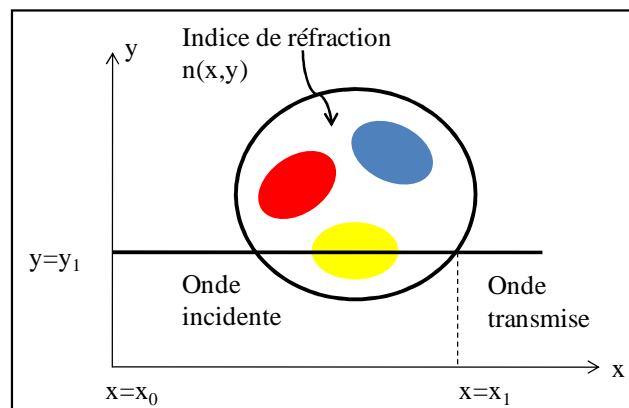


Figure III.2 Schéma de principe de la transmission d'une onde à travers un matériau inhomogène

Plusieurs méthodes existent pour mesurer la différence de phase : l'interférométrie [MOM95], la technique Schlieren [ING95] ou encore la technique de la propagation. Cette dernière exploite la diffraction de Fresnel : le faisceau subit de légères déflexions aux interfaces rencontrées. Si le faisceau est cohérent et monochromatique, ces dernières génèrent des interférences qui varieront avec la distance échantillon-détecteur. Des acquisitions pour plusieurs écarts échantillon-détecteur livrent autant d'images d'interférences qui au moyen

d'un algorithme adapté [CLO99, CLO01] mènent à la mesure du déphasage. Cette opération est ensuite répétée sur une série d'angles d'incidence afin d'étudier tout l'échantillon.

1.2. Dispositifs

La pratique de l'imagerie tomographique est possible depuis un appareil de laboratoire ou un synchrotron. Ces différentes installations possèdent une source, une platine de rotation de l'échantillon et un détecteur de rayons X. Cet ensemble, dont les constituants sont détaillés dans cette sous-section, conditionne la résolution des images pouvant être atteinte par chaque dispositif. Un appareil qui influe sur le faisceau et qui est propre aux installations en synchrotron est également présenté : le monochromateur.

1.2.1. Les sources d'émission de rayons X

1.2.1.1. Le synchrotron

Cette installation, illustrée figure III.3, est destinée à l'accélération à haute énergie de particules élémentaires [RAO93]. Des électrons sont émis depuis un canon puis subissent une accélération linéaire. Les particules sont ensuite transmises à un nouvel accélérateur (le booster), circulaire cette fois, pour atteindre des énergies importantes. Elles sont ensuite injectées pour plusieurs heures dans un anneau encore plus grand, dit de stockage. Des aimants de courbure dans l'anneau de stockage dévient les électrons. Au contact de ces aimants, les particules vont émettre un rayonnement synchrotron tangentielllement à leur trajectoire. La présence d'onduleurs force l'ondulation des électrons et génère des faisceaux de lumière plus intenses. Des aimants de focalisation rendent le faisceau d'électrons le plus fin possible obtenant ainsi une lumière synchrotron très intense. Ce rayonnement est collecté à différents endroits du tore pour les acquisitions d'images : les lignes de lumière.

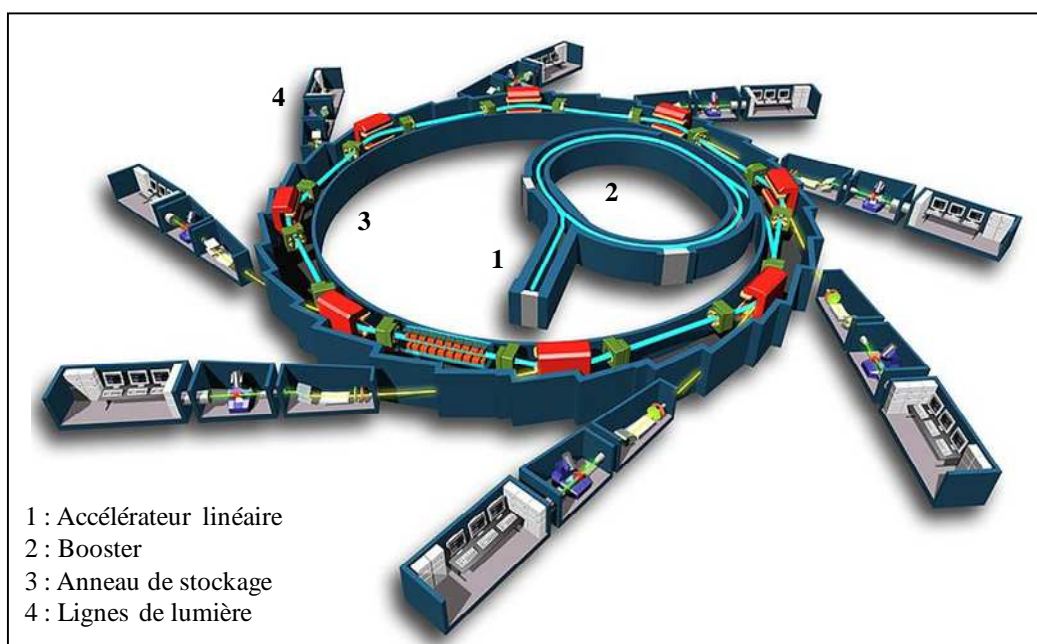


Figure III.3 Schéma d'un synchrotron

Cette technologie fournit un faisceau quasi-parallèle et cohérent pour une énergie élevée. Elle est dès lors adaptée à l'acquisition d'images de forte résolution en tomographie d'absorption et de phase.

1.2.1.2. Source de laboratoire

Les tomographes de laboratoire utilisent comme source un tube dont l'anode et la cathode sont reliées par un filament. Les rayons X sont issus d'un bombardement d'électrons de l'anode métallique faisant suite à l'application d'une forte tension. Le flux de photons est directement lié au flux d'électron et donc au courant traversant le filament. Pour certaines tailles d'échantillon, les fortes résolutions d'acquisition (inférieures à 5 μm) sont inaccessibles car nécessitant un flux que les sources actuelles ne peuvent fournir. De plus, le faisceau émis n'est pas cohérent et ne peut être rendu monochromatique. Cette source ne permet donc pas d'effectuer de la tomographie de phase.

1.2.2. Le détecteur

Un détecteur, illustré figure III.4, possède d'abord un scintillateur qui convertit les rayons X en une image visible. Cette fonction est remplie par une couche de mince, déposée sur du verre, contenant des éléments lourds absorbants et un élément dopant ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ ou $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ par exemple). L'image est ensuite projetée au moyen d'un système d'objectifs sur une caméra dite CCD (Charge Coupled Device). Une lame de verre au plomb est intercalée entre le scintillateur et les objectifs afin de bloquer les rayons X et de protéger les optiques. Les lentilles utilisées pour le montage optique possèdent un objectif à miroirs robuste pour résister aux environnements avec des rayons X durs. Différentes résolutions spatiales sont dès lors possibles en modifiant le système d'objectifs utilisé.

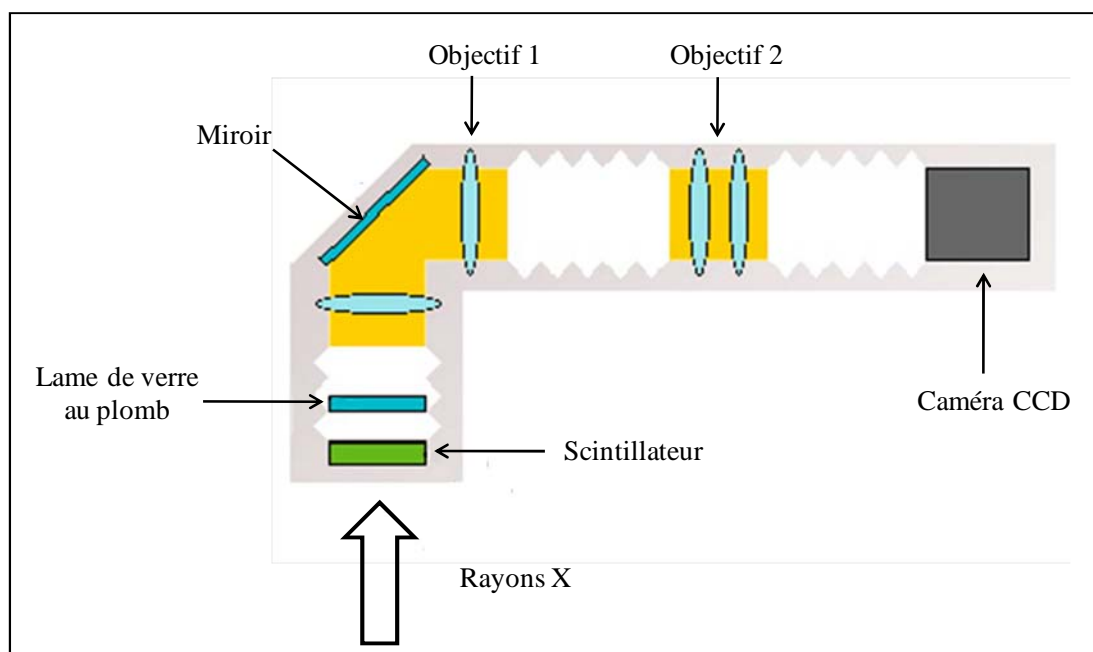


Figure III.4 Schéma du dispositif de détection des rayons X [COI03]

1.2.3. Le monochromateur

Un faisceau est qualifié de monochromatique s'il n'est formé que d'une fréquence ou d'une bande très étroite de fréquence au niveau de son spectre. Cette qualité prévient certains artefacts lors de la reconstruction tomographique et permet une appréciation plus fine des coefficients d'absorption.

Le monochromateur intervient entre la source et l'échantillon pour sélectionner une gamme la plus étroite possible de longueur d'onde. La dispersion ou la diffraction du faisceau n'est utilisable que si tous les rayons lumineux sont parallèles ou de manière approximative. Dans la pratique, les faisceaux lumineux sont presque toujours divergents, et il est nécessaire d'utiliser un collimateur pour rendre les rayons parallèles. Le reste de l'appareil est constitué d'un montage optique exploitant le phénomène de diffraction par un cristal pour séparer les différentes longueurs d'onde. L'utilisation de monocristaux de silicium (par opposition aux cristaux naturels) fournit une largeur spectrale plus fine, favorisant les acquisitions à haute résolution. Le faisceau de longueur d'onde choisie est ensuite dirigé vers une fente de sortie par un système mécanique.

1.3. Les algorithmes de reconstruction

L'obtention d'une distribution tridimensionnelle à partir des projections 2D mesurées repose sur des techniques numériques de reconstruction. Ainsi, une grande variété d'algorithmes a été proposée depuis l'émergence de la technique dans les années 1970. La théorie de la reconstruction d'un objet depuis une série de projections est basée sur les travaux de Radon [RAD17]. L'expérience est illustrée figure III.5a avec deux repères : un premier associé à l'échantillon $(0, x, y)$ et un second au faisceau $(0, s, u)$.

Chaque projection est modélisée par une transformée dite de Radon $p(s, \theta)$ représentant une grandeur locale $f(x, y)$ à reconstruire (les coefficients d'absorption par exemple). Cette transformée correspond à l'intégrale des valeurs de cette grandeur le long du trajet L décrit par le faisceau (trajet appelé communément rayon de projection) [KAK01].

$$p(s, \theta) = \int_L f(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(s \cos \theta - u \sin \theta, s \sin \theta + u \cos \theta) du \quad (\text{III.4})$$

Ce rayon est défini par deux paramètres : sa distance à l'origine s puis l'angle θ formé par les axes $(0x)$ et $(0y)$. Le pas d'intégration du représente la variation élémentaire de longueur sur le rayon de projection. Le sinogramme figure III.5b représente les projections du plan de coupe suivant toutes les orientations balayées. La valeur du niveau de gris des voxels de l'image tridimensionnelle reconstruite est déterminée à partir de ce relevé. La reconstruction tomographique consiste primordialement en la résolution d'un problème d'inversion. Deux grandes familles de méthodes existent et font l'objet de la suite de cette sous-section.

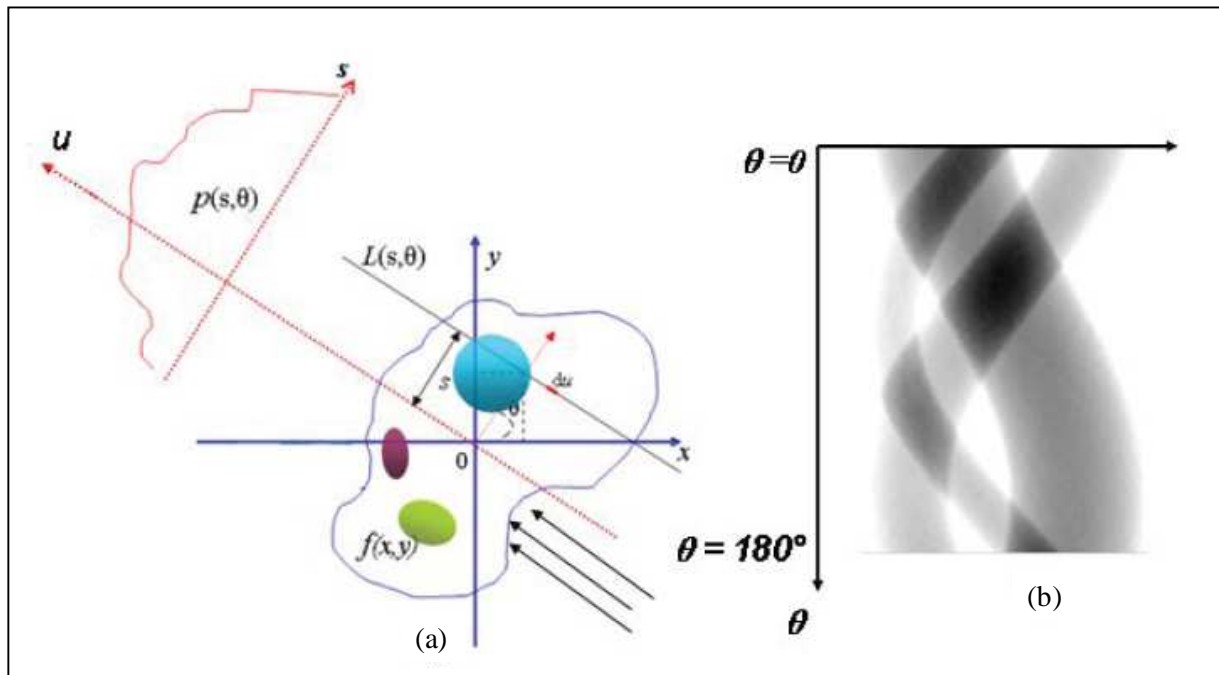


Figure III.5 (a) Vue d'un plan de coupe de l'échantillon analysé et mesure des projections. (b) Allure schématique du sinogramme correspondant à ce plan de coupe [NGU08]

1.3.1. Les méthodes analytiques

Les différentes techniques sont basées sur l'inversion analytique de la transformée de Radon. La rétroprojection directe consiste, pour chaque point $M(x, y)$ du plan de coupe considéré, à superposer les contributions de l'ensemble des rayons passant par un même point. Cela revient à calculer sous forme discrétisée l'intégrale de la transformée de Radon $p(s, \theta)$ pour toutes les valeurs angulaires θ . Cette relation fait intervenir le nombre total de projections n_θ , le pas angulaire entre deux projection $\Delta\theta$ et la $k^{\text{ième}}$ position angulaire θ_k .

$$f(x, y) = \sum_{k=1}^{n_\theta} p(s, \theta_k) \Delta\theta \quad (\text{III.5})$$

La distribution de la grandeur $f(x, y)$ n'est pas estimée de manière précise. Elle génère, à l'extérieur de la représentation de l'échantillon, des voxels non nuls censé ne contenir aucune information. Ces artefacts en étoile peuvent être éliminés en utilisant une technique plus aboutie comme la méthode de la rétroprojection filtrée. L'application préalable d'un filtre affecte des valeurs positives et négatives aux projections. Ces valeurs se compensent lors de la superposition, ne conservant que l'image réelle de l'échantillon [FEL84].

Ces méthodes subissent des limitations inhérentes à l'expérimentation. La reconstruction de la grandeur $f(x, y)$ est réalisée à partir de projections continues. Ceci suppose un nombre infini de ces projections, ce qui n'est pas le cas. De plus le nombre de rayons de projections est fini car les projections sont enregistrées sur des points discrets. L'image obtenue ne peut donc pas être considérée comme une solution exacte mais comme une approximation de $f(x, y)$.

1.3.2. Les méthodes algébriques

Le but de ces méthodes est de déterminer de manière itérative une évaluation de la distribution de l'échantillon et ce par comparaison des projections de l'image potentielle avec les projections mesurées. Les vecteurs de projection p_j (où j est le $j^{\text{ième}}$ rayon de projection) sont couplés aux vecteurs f_i de la grandeur à reconstruire (où i est le $i^{\text{ième}}$ voxel à reconstruire) par une matrice de projection \underline{R} .

$$p_j = \sum_{i=1}^N R_{ji} f_i \quad (\text{III.6})$$

Chaque coefficient caractérise la contribution du voxel i au rayon de projection j : c'est la probabilité qu'un évènement de ce voxel soit détecté dans cette projection. Le problème de reconstruction serait théoriquement résolu par inversion de cette matrice. En pratique, cela n'est pas possible du fait de sa taille et que le bruit des données expérimentales constitutives des coefficients peut générer un système qui n'admet pas de solution unique. Dès lors, l'inversion est accomplie par itérations successives dans lesquelles l'écart entre projections calculées et mesurées est ajusté. Les méthodes algébriques listées de manière non exhaustive tirent leur originalité de la manière dont la correction est réalisée.

Dans la méthode ART (Algebraic Reconstruction Technique), chaque rayon de projection est utilisé pour corriger tous les voxels qu'il traverse [GOR70]. Cet algorithme converge rapidement mais devient instable en présence de données bruitées [GOR74]. La méthode SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique) pallie ce défaut : un voxel est corrigé simultanément à partir de tous les rayons le traversant [TRA90].

Des outils itératifs statistiques, tels la méthode MLEM (Maximum Likelihood Expectation Maximization) ont été développés. Elle est basée sur la maximisation d'un critère appelé fonction de vraisemblance. Elle représente la probabilité qu'une image génère les données de projection mesurées [LAN84]. La nouvelle estimation est une correction de l'ancienne par la rétroprojection du rapport des projections mesurées sur les projections estimées. Bien que robuste, cette méthode converge lentement et la sensibilité du critère de convergence se détériore au fur et à mesure que le nombre d'itérations augmente.

1.4. Les artefacts numériques

L'acquisition de tomographies d'absorption génère plusieurs artefacts. Le durcissement du faisceau polychromatique intervient lors de la traversée du matériau. L'absorption rapide de photons à faible énergie relève l'énergie moyenne du faisceau mais atténue le flux global. En conséquence, plus le matériau parcouru est grand, plus le durcissement de faisceau est important. Ce phénomène se manifeste par un cœur de l'image qui paraît moins absorbant (effet cuvette). Il peut être contrôlé en rendant le faisceau monochromatique au moyen d'un

monochromateur. Cette solution est possible uniquement en synchrotron. L'installation de filtres papillons qui atténuent plus le faisceau au bord qu'au centre est alors possible.

Les hot points résultent de la collision directe sur la caméra des photons quittant le scintillateur. La présence sur le volume reconstruit d'une traînée épaisse d'un voxel met en évidence ce phénomène qui disparaît à l'application d'un filtre médian.

Les rings artefacts apparaissent lors de la reconstruction du volume. Ils sont dus à des non linéarités de réponse du détecteur aux intensités lumineuses. Ces artefacts, sont circulaires et centrés sur l'axe de rotation. Plusieurs algorithmes ont été développés pour corriger ce défaut [SIJ04, BER06, BOI06].

Citons également les effets de volume partiel (EVP) qui sont souvent rencontrés en imagerie médicale. Ils interviennent lorsque le scanner est incapable de faire la distinction entre une faible quantité de matériau de forte densité d'une quantité plus importante de faible densité. La moyenne des deux densités est considérée et de l'information est perdue. Des algorithmes pour la correction des EVP sont régulièrement mis au point et améliorés ([HUT98, BOU06]).

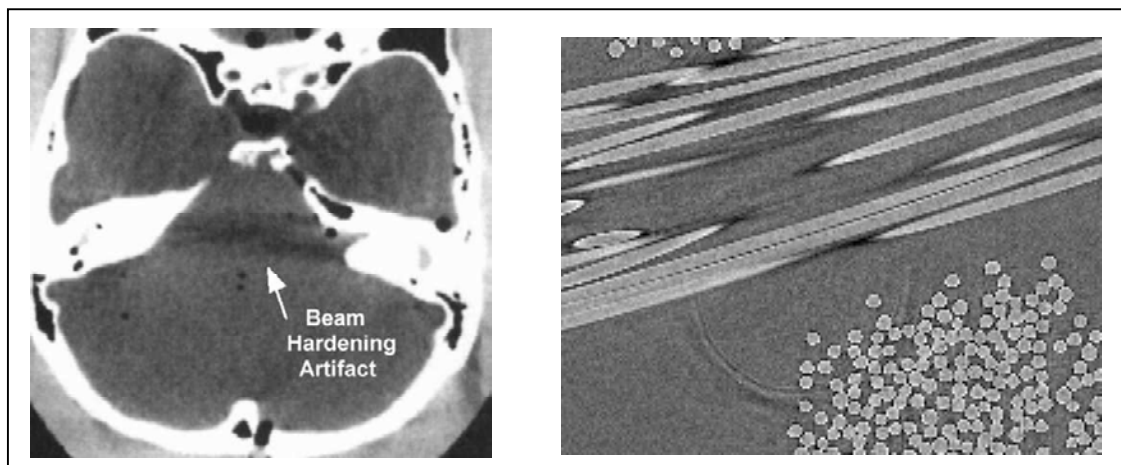


Figure III.6 Exemples d'artefacts : à gauche durcissement de faisceau [GOL07], à droite ring artefact sur une tomographie de fibres SiC

2. Acquisition et présentation des composites SiC/SiC

2.1. Les échantillons

Deux séries de composites SiC/SiC, appelées M1 et M2, sont étudiées. Fournies par Snecma Propulsion Solide chaque série comporte deux matériaux à différents stades d'infiltration. Le premier est un arrangement de fibres SiC consolidés d'une matrice SiC obtenue par voie liquide. Le second a subi le dépôt d'une seconde matrice de SiC, par CVI cette fois. Les échantillons ont été enrobés de résines et usinés suivant le plan de la figure III.7.

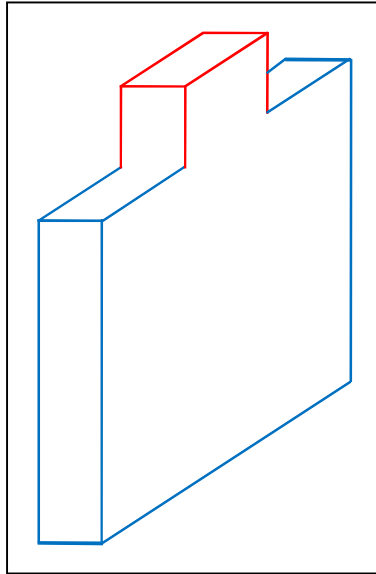


Figure III.7 Géométrie des 4 échantillons acquis

La géométrie est prévue pour permettre l'acquisition d'images tomographiques aux deux échelles d'intérêt sur le même échantillon. L'épaisseur des deux sections parallélépipédiques a été dimensionnée de sorte à ce qu'elles soient intégralement dans le champ du détecteur pour chaque résolution d'acquisition. La partie supérieure sera imagée à très forte résolution (de l'ordre du micron) pour capturer la structure poreuse intra-fil des composites. Les images de la partie inférieure seront acquises à plus basse résolution (plusieurs microns) pour visualiser l'arrangement macroscopique du matériau.

2.2. Système d'acquisition utilisé

L'acquisition des images tomographiques a été effectuée sur la ligne ID19 de l'ESRF de Grenoble. Elle est dédiée à la topographie par diffraction, la microtomographie et l'imagerie par contraste de phase [BAR94]. Dans cette installation, la distance entre la source des rayons X et l'échantillon est de 150 m. Environ 5m avant d'atteindre l'objet se trouve le monochromateur. Son orientation par rapport au faisceau incident garantit une grande cohérence spatiale sur une gamme d'énergie relativement large (de 6 keV à 120 keV). Le scintillateur du détecteur utilisé est constitué d'une fine couche d'oxysulfure de gadolinium dopé au terbium ($Gd_2O_3S:Tb$) déposé sur du verre. L'image est projetée au moyen d'une caméra CCD FRELON (Fast REadout LOw Noise). Développée par le Detector Group de l'ESRF, elle procure simultanément une bonne dynamique (14 bits), un bruit faible et un temps de lecture court [LAB96b]. Elle comprend 2048 rangées de 2048 détecteurs (générant une image de 2048x2048 pixels). Si le volume des données devient trop important, la taille des images peut être réduite à 1024x1024 pixels : c'est le mode binning. Les acquisitions ont été réalisées sans cette option. Les réglages pour les acquisitions ont été choisis de sorte à ce que l'intégralité de la zone d'intérêt du matériau soit à l'intérieur du champ de vue du détecteur. Parmi les configurations possibles listées dans le tableau III.1, des optiques de 1.4 μ m et 5.06 μ m ont été retenues pour l'acquisition à l'échelle microscopique et macroscopique.

Camera FRELON	Optiques (μm)						
	0.28	0.7	1.4	5.06	7.5	20	30
Taille du pixel sans binning (μm)	0.28	0.7	1.4	5.06	7.46	20.00	29.47
Taille du pixel avec binning (μm)	0.56	1.4	2.8	10.12	14.92	40.00	58.94
Champ de vue détecteur	0.57	1.43	2.87	10.36	15.28	40.00	40.00

Tableau III.1 Liste des différentes configurations de taille de pixel et de champ de vue du détecteur associé sur la ligne ID19 (document ESRF)

Les images tomographiques représentatives des deux échelles ont été acquises en absorption avec un faisceau de 20.5 keV d'énergie. La distance entre l'échantillon et le détecteur était de 8mm pour les acquisitions à l'échelle microscopique et 15mm pour les acquisitions macroscopiques. Au total 1500 projections ont été effectuées sur chaque échantillon avec un temps d'exposition de 500ms. Les rotations de l'échantillon sont gérées de manière précise en le positionnant sur un diffractomètre avec un pas de 0.06° . Les images obtenues possèdent une taille de $2048 \times 2048 \times 2048$ voxels. La reconstruction a été réalisée par une technique de rétroprojection filtrée. Chaque voxel est stocké sur un octet, la taille d'une représentation tomographique d'un échantillon est donc approximativement de 8.2 Go. Le temps d'acquisition d'une image tomographique était de l'ordre de 30 minutes.

2.3. Représentation de composites SiC/SiC

Les figure III.8 représente des tranches, dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation durant l'acquisition, des préformes M1 et M2 à l'échelle microscopique. Les échantillons ont pu être placés entièrement dans le champ du détecteur. La résolution utilisée permet de bien rendre compte de l'architecture poreuse du matériau à cette échelle. Les bords du composite présentent une rugosité assez significative. Les rings artefacts assez importants dans la préforme M1 ont été générés lors de la reconstruction. Ils sont plus prononcés que dans la préforme M2. Cela provient à la fois de la présence de solide moins importante dans cette dernière (limitant les détections non-linéaires d'intensité) mais aussi de l'algorithme de reconstruction plus performant : Paganin.

Le contraste dans le mode d'acquisition retenu est issu de la différence entre les coefficients d'absorption des différents constituants du matériau. Mais l'utilisation d'un rayonnement synchrotron de cohérence importante provoque à forte résolution un contraste de phase élevé [CLO96]. Ce phénomène se manifeste par l'apparition d'un liseré noir et blanc à l'interface des constituants. Il n'est que légèrement visible sur les images des préformes, notamment sur les bords extérieurs des fils. Le contraste les différents constituants étant globalement satisfaisant, L'énergie utilisé est donc appropriée à l'acquisition des SiC/SiC avec une matrice SiC obtenue par voie liquide.

2.4. Segmentation des images tomographiques

Le programme DMC nécessite une qualité d'image spécifique dans laquelle le niveau de gris des voxels de la préforme est distinct de ceux appartenant à l'espace poreux. L'opération qui consiste en la séparation de ces phases s'appelle la segmentation. Du fait des besoins

particuliers de ce code, cette étape ne concerne que l'image de la préforme acquise à l'échelle microscopique. Toujours pour satisfaire la convention adoptée lors de la programmation de l'algorithme, une binarisation de l'image est appliquée dans laquelle des valeurs extrémales de niveau de gris sont affectées. La valeur du niveau de gris est nulle pour les voxels de l'espace poreux et égale à 255 pour l'ensemble fibres et matrice voie liquide. Bien que constituées de SiC, il a été observé que les fibres et la matrice présentent des propriétés d'absorption différentes permettant leur identification à l'œil nu sur les images tomographiques. Dès lors, l'utilisation d'outils sophistiqués de morphologie, comme c'est le cas pour la segmentation des C/C [VIG01, MAR07a], n'est pas obligatoire pour obtenir une segmentation satisfaisante.

Avant d'être accomplie, cette binarisation nécessite au préalable l'élimination du bruit généré lors de la reconstruction. Ceci est réalisé en appliquant un filtre médian 3D via le logiciel ImageJ. Ce filtre affecte dans chaque voxel la médiane des niveaux de gris des voxels compris dans une fenêtre de taille prédéterminée. Pour cette application, la taille du filtre média est fixée à 2 voxels dans chacune des trois directions.

La prochaine étape, la distinction des niveaux de gris entre la phase solide et de la phase fluide, est réalisée en s'appuyant sur histogramme de répartition des niveaux de gris de l'image filtrée. Celui-ci présenté dans le cas de M1, figure III.8, met en évidence trois zones distinctes. Chacune de ces zones contient un pic de niveau de gris. Ces sommets permettent d'identifier les phases en présence :

- porosités à l'intérieur et à l'extérieur des fils : niveau de gris inférieur à 95
- matrice voie liquide : niveau de gris entre 95 et 175
- fibres : niveau de gris supérieur à 175

La binarisation souhaitée consiste alors à effectuer un seuillage au niveau de gris permettant de séparer la porosité des autres phases présentes. Ce seuil a été fixé au minimum local entre le premier et le deuxième pic, soit une valeur de 95, de sorte que la porosité possède un niveau de gris nul et la préforme un niveau de gris 255.

Les résultats de ce processus sur une coupe de l'image tomographique sont montrés, dans le cas des matériaux M1, figure III.9. Elle montre l'influence du filtrage sur la segmentation finale. Néanmoins, cet outil n'élimine pas entièrement les rings artefacts dans la totalité des coupes. Les traces de ce défaut qui subsisteraient après le seuillage des niveaux de gris sont éliminées par un nettoyage manuel de l'image.

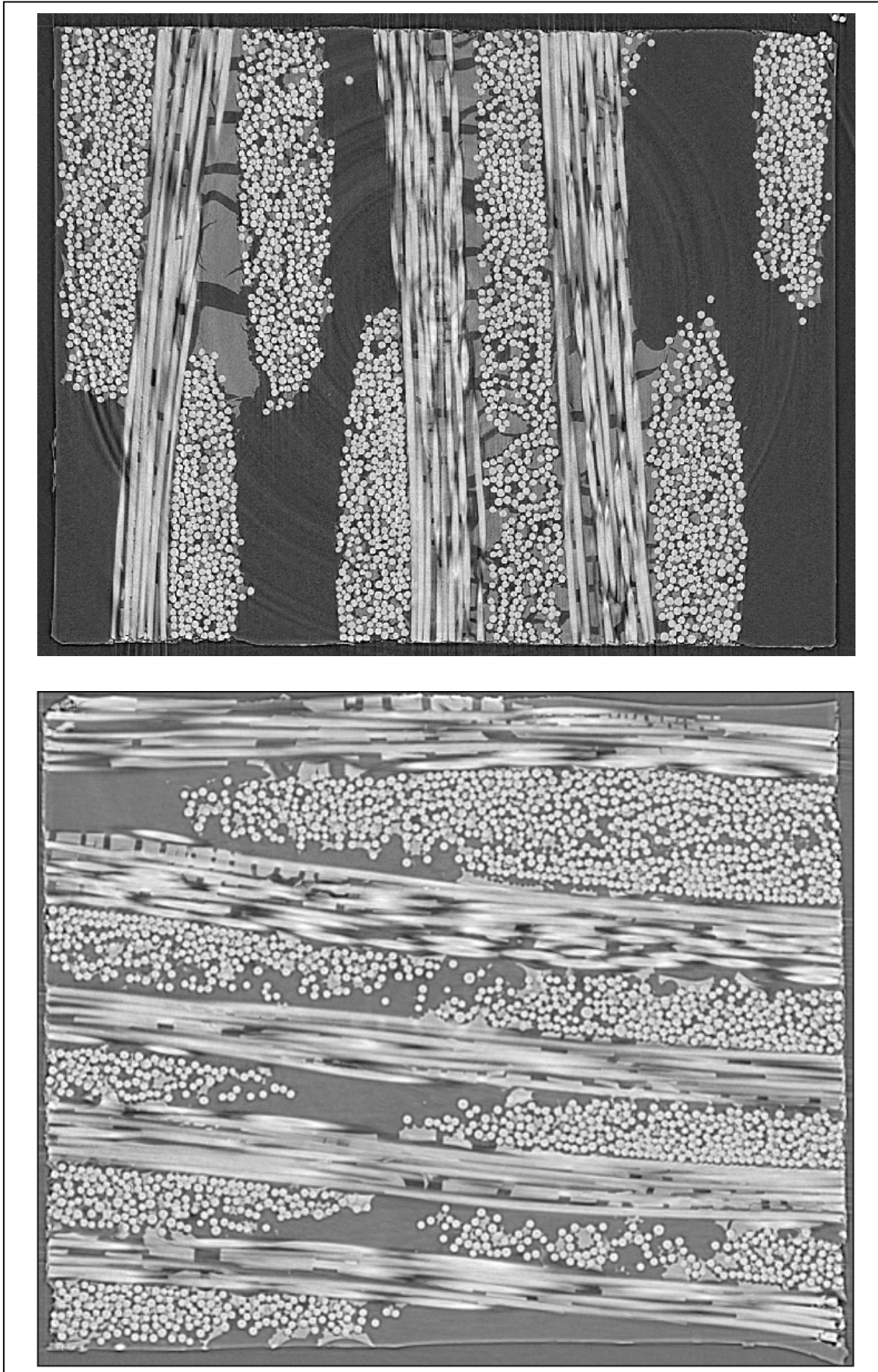


Figure III.8 Coupe dans les images tomographiques des préformes à l'échelle microscopique.
Haut : M1. Bas : M2

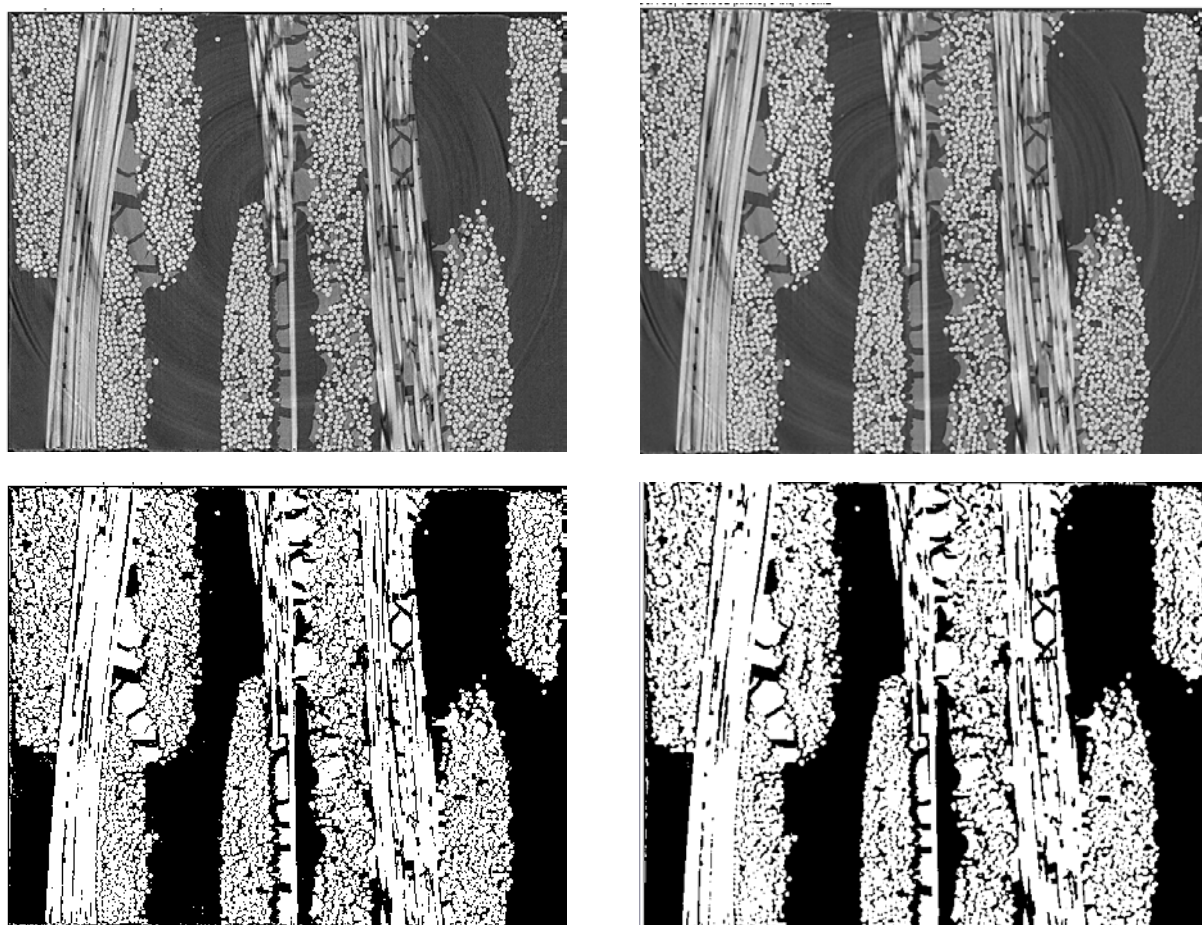
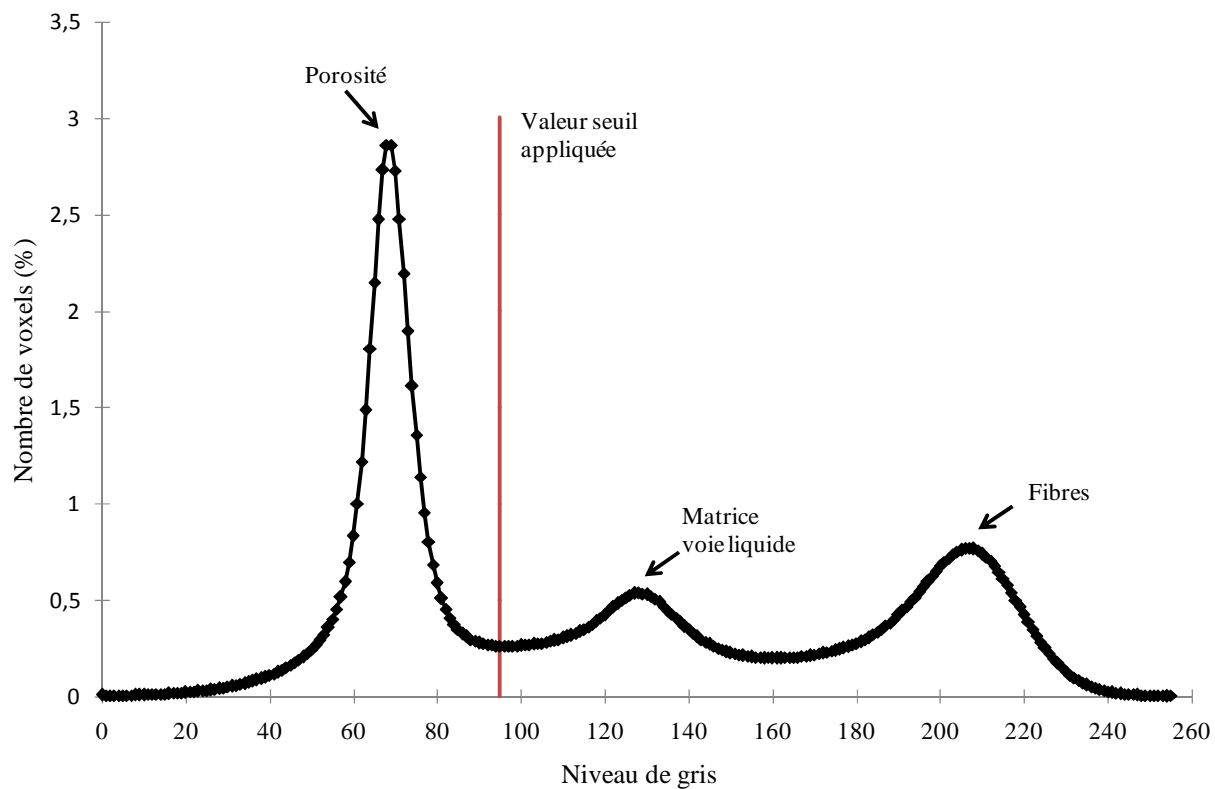


Figure III.9 Histogramme des niveaux de gris de l'image tomographique de la préforme M1 filtrée. Vue d'une coupe après segmentation avec filtrage (à droite) et sans application du filtre (à gauche)

2.5. Caractéristiques géométriques des composites SiC/SiC

2.5.1. Description microscopique du matériau

L'observation des images tomographiques du matériau intégralement densifié et seulement avec matrice voie liquide à l'échelle intra-fil permet de dresser plusieurs constats. Les fibres dans une même direction de tissage sont parallèles et possèdent un diamètre constant. La morphologie des fils est ovoïde avec une tendance à l'écrasement du à la présence de matrice voie liquide. Cet écrasement peut même être à l'origine de la jonction entre deux fils. Certaines fibres sont isolées, cette séparation intervient probablement lors du tissage des fils.

La voie liquide s'insère par petits agglomérats entre les fibres sans pour autant combler toute la porosité à l'intérieur du fil. De plus gros paquets de cette matrice sont déposés à la périphérie de certains fils, préférentiellement entre les fils de chaîne et les fils de trame. Cette première matrice a subi un refroidissement à la fin de son élaboration. Ce phénomène est à l'origine des fissures distinguables sur les paquets en bord de fil. A l'intérieur de ceux-ci, la matrice s'est simplement contractée, laissant un écart avec les fibres de l'ordre du micromètre.

Cet espace est suffisant pour l'infiltration de la matrice par voie gazeuse. Même si elle est présente à l'intérieur des fils, elle se dépose principalement à leur périphérie. Les dépôts à cet endroit des fils paraissent assez rugueux, l'épaisseur est logiquement plus faible à la périphérie interne qu'externe. La figure III.10 illustre notamment l'influence des fibres isolées sur le dépôt de matrice par voie gazeuse. Il s'effectue de manière circulaire autour de la fibre, limitant le transfert de gaz dans la zone aval et favorisant la création de porosité fermée.

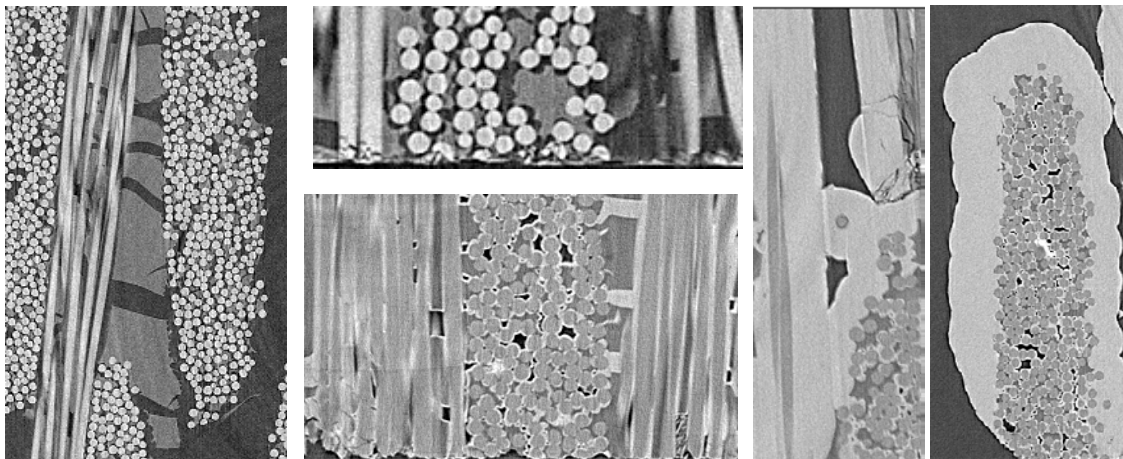


Figure III.10 Régions distinctes du matériau avec et sans densification par CVI

2.5.2. Structure poreuse à l'échelle microscopique

La porosité est calculée dans plusieurs sous images de l'image à haute résolution. Les distributions, figure III.11, qui sont dressées présentent la structure de la porosité dans chaque préforme. L'histogramme afférent au composite non densifié M1 met en évidence 2 régions distinctes. La première s'étend jusqu'à 35% de porosité et constitue la microporosité intra-

torons tandis que la seconde zone représente les macropores séparateurs des fils. La préforme M2 possède également cette dualité structurale mais elle est moins prononcée. Le motif pour les porosités de la préforme M1 comprises entre 5% et 35% glisse dans le cas de la préforme M2 vers des porosités comprises entre 35% et 65%. Ceci est du à la quantité visiblement plus faible de matrice voie liquide dans ce matériau et qui donc comble moins les porosités.

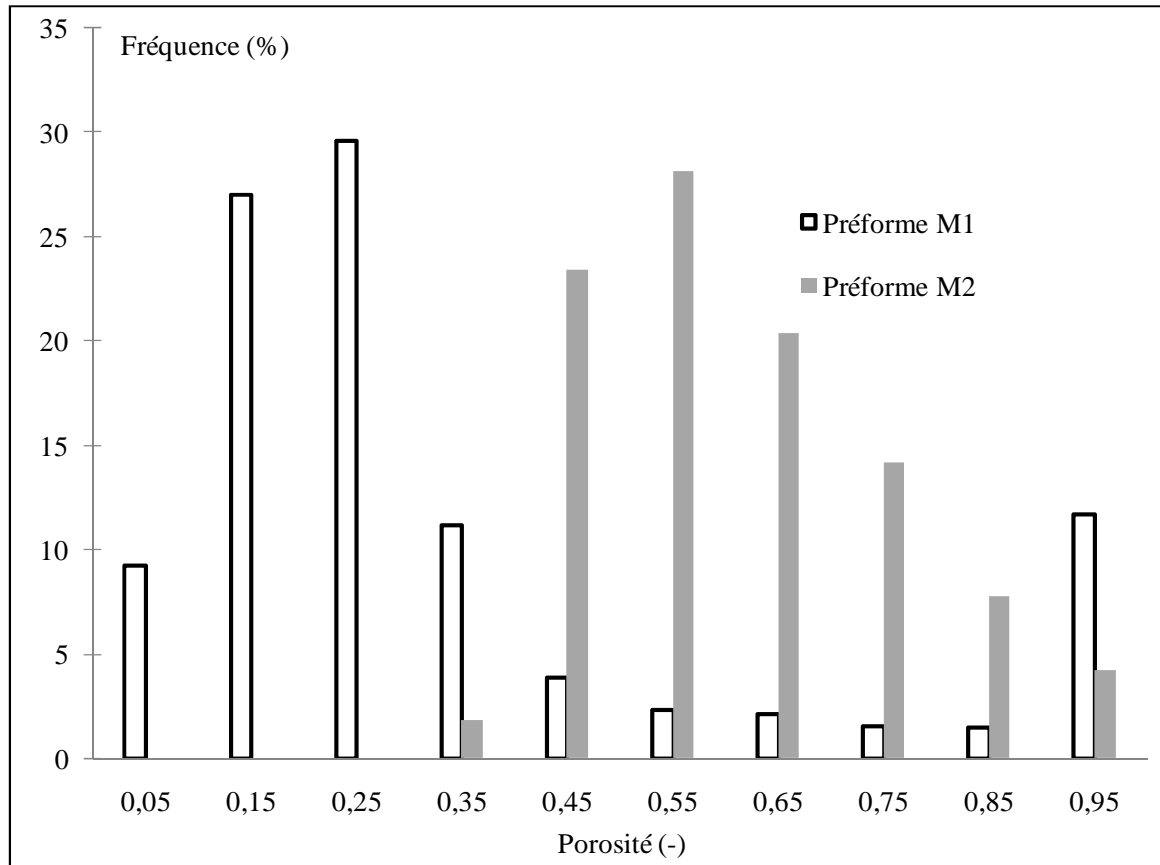


Figure III.11 Distribution de porosité des préformes

3. Acquisition et présentation des composites C/C

L'échantillon, représenté figure III.12a, est un arrangement aiguilleté de fibres de carbones de forme cylindrique, fourni par Snecma Propulsion Solide. Sa masse volumique apparente, mesurée par la méthode Archimède, est d'environ 280kg.m^{-3} et sa porosité ouverte égale à 83%.

L'acquisition a été réalisée à partir d'un tomographe Phoenix Nanotom S de la cellule de transfert technologique TOMOMAT située sur le campus de l'Université de Bordeaux I. Les résolutions atteintes par cet instrument de laboratoire limitent l'acquisition à l'échelle macroscopique de la préforme. Le tube à rayons X est réglable entre 10 keV et 180 keV. Le détecteur en silicium amorphe de la marque Varian possède une taille de pixel de $127\mu\text{m}$ pour des dimensions de 1920×1536 pixels. La meilleure résolution qu'il est possible d'atteindre est de l'ordre de $0.5\mu\text{m}$ par pixel.

Le faisceau étant polychromatique, seule l'acquisition en tomographie d'absorption est possible. La distance échantillon-détecteur, contrôlée par le déplacement horizontal de la platine, est choisie en fonction de la résolution souhaitée. L'acquisition a été réalisée pour une taille de pixel de $25\mu\text{m}$. Le centrage de l'échantillon est piloté suivant l'axe vertical et l'axe horizontal perpendiculaire au faisceau. Une coupe de l'image tomographique obtenue, présentée figure III.12b, met en évidence l'arrangement fibreux ainsi que l'aiguilletage.

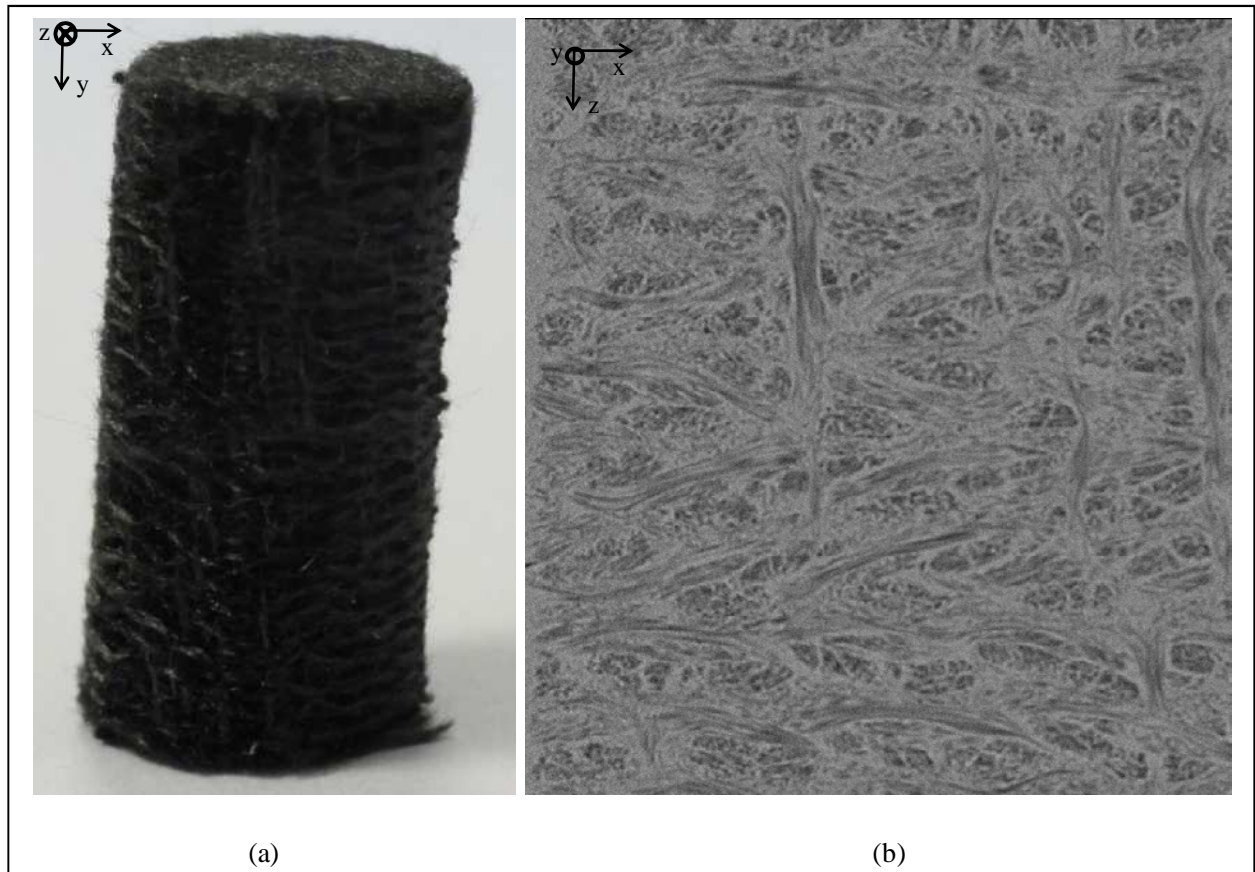


Figure III.12 (a) : Préforme de fibres de carbone avec aiguilletage. (b) : Vue en coupe de l'image tomographique

La reconstruction n'a visiblement pas engendré d'artefact notable. Néanmoins le contraste entre les milieux fibreux et poreux est relativement faible. La dynamique de l'image a été retravaillée avec le logiciel ImageJ : le contraste et la luminosité ont été altérés de sorte à étirer l'histogramme des niveaux de gris initial sur toute la plage des valeurs possibles. Par cette opération, la distinction des deux phases est plus nette, comme en atteste les histogrammes et l'image de la figure III.13.

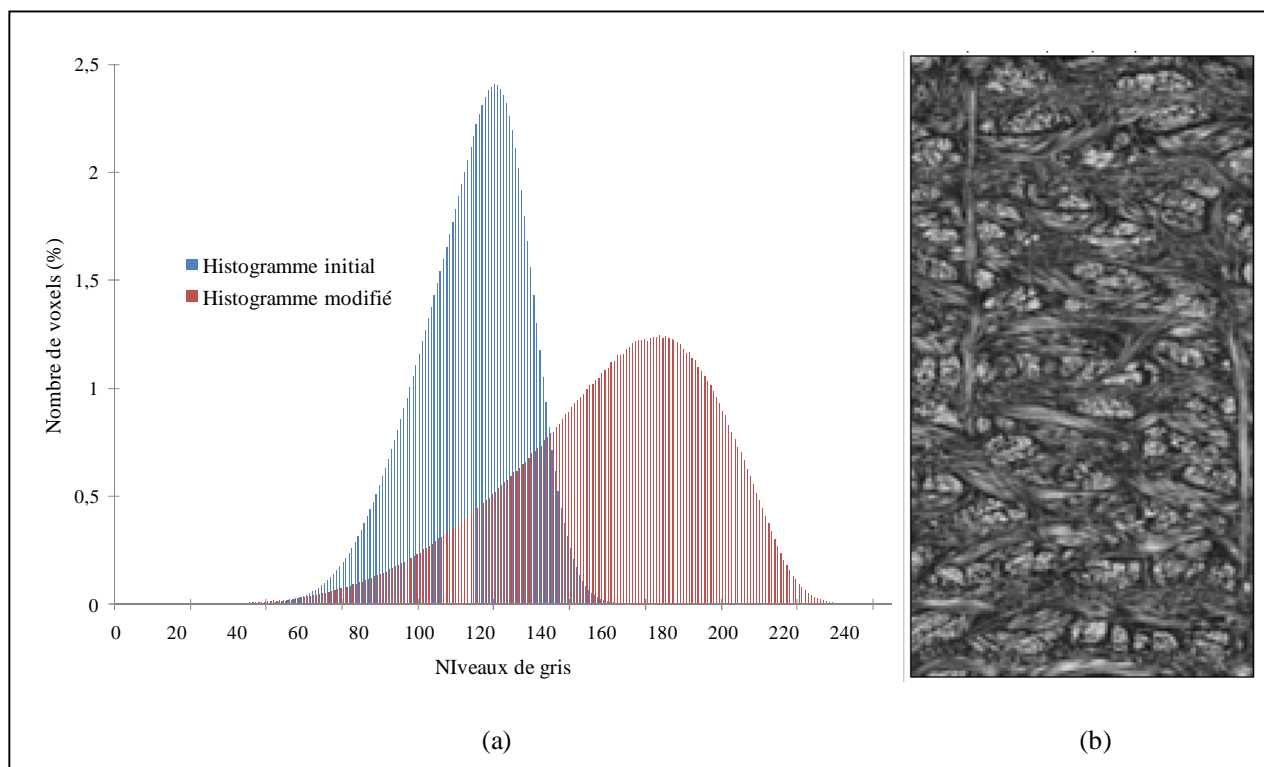


Figure III.13 (a) : Histogramme initial et histogramme obtenu suite à la modification de la dynamique de l'image.
 (b) : Vue en coupe de l'image tomographique de la préforme après les modifications.

4. Conclusion

Des représentations tomographiques de composites SiC/SiC et C/C ont été acquises à différentes résolutions pour répondre aux besoins du modèle d'infiltration. Malgré quelques artefacts, les images issues des installations de l'ESRF et du tomographe de laboratoire sont parfaitement exploitables. Un protocole de segmentation a été établi pour la séparation de la préforme et de l'espace poreux : filtrage puis application d'un seuil des niveaux de gris.

Une description sommaire des composites SiC/SiC a été présentée, notamment les particularités des dépôts par voie liquide et gazeuse. La structure bimodale du réseau poreux a également été mise en évidence par l'étude de l'histogramme des porosités à l'échelle microscopique. Le même constat a été dressé sur des composites C/C identiques à celui présenté dans ce chapitre. [COI03]. Ces observations justifient l'emploi pour ces matériaux d'un modèle d'infiltration multi-échelle et d'une étude à deux niveaux de description de la préforme.

Symbole	Définition	Unité
E	Energie du faisceau	eV
K	Epaisseur de l'objet traversé par les rayons	m
$f(,)$	Grandeur locale à mesurer	-
N	Nombre de photons transmis	-
N_0	Nombre de photons émis	-
n_θ	Nombre total de projection	-
p_i	Projection d'indice i	-
$p(,)$	Transformée de Radon	-
\underline{R}	Matrice de projection	-
s	Trajet parcouru par le faisceau	m
x,y	Coordonnées locales	-
Z	Nombre de protons	-
δ	Indice de réfraction du matériau	-
λ	Longueur d'onde	m
μ	Coefficient d'atténuation linéique	m ⁻¹
φ	Déphasage	radian
φ_0	Déphasage initial	radian
ρ	Densité de l'objet traversé par les rayons	-
θ	Angle	radian

Tableau III.2 Nomenclature des symboles utilisés

Chapitre IV :

Mise en œuvre sur des préformes fibreuses

1. Méthodologie de modélisation	90
1.1. Stratégie numérique	90
1.2. Résultats de référence	92
2. Elaboration du modèle chimique.....	95
2.1. Décomposition du propane et simplification du mécanisme	95
2.2. Identification des constantes de réactions homogènes.....	96
2.3. Identification des constantes de réaction hétérogènes	98
3. Elaboration des lois de changement d'échelle	101
3.1. Echelle microscopique	101
3.2. Echelle macroscopique	102
4. Infiltrations à l'échelle du réacteur.....	104
4.1. Démarche de résolution	104
4.2. Résultats obtenus	105
5. Conclusion.....	112

Les outils numériques développés permettent de prévoir, pour des conditions opératoires données, les épaisseurs de matrice déposées par I-CVI dans une représentation tridimensionnelle de préforme. Le pyrocarbone issu de l'élaboration de composites C/C possède des microtextures différentes que le modèle d'infiltration multi-échelle ne peut anticiper. Or des études ont montré que la configuration finale de cette matrice est directement influencée par les conditions d'élaboration du composite [DIE69, LIE75, FER99, LEP03]. Le facteur prépondérant est le temps de séjour, soit la durée entre l'admission du gaz précurseur et sa sortie de la partie du four qui reçoit le chauffage (appelée la zone chaude).

Pour une maturation de la phase gazeuse très limitée, les espèces réactives proches du précurseur conduisent par chimisorption à une croissance latérale cohérente des couches de graphène dans la préforme ainsi qu'à une faible extension latérale. Ce mécanisme induit la formation d'un dépôt très anisotrope : le pyrocarbone laminaire rugueux (LR). Si l'étape de maturation est moyennement avancée, des espèces aliphatiques en C_2 sont alors à l'origine du dépôt. La formation de nombreux cycles à cinq carbones est alors observée, conduisant à la formation de couches très désorientées par rapport à la préforme. Le pyrocarbone obtenu est un pyrocarbone faiblement anisotrope appelé laminaire lisse (LL). Finalement, pour un haut degré de maturation, le précurseur se décompose en hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) très lourds qui vont venir se physisorber à la surface des fibres. Le dépôt obtenu est alors hautement anisotrope et se forme par assemblage de couches de carbone légèrement moins bien organisées que le LR. Le pyrocarbone est alors qualifié de laminaire régénéré (LRe) [VAL06]. Le contrôle de cette microtexture est crucial car conditionnant les propriétés thermomécaniques du composite final ainsi que la graphitisabilité [LOL77, OBE84].

Afin de proposer une modélisation plus pertinente, un mécanisme chimique, simulant les réactions hétérogènes et homogènes doit nécessairement être associé au modèle d'infiltration multi-échelle. Ces phénomènes chimiques interviennent principalement en dehors de la préforme. Le modèle d'infiltration ayant été développé pour reproduire les phénomènes à l'intérieur de celle-ci uniquement, l'utilisation d'un troisième outil devient nécessaire. Celui-ci devra simuler à l'échelle d'un réacteur de CVI : le transport des espèces, l'ensemble des mécanismes cinétiques et l'évolution structurale de la préforme. Comme indiqué dans le schéma IV.1, le modèle d'infiltration contribuera à cette stratégie globale par la réalisation de deux changements d'échelle des propriétés physiques d'intérêt : un passage du niveau d'une fibre à un fil du composite jusqu'à la pièce entière dans le réacteur.

L'objectif de l'outil prédictif développé est de fournir, dans un jeu de conditions opératoires précis, les épaisseurs de dépôt ainsi que la microtexture du pyrocarbone déposé. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de la stratégie numérique globale mise en œuvre et à la présentation des résultats expérimentaux de référence. Les parties suivantes détaillent étape par étape l'obtention des résultats intermédiaires pour chaque composante de ce modèle appliqué à l'élaboration de composites C/C. Les résultats des densifications à l'échelle du réacteur sont présentés ainsi que leur comparaison avec les résultats expérimentaux. Une discussion sur les améliorations de la méthode est finalement proposée.

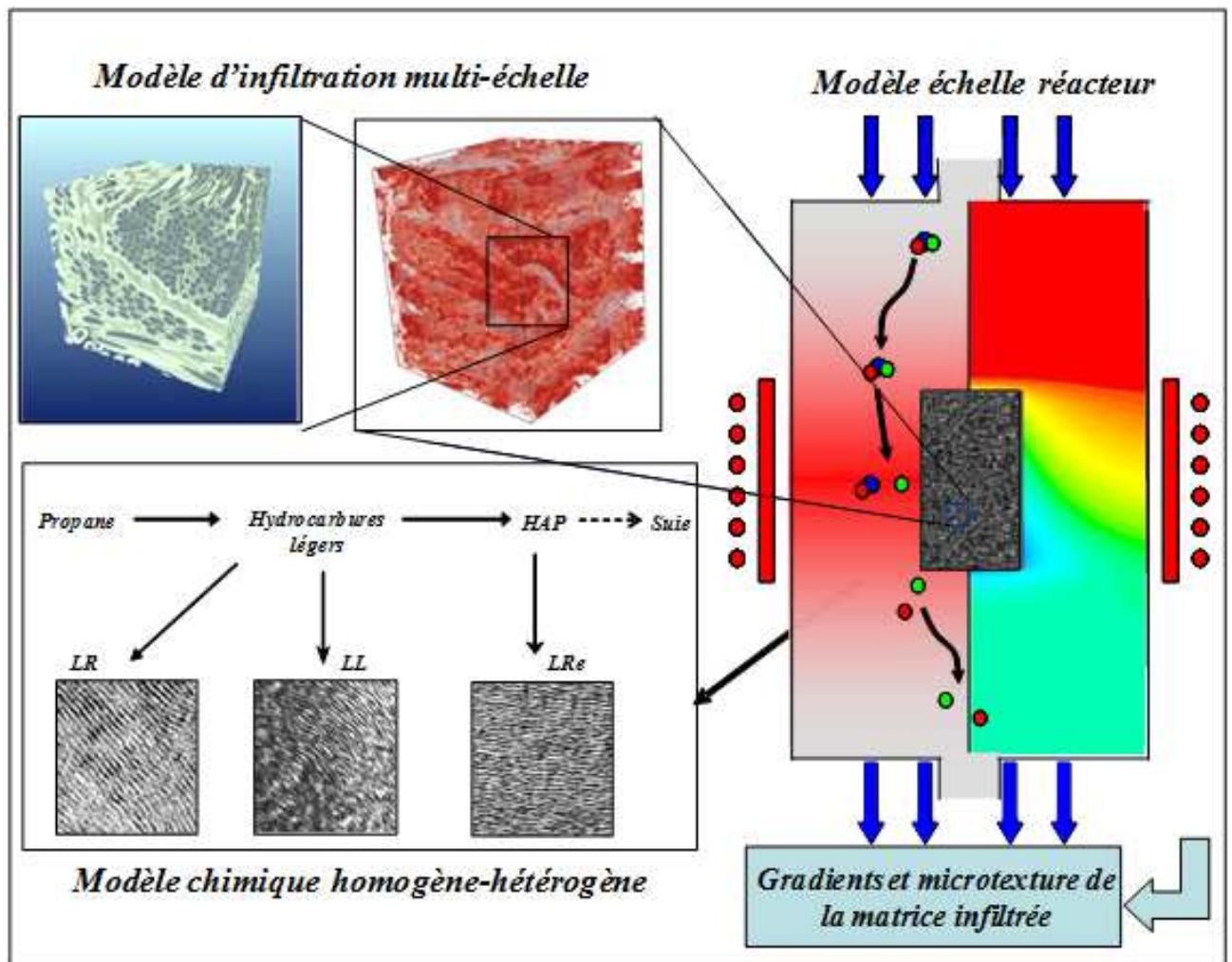


Figure IV.1 Objectif de la modélisation globale du dépôt de pyrocarbone

1. Méthodologie de modélisation

1.1. Stratégie numérique

La démarche présentée en introduction de ce chapitre est mise en œuvre par l'application de quatre outils numériques distincts. Le lien entre les sous modélisations est mis en évidence dans la figure IV.2. L'élaboration du modèle chimique est découplée en deux études. Les travaux sur la décomposition de précurseurs du pyrocarbone mettent en évidence des centaines de réactions et la formation de plusieurs dizaines d'espèces. Or la reproduction de l'intégralité des mécanismes homogènes et hétérogènes sera trop lourde pour être intégrée dans des solveurs numériques. Une simplification de ce schéma réactionnel est donc nécessaire. Il convient de sélectionner les espèces intermédiaires prépondérantes, les réactions les reliant et finalement les constantes cinétiques associées à ces mêmes réactions. Ceci justifie l'utilisation, du solveur éléments finis CANTERA [GOO03]. Il fournit à partir d'une liste des réactions homogènes possibles, fournies dans une syntaxe spécifique par l'utilisateur, les concentrations des espèces ainsi que leurs vitesses de formation/consommation. Les résultats, qui sont obtenus pour une pression et une température spécifique, permettent alors

de déterminer les valeurs des constantes cinétiques des réactions du nouveau modèle simplifié.

Ce mécanisme homogène est intégré dans le logiciel de calcul par volumes finis FLUENT pour des simulations du transport des espèces et des réactions dans un maillage du réacteur CVI. Un schéma hétérogène est également introduit avec dans un premier temps des constantes cinétiques, associées chacune à une microtexture de pyrocarbone différente, aléatoirement choisies. Leur modification aura pour effet d'altérer la vitesse de dépôt, dont les valeurs théoriques pour plusieurs conditions opératoires sont disponibles. L'objectif est alors d'identifier le mécanisme hétérogène qui fournit les valeurs adéquates de vitesse de dépôt. En sus, les profils de concentration des espèces à l'intérieur de la préforme peuvent être déterminées par FLUENT.

Celles-ci servent de condition aux limites pour la simulation de l'infiltration à l'échelle du réacteur. Ce calcul est réalisé en utilisant le solveur éléments finis FlexPDE. Il intègre également les cinétiques homogènes et hétérogènes ainsi que les lois d'évolution des propriétés effectives à l'échelle du fil d'un composite. Ces dernières sont issues d'un calcul parallèle de double changement d'échelle des propriétés via les outils DMC puis LIRWa.

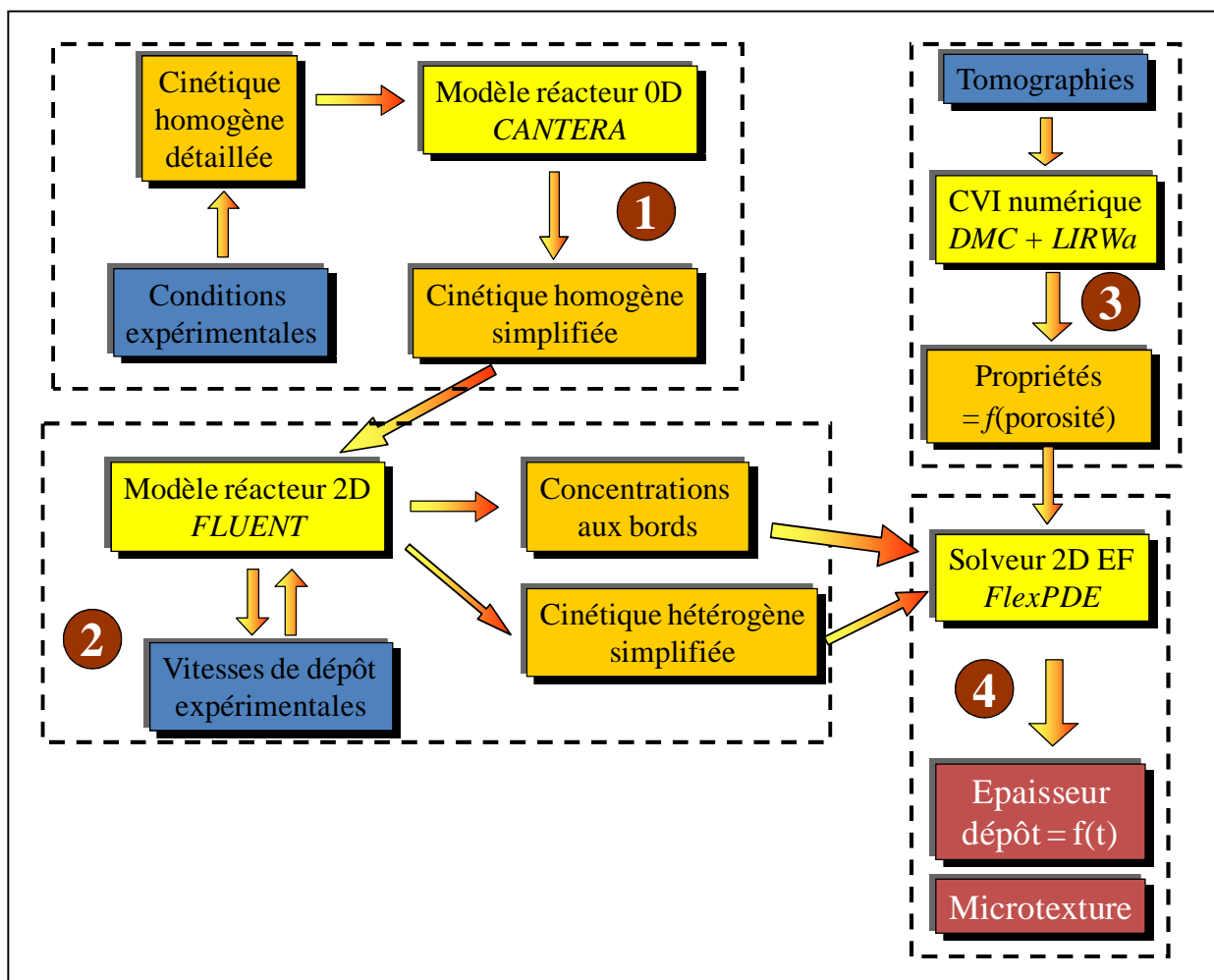


Figure IV.2 Stratégie de résolution numérique

1.2. Résultats de référence

Les travaux d'Hélène Le Poche constituent la référence de validation et de calibration de la méthode numérique proposée. En effet, ils sont récents et obtenus à partir de préformes Novoltex® identiques à celles dont des images tomographiques ont été acquises. Deux types de résultats sont d'intérêt : ceux liés à l'infiltration par I-CVI de préformes ainsi qu'une étude cinétique.

1.2.1. Infiltrations de préformes

Des dépôts de pyrocarbone ont été réalisés à partir du précurseur propane, dans un réacteur à parois chaudes, pour plusieurs pressions et temps de séjour, mais pour une température fixe de 950°C. Les résultats issus de ses travaux sont présentés dans le tableau IV.1. Les échantillons utilisés pour les dépôts expérimentaux possédaient une porosité de l'ordre de 83%. Ils étaient de forme cylindrique avec un diamètre et une hauteur égale à 10mm. Trois échantillons ont donc été infiltrés à 5kPa, puis un à 2kPa et à 0.5kPa.

Nom	Pression (kPa)	Temps de séjour (s)	Durée d'infiltration	Débit (kg.s ⁻¹)	Épaisseurs surface-cœur (µm)	Microtexture surface- cœur
P5-1	5	0.1	28h30	1.96 x 10 ⁻⁵	12-7	LR-LL/LR-LL
P5-2	5	0.35	18h	5.61 x 10 ⁻⁶	6-3.5	LL/LL
P5-3	5	3	15h	6.55 x 10 ⁻⁷	13-3	LRe/LL
P2-3	2	3	14h30	2.62 x 10 ⁻⁷	4-1	LRe/LL
P0.5-1	0.5	0.065	22h	3.02 x 10 ⁻⁶	4-1	LR/LR

Tableau IV.1 Résultats expérimentaux de référence [LEP03]

Le four possède un volume de zone chaude, appelé le volume réactionnel V_r , d'environ 91cm³. Connaissant la masse volumique du propane ρ et le temps de séjour t_s , il est possible d'évaluer le débit massique Q_m de précurseur transitant dans V_r .

$$Q_m = \rho \frac{V_r}{t_s} \quad (\text{IV.1})$$

Les épaisseurs à cœur de préforme ont été mesurées à 5mm de profondeur. Les microtextures ont été identifiées, tant au centre qu'en surface, par microscopie optique à lumière polarisée [BOU00]. Cette étude a mis en évidence les transitions de microtexture dans les préformes P5-1, P2-3 et P5-3. Par ailleurs, le profil thermique du four, exposé figure IV.3, ainsi que la position de la préforme ont été identifiés. Ces données servent de base pour le maillage utilisé dans le solveur FLUENT.

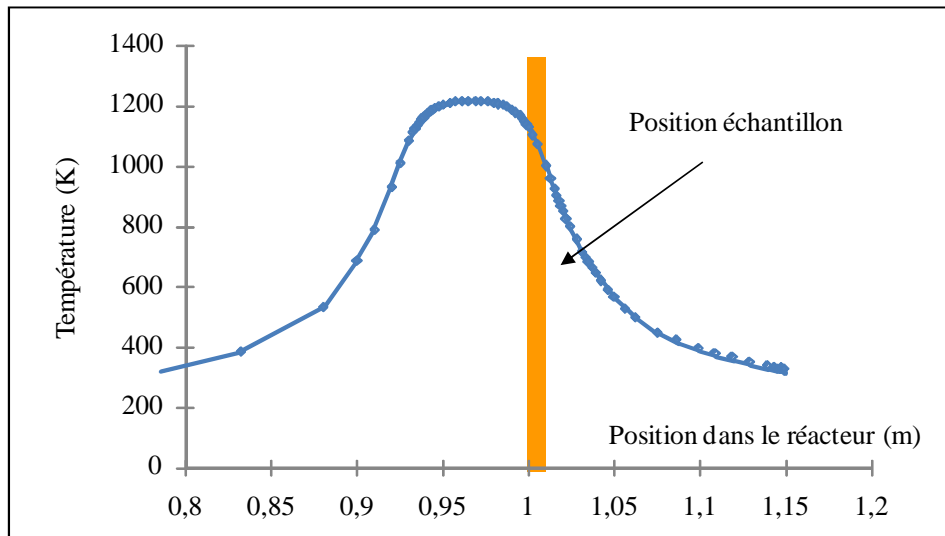


Figure IV.3 Profil thermique dans le réacteur et position de l'échantillon pour dépôt dans l'arrangement fibreux

1.2.2. Etude cinétique

Cette étude consiste à coupler, pour une pression et une température fixée, la vitesse de dépôt de pyrocarbone et le temps de séjour. Pour cela, cette première grandeur est calculée au cours d'une élaboration CVD : la préforme est un substrat massif et non poreux. Les dépôts ont donc lieu à sa surface. La vitesse de dépôt est mesurée par l'épaisseur de pyrocarbone formée durant un temps donné. Le temps de séjour est modulé à partir du contrôle du débit volumique. Les résultats de ces travaux [LEP03], pour une température et trois valeurs de pression, sont présentés sous forme graphique dans la figure IV.4.

A temps de séjour identique, une augmentation de la pression accroît la concentration d'espèces chimiques en contact avec le substrat. Les réactions deviennent donc plus nombreuses et la vitesse de dépôt est alors logiquement plus importante. Pour chaque valeur de la pression, les graphiques mettent en évidence plusieurs domaines cinétiques marquant des changements de variation. Pour les faibles valeurs de temps de séjour, des maximums locaux sont visibles sur les relevés à 5kPa et 0.5kPa. Avec l'augmentation de la pression, ce pic se décale progressivement vers des valeurs plus élevées du temps de séjour. Selon LePoche, le même phénomène aurait du être visible à 2kPa, mais des difficultés expérimentales ont été rencontrées rendant impossible les mesures [LEP03]. De manière générale le domaine 2, associé aux valeurs intermédiaires de temps de séjour, correspond à un palier. Celui-ci se creuse d'autant plus que la pression est importante. Hormis pour les relevés à 0.5kPa, la transition vers des valeurs de temps de séjour plus élevés s'accompagne d'une nette augmentation de la vitesse de dépôt.

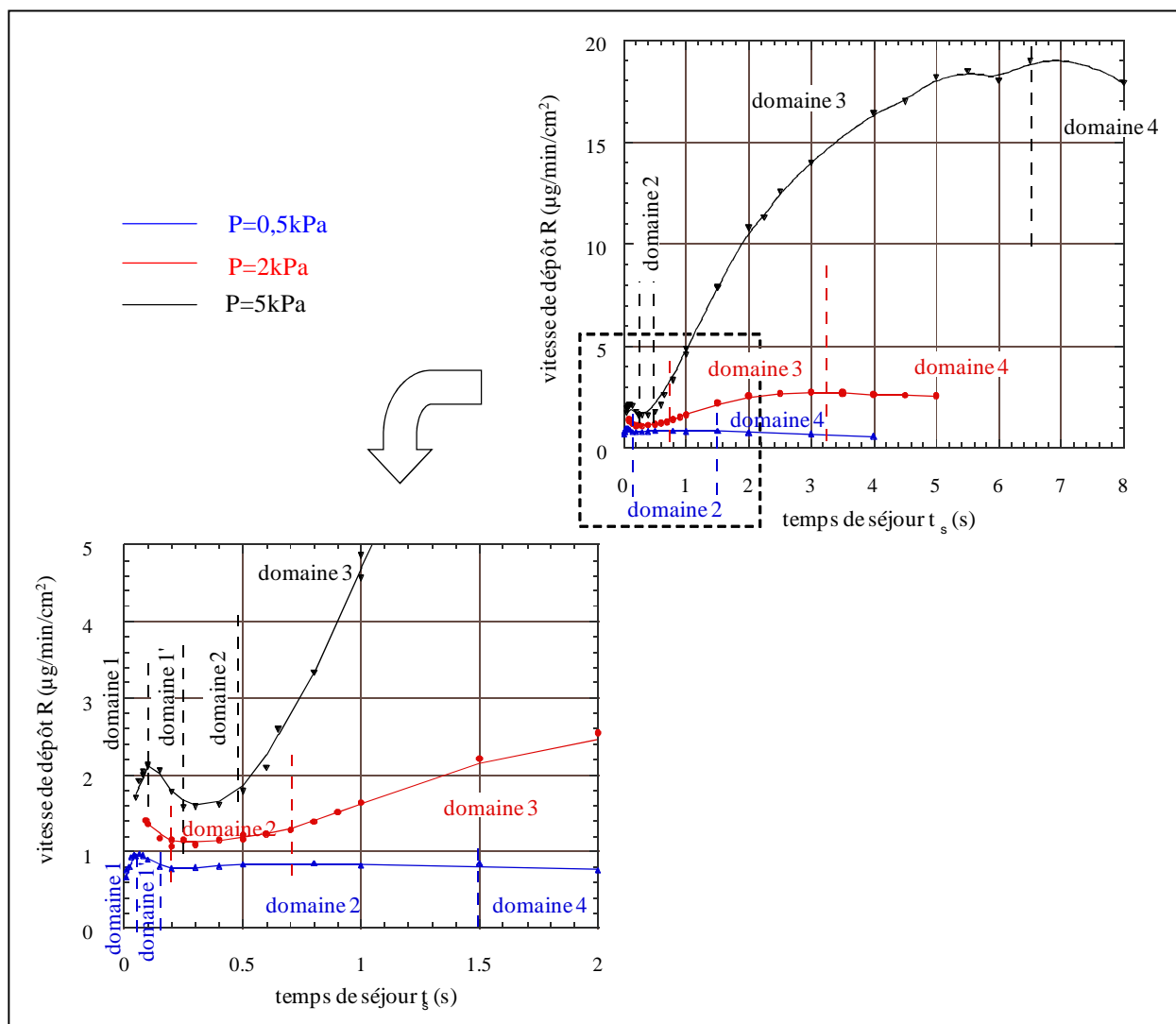


Figure IV.4 Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps séjour pour trois gammes de pression et une température de 950°C [LEP03].

Ces variations de vitesse de dépôt illustrent le mécanisme de décomposition du propane illustré en introduction de ce chapitre. La première augmentation est due aux réactions du précurseur ou d'espèces très proches. Celles-ci sont rapidement consommées par le substrat mais également par réactions homogène. Les nouvelles espèces aliphatiques formées sont moins réactives et une concentration importante est nécessaire afin d'enrayer la diminution de la vitesse de dépôt. Cette dernière va continuer d'augmenter avec la formation des HAP, espèces très réactives. Le pic observé à la frontière des domaines 3 et 4, pour une pression de 5kPa, correspond à une phase gazeuse composée uniquement d'HAP et sans aucune autre espèce pour en assurer la régénération. Sa consommation progressive par le substrat entraîne la diminution de la vitesse de dépôt. Les valeurs de vitesse de dépôt associées aux conditions expérimentales ont été déterminées par lecture graphique et sont listées dans le tableau IV.2.

Nom	P5-1	P5-2	P5-3	P2-3	P0.5-1
Vitesse de dépôt CVD ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)	2.1	1.7	1.4	3.8	0.9

Tableau IV.2 Valeurs de vitesse de dépôt en fonction de la préforme étudiée

2. Elaboration du modèle chimique

2.1. Décomposition du propane et simplification du mécanisme

Le schéma cinétique semi-détaillé utilisé, et présenté en annexe D-1, implique la création de 41 espèces au moyen de 134 réactions [DES01]. Ce nombre étant trop important à gérer pour le solveur FlexPDE, une cinétique plus élémentaire regroupant les espèces prépondérantes doit être dégagée. Une simplification pertinente des phénomènes intervenant, issue des travaux de Vignoles et de ses collaborateurs [VIG08] est proposée figure IV.5. Elle repose sur les trois principaux stades de décomposition du précurseur propane qui ont pu être observées et qui ont été évoqués en introduction de ce chapitre. La pyrolyse du propane génère des espèces de type C₁ (radical méthyle) et C₂ (éthane, éthylène). Le temps de séjour nécessaire pour leur apparition est de l'ordre de 0.1s. Si cette durée est rallongée la formation des hydrocarbures lourds est activée et l'acétylène puis le benzène deviennent prédominants. Finalement, si le temps de séjour devient supérieur à 3s, des espèces polycycliques aromatiques apparaissent et sont majoritaires : le naphthalène par exemple.

Le schéma simplifié intègre ces étapes fondamentales et comprend :

- l'espèce A ou précurseur, ici le propane C₃H₈
- l'espèce B₀ qui représente la première génération d'espèces formées et plus particulièrement l'ensemble méthane CH₄, l'éthylène C₂H₄ et l'éthane C₂H₆
- l'espèce B₁, qui représente l'acétylène C₂H₂
- l'espèce B₂, qui représente le benzène C₆H₆
- l'espèce C, qui représente le naphthalène C₁₀H₈

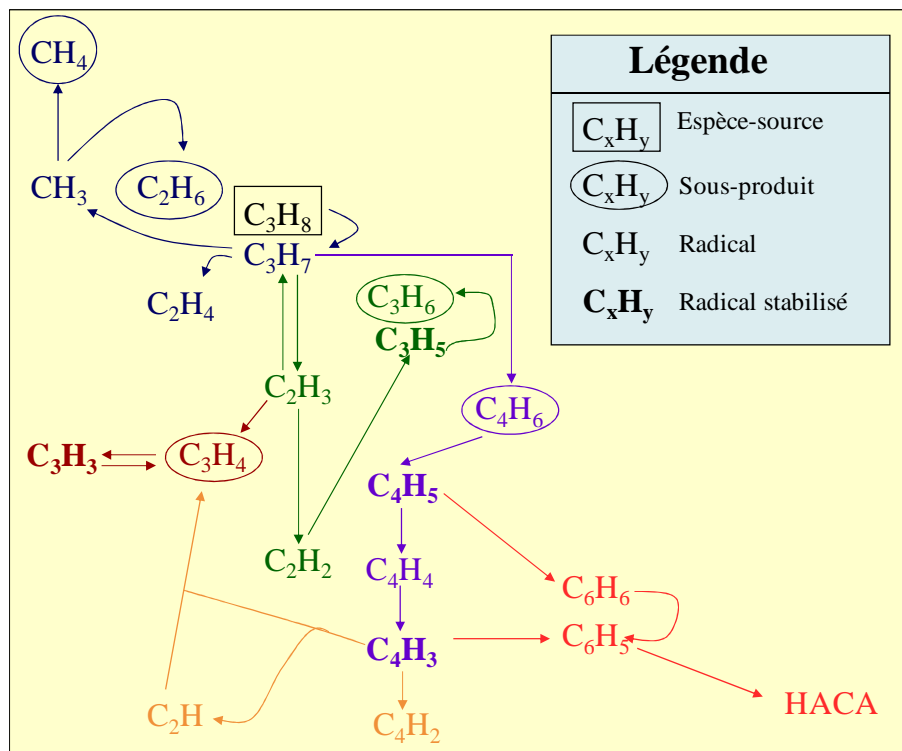


Figure IV.5 Mécanisme de décomposition du propane [DES01]

Il est supposé que toutes ces espèces sont issues de décompositions successives à partir du propane. Les espèces responsables du dépôt d'une microtexture spécifique peuvent aussi être identifiées à partir du raisonnement décrit au début de ce chapitre. L'espèce A, est à l'origine d'un pyrocarbone LR tandis que les espèces B₁ et B₂ sont directement à l'origine de la formation de la microtexture LL. Finalement, le pyrocarbone LRe provient de l'espèce C. Dès lors, le mécanisme simplifié devient celui représenté figure IV.6.

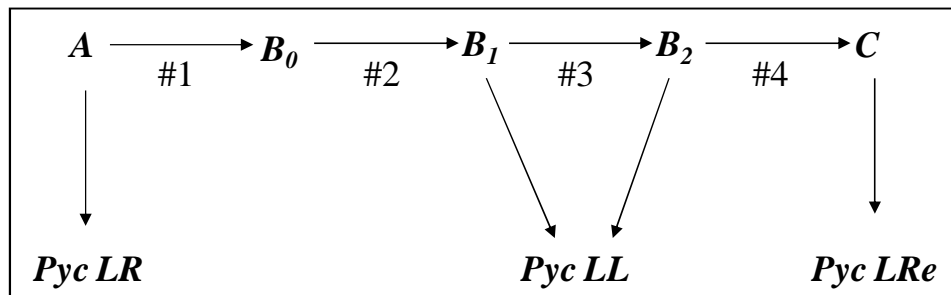


Figure IV.6 Schéma réactionnel simplifié

2.2. Identification des constantes de réactions homogènes

Le mécanisme cinétique retenu comporte quatre réactions homogènes dont les constantes caractéristiques k_i sont inconnues. Ces dernières établissent le lien entre la vitesse de formation du produit et de la concentration du réactif.

$$\frac{\partial[\text{Produit}]}{\partial t} = \sum_i k_i \cdot [\text{Réactifs}] \quad (\text{IV.2})$$

Ces quantités sont reliées à la température par une loi d'Arrhenius. Elles résultent donc d'expressions faisant intervenir la constante des gaz parfaits R, l'énergie d'activation de la réaction Q et un facteur pré exponentiel noté G . Les lois polynomiales couplant la vitesse de formation du produit et la concentration du réactif sont identiques à celles d'une modélisation antérieure sur le dépôt de pyrocarbone dans des mousses [VIG08] mais pour lesquelles il faut déterminer de nouvelles valeurs de constantes de réaction. Ces relations sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Réaction #1	Réaction #2	Réaction #3 Réaction #4	Réaction #4
$\begin{cases} \frac{\partial[A]}{\partial t} = -k_A[A] \\ \frac{\partial[B_0]}{\partial t} = -1.5 \frac{\partial[A]}{\partial t} \end{cases}$	$\frac{\partial[B_1]}{\partial t} = \sum_{i=1}^n k_{1i} [B_0]^i$	$\frac{\partial[B_2]}{\partial t} + 10 \frac{\partial[C]}{\partial t} = k_2 \cdot [B_1]$	$\frac{\partial[C]}{\partial t} = k_3 \cdot [B_2]$

Tableau IV.3 Expressions analytiques des réactions homogènes du modèle cinétique simplifié

L'identification des inconnues est réalisée au moyen du solveur éléments finis CANTERA et à partir d'un fichier d'entrée décrivant les réactions chimiques à simuler. Dans cette

application, son contenu résulte des travaux de Descamps et de ses collaborateurs [DES01] qui ont compilé les résultats issus de la littérature scientifique ainsi que de leurs propres études sur la décomposition du propane. Le fichier doit être rédigé en respect de la syntaxe CHEMKIN. Chaque ligne, associée à une réaction, recense son équation, les facteurs Q et G . En connaissant la température et la pression, CANTERA anticipe les fractions massiques, les concentrations et les vitesses de formation/consommation de toutes les espèces. Il ne reste alors qu'à isoler celles afférentes aux espèces du modèle simplifié.

Un résultat d'évolution de la concentration est présenté dans la figure IV.7. La décomposition du propane est simulée sous 5kPa de pression et pour une température de 950°C. Le temps de calcul a été fixé à 3s soit la valeur maximale de temps de séjour utilisée pour l'infiltration expérimentale des préformes. Les calculs sont réalisés pour une durée suffisamment importante que la consommation complète du précurseur est garantie. L'augmentation de la concentration de l'espèce B₀, qui atteint un pic vers 0.25s, est ensuite observée. Sa diminution coïncide avec une apparition significative de l'espèce B₁ dont la concentration commence à décroître à partir de 2.5s. Ceci annonce la formation des espèces B₂ et C. Mais au terme de la simulation il est constaté que leur concentration demeure faible. Les tendances visibles laissent supposer qu'il faut un temps de séjour supérieur à 5s pour observer une présence majoritaire de l'espèce C. A pression fixée, ces simulations sont répétées pour plusieurs valeurs de la température.

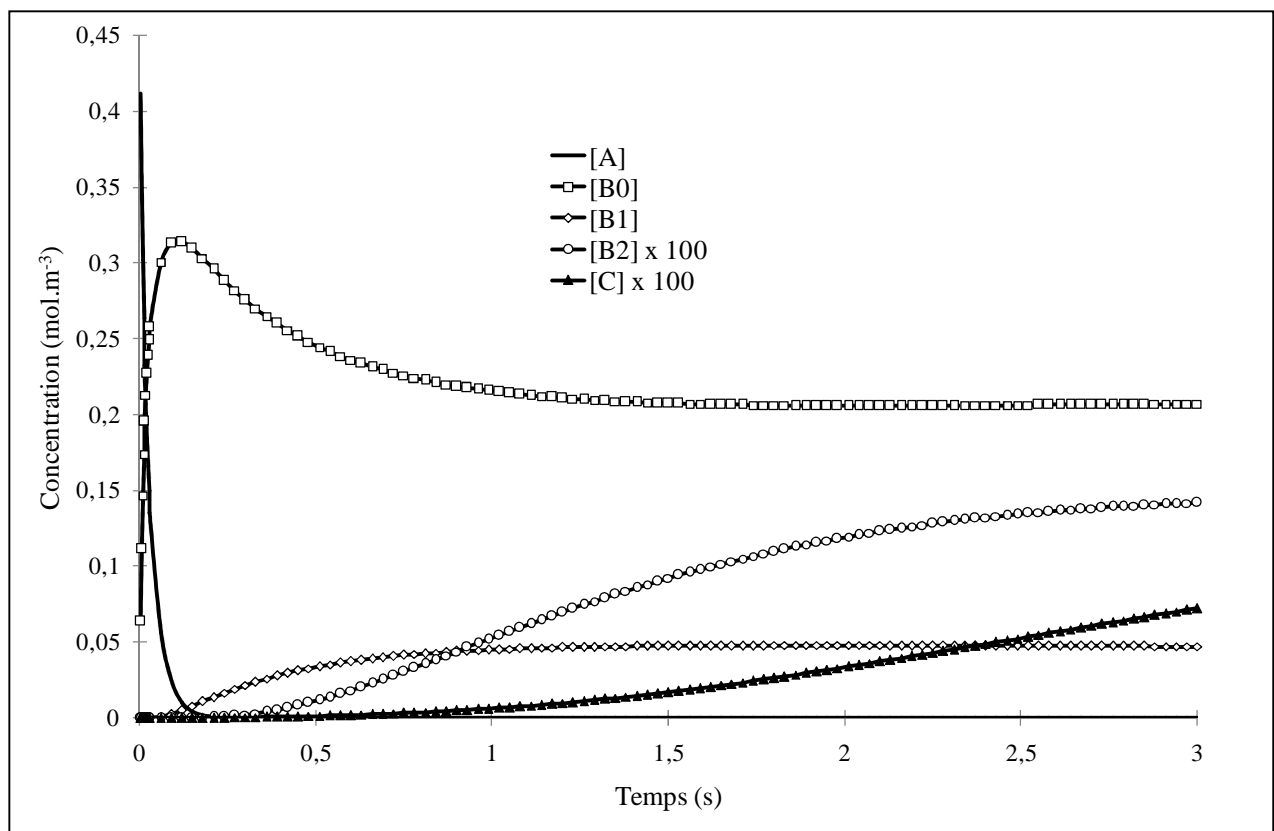


Figure IV.7 Evolution de la concentration de propane et des espèces issues de sa décomposition (Température 950°C et pression 5 kPa)

Identifier une constante de réaction se résume à déterminer ses deux inconnues G et Q . La méthodologie se décline en deux phases illustrées dans la figure IV.8. La première étape consiste à calculer la valeur des constantes de réaction en identifiant chaque évolution fournie par CANTERA avec l'équation du tableau IV.2 correspondante. Cette opération est réalisée pour plusieurs températures. Ainsi, il est possible de tracer, pour chaque pression, la variation des constantes de réaction en fonction de la température. Les coefficients G et Q sont déterminé par identification de la loi d'Arrhenius associée à l'évolution.

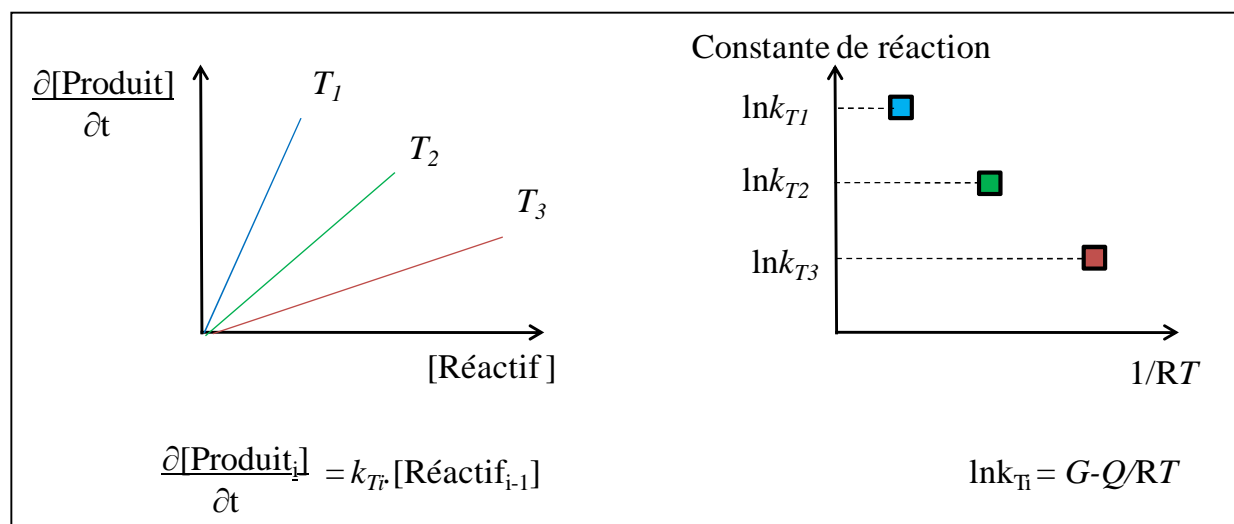


Figure IV.8 Deux étapes de la détermination des constantes de réactions homogènes

Le tableau ci-dessous expose les valeurs obtenues à travers cette méthode, pour les différentes pressions d'étude.

Constantes de réaction	Pression = 5 kPa		Pression = 2 kPa		Pression = 0.5 kPa	
	G ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	G ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	G ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Q ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$k = Ge^{-\frac{Q}{RT}}$						
k_A	33.817	318.364	25.66	300.6	29.06	343.727
k_{11}	36.465	427.159	0	0	0	0
k_{12}	44.063	490.824	0	0	0	0
k_{13}	0	0	0	0	0	0
k_{14}	25.448	240.422	46.23	500.176	45.99	459.96
k_2	23.087	242.193	24.90	357.696	13.75	249.735
k_3	20.374	208.831	28.43	382.355	21.94	330.391

Tableau IV.4 Constantes de réaction des cinétiques homogènes

2.3. Identification des constantes de réaction hétérogènes

Les relations théoriques reliant la vitesse de dépôt R_{LR} , R_{LL} et R_{LRe} des pyrocarbones laminaires rugueux, lisses ou régénérées aux concentrations des espèces sont pour certaines

issues des travaux sur les mousses [VIG08]. Ces équations recensées dans le tableau IV.4 font intervenir des constantes de réaction k_{LR} , k_{LL} et k_{LRe} .

Le processus d'identification des constantes de réaction est réalisé au moyen du solveur par volumes finis FLUENT. Est simulée, dans des conditions 2D asymétriques, la décomposition du gaz précurseur, la formation des hydrocarbures et les réactions hétérogènes. Il est possible de suivre durant tout le calcul, entre autres paramètres, l'évolution des fractions massiques des espèces et de la vitesse de dépôt. Le réacteur, illustré figure IV.9, ainsi que le profil thermique utilisés ont été reproduits numériquement. Les espèces solides et gazeuses ont été créées ainsi que la stœchiométrie des réactions homogènes et hétérogènes les reliant. Des User Defined Functions (programmes écrit par l'utilisateur) effectuant le calcul des taux de réactions homogènes et hétérogènes (exploitant donc les relations des tableaux IV.3 et IV.4) sont rajoutées au modèle. La modélisation est complétée par les conditions aux limites : en plus du profil de température, le débit massique est fixé à l'entrée du réacteur.

Les valeurs initiales des constantes de réaction hétérogène sont inspirées des résultats de Vignoles et de ses collaborateurs [VIG08]. Elles sont ensuite modifiées jusqu'à ce que la simulation convergée livre, pour les mêmes conditions, une valeur de la vitesse de dépôt dans la préforme identique au résultat expérimental. Le tableau IV.5 fournit les valeurs obtenues pour chaque type de pyrocarbone.

Pyrocarbone	Relation théorique	Valeurs constantes de réaction k_{xx} (m.s ⁻¹)
LR	$R_{LR} = 3k_{LR} \cdot [A]$	1.3×10^{-3}
LL	$R_{LL} = 2k_{LL} \cdot ([B_1] + 3[B_2])$ [VIG08]	3.5×10^{-4}
LRe	$R_{LRe} = 10k_{LRe} \cdot [C]$ [VIG08]	3.5×10^{-1}

Tableau IV.5 Expressions analytiques des réactions hétérogènes du modèle cinétique simplifié et valeurs des constantes de réaction obtenue par voie numérique

A l'issue de ces calculs, les profils de concentrations des espèces à l'intérieur de la préforme sont relevés. Ils serviront de conditions initiales pour les simulations d'infiltration à l'échelle du réacteur. Toutes ces évolutions sont identifiées suivant des polynômes, dont les coefficients sont présentés dans le tableau IV.6. L'inconnue x représente la position dans la préforme (et varie donc de 0 à 10⁻²m).

	P5-1	P5-2	P5-3	P2-3	P0.5-1
[A]	-0.168x+0.019	-0.169x+0.019	-0.17x+0.02	-0.069x+8e-3	-0.02x+2.7e-3
[B ₀]	0.328	0.328	0.33	0.13	0.024x+0.026
[B ₁]	0.042x + 0.033	0.056x + 0.035	0.038x+0.033	0.015x+0.013	0
[B ₂]	-2.3e-3x+1.1e-3	-1.6e-3x+1.2e-3	-2.1e-3x+1.7e-3	-7.9e-4x+4.6e-4	0
[C]	-6.5e-4x+2.7e-5	-7e-4x+3e-5	-6.7e-5x+3e-5	-2.7e-4x+1e-5	0

Tableau IV.6 Lois d'évolution des concentrations (en mol.m⁻³) au sein de la préforme des espèces

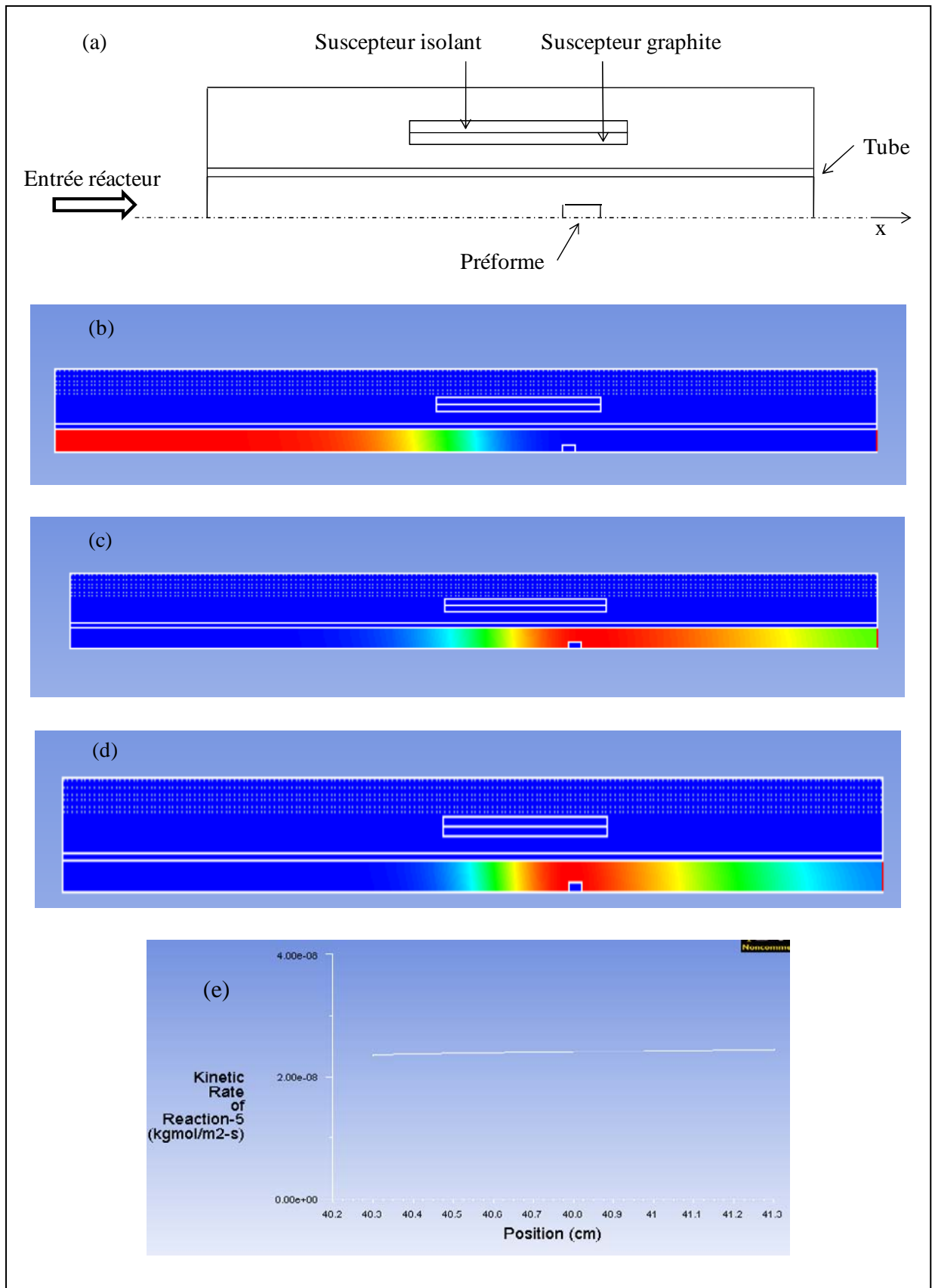


Figure IV.9 Résultat de simulations sous FLUENT pour la préforme P5-3. (a) Schéma du réacteur. (b) Evolution de la fraction massique du propane. (c) Evolution de la fraction massique de l'espèce B₁. (d) Evolution de la fraction massique de l'espèce C. (e) Evolution de la vitesse de dépôt.

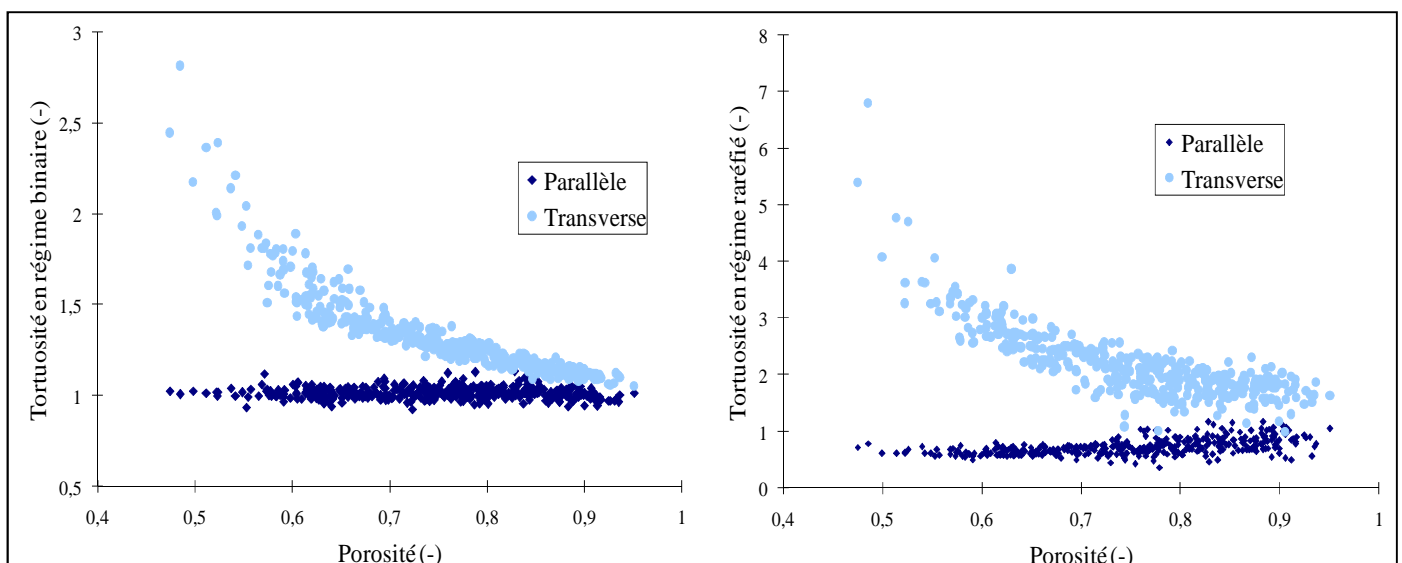
Logiquement il est constaté que la consommation de propane est la même à pression identique. La concentration des espèces B_1 et B_2 augmente avec l'allongement du temps de séjour. Il est néanmoins visible dans le cas P5-3 que cette première disparaît progressivement au bénéfice de la seconde. Il est également observé que la concentration de l'espèce C demeure très faible même pour un temps de séjour élevé. Ceci explique que la valeur de k_{LRe} soit significativement plus importante que les autres constantes de réaction hétérogène.

3. Elaboration des lois de changement d'échelle

3.1. Echelle microscopique

L'étude à ce niveau de description a été menée par Coindreau et ses collaborateurs [COI03, COI05, COI07]. Cette sous-section présente donc un récapitulatif de la méthode et des résultats qui ont été obtenus pour ce qui constitue le premier changement d'échelle. Les propriétés géométriques et diffusives ont été évaluées dans des subdivisions cubiques d'une image tomographique haute résolution (taille du pixel $0.7\mu\text{m}$). Le critère géométrique d'intérêt est l'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité. L'étude entreprise sur la description microscopique du matériau révèle que son arrangement est très similaire à celui de fibres parallèles [COI05]. L'équation (II.39), utilisée pour les arrangements aléatoires de cylindres parallèles avec recouvrement partiel, peut dès lors être retenue pour modéliser le couplage surface volumique et porosité [TOM91].

Les calculs des propriétés de transport ont été réalisés par la version « source interne » de DMC en régime raréfié (nombre de Knudsen Kn infini) et binaire ($Kn = 0.02$). Les coefficients du tenseur de diffusion diagonal associé à chaque sous images sont convertis en tortuosités via la relation (II.18). La tortuosité longitudinale (ou parallèle) correspond au coefficient de diffusion dans l'axe des fibres, soit le plus élevé. La tortuosité transverse correspond à la moyenne harmonique des termes restants. La figure IV.10 montre leur évolution en fonction de la porosité de la sous image.



En régime binaire, les caractéristiques géométriques de la préforme ne possèdent qu'une influence modérée sur la tortuosité. En effet, les mécanismes diffusifs sont principalement régis par les collisions intermoléculaires, par opposition aux contacts avec le milieu poreux. La résistance de la préforme jouant un rôle moindre, il est par conséquent naturel d'obtenir des valeurs de tortuosités plus basses en régime binaire qu'en régime raréfié.

Dans ce premier régime, les valeurs des tortuosités longitudinales sont très proches de l'unité, traduisant de la diffusion dans des pores rectilignes. Les fibres peuvent dès lors être considérées comme alignées. Cette structure de milieu est directement à l'origine de valeurs de la tortuosité longitudinale en régime raréfié inférieure à 1. En effet, dans ces conditions de diffusion, il est possible pour un marcheur de se déplacer en ligne droite sans heurter une paroi solide. Ce phénomène, dit d'horizon artificiel, fait diverger le coefficient de diffusion et a déjà été répertorié dans le cadre d'études théoriques [TRA96]. Son influence est d'autant plus grande que l'espace poral est important.

Les évolutions des tortuosités ont été analytiquement identifiées à partir d'une loi d'Archie [VIG07]. Les coefficients sont présentés dans le tableau IV.7. La porosité de percolation ε_p est fixée à sa valeur théorique dans le cas d'un arrangement de cylindres parallèles, soit 4% [TOM91]. La porosité initiale ε_0 est constante et égale à l'unité.

$\eta = \eta_{lim} \cdot \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_p}{\varepsilon - \varepsilon_p} \right)^\alpha$	Tortuosité en régime binaire η^{Bin}		Tortuosité en régime raréfié η^{Knu}	
	Transverse	Parallèle	Transverse	Parallèle
Tortuosité limite η_{lim}	1.09	1.0	1.411	0.817
Exposant α	0.465	0.107	1.047	0.126

Tableau IV.7 Coefficients de la loi d'Archie modélisant l'évolution des tortuosités en fonction de la porosité

Ces lois ont ensuite été injectées dans le code LIRWa. La valeur locale de la tortuosité dans chaque direction peut alors être adaptée en fonction de la valeur de la porosité locale. Elles correspondent à des régimes extrêmes et sont pondérées par le nombre de Knudsen afin de se conformer aux conditions de diffusion réelles :

$$\eta = \frac{\eta^{bin} + Kn \cdot \eta^{Knu}}{1 + Kn} \quad (IV.4)$$

3.2. Echelle macroscopique

Le second changement d'échelle est basé sur l'étude des mêmes propriétés qu'au niveau de description microscopique. Pour cela, leur évolution a été calculée dans des images de la préforme à différents stades d'infiltration matriciel. Des conditions de dépôt optimales ont été privilégiées pour la génération de lois reflétant les configurations idéales. Dès lors, la densification numérique de l'image tomographique macroscopique est réalisée via la version sans transport de LIRWa. Ce code reproduit les conditions où le réactif est réparti de manière homogène et où par conséquent les propriétés réactives sont indépendantes de la géométrie

locale. Ce choix justifie dès lors que les constantes de réaction effectives n'aient pas fait l'objet d'une étude à l'échelle microscopique.

En préambule à tout calcul, les niveaux de gris ont été ajustés de sorte que la porosité initiale de l'image utilisée soit égale à celle de la préforme. Ceci a été réalisé sur l'image tomographique du composite C/C dont la résolution a été dégradée d'un facteur 5. La nouvelle dimension de l'image étudiée est alors 120x120x219 voxels. Les valeurs de constantes de calibration trouvées sont $a = 1.108$ et $b = 2.807$. La figure IV.11 montre l'évolution de la surface volumique en fonction de la diminution de la fraction volumique de fluide. La surface volumique augmente jusqu'à ce que le seuil de percolation soit atteint pour une porosité de l'ordre de 65%.

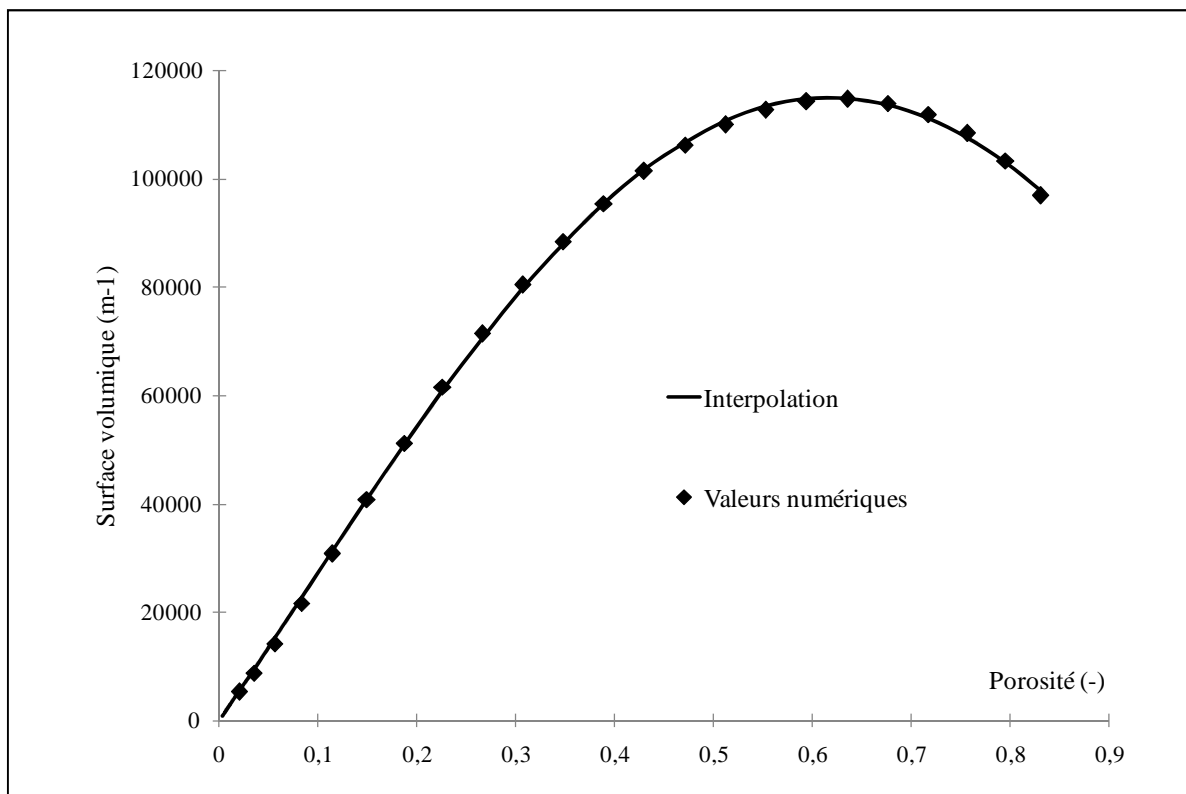


Figure IV.11 Evolution de la surface volumique en fonction de la porosité

Une description analytique sous la forme d'un polynôme a été identifiée pour décrire le comportement de la surface volumique :

$$\sigma_v = 235534.\varepsilon^4 - 572922.\varepsilon^3 + 135888.\varepsilon^2 + 265232.\varepsilon \quad (IV.5)$$

Les tortuosités dans les directions longitudinales et transverses ont été calculées pour les différentes pressions d'élaboration. En procédant de telle, une loi d'évolution des propriétés de transport est disponible pour des conditions expérimentales spécifiques. La figure IV.12 montre les variations de leur inverse, dans le cas d'une pression de 5kPa. Il est logiquement constaté une augmentation des valeurs parallèles et transverse de la tortuosité avec la diminution de la porosité.

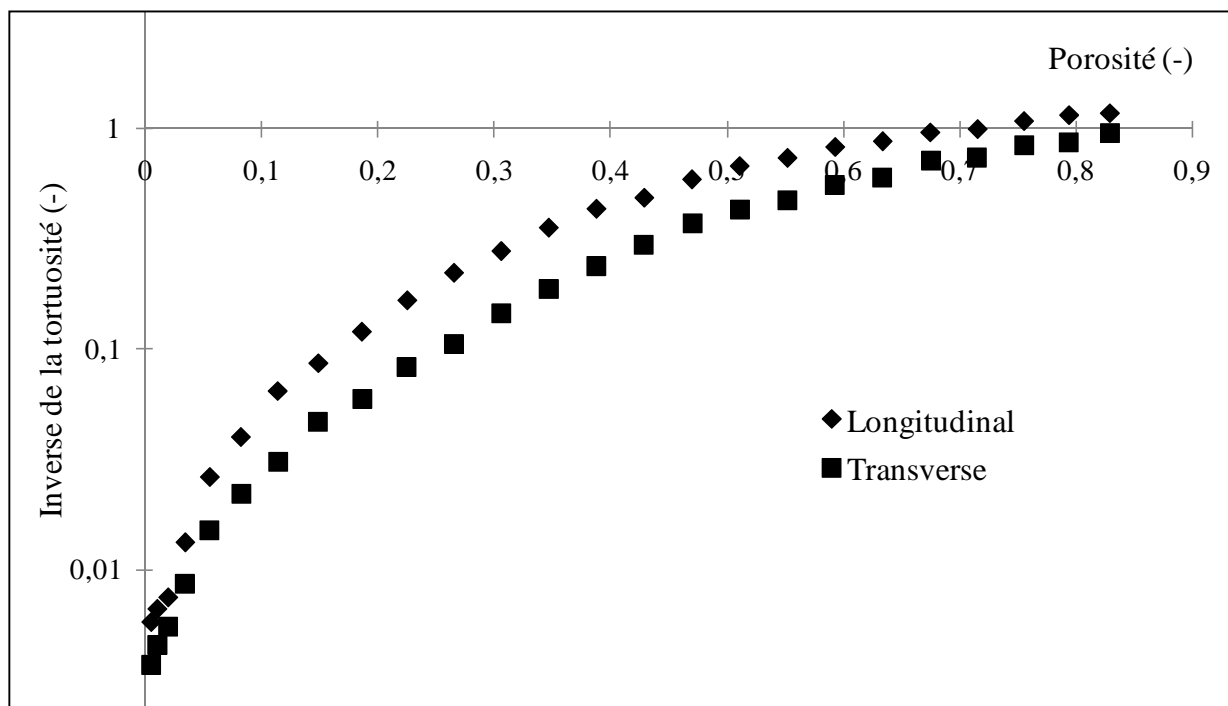


Figure IV.12 Evolution de la tortuosité en fonction de la porosité : calcul macroscopique (pression = 5kPa)

L'évolution de ces grandeurs a été identifiée par des lois polynomiales. Les différents coefficients et exposants obtenus sont présentés dans le tableau IV.8 ci-dessous.

$\frac{1}{\eta} = a \cdot \varepsilon^m$	Pression = 5 kPa		Pression = 2 kPa		Pression = 0.5 kPa	
	Parallèle	Transverse	Parallèle	Transverse	Parallèle	Transverse
a	1.419	1.227	1.606	1.356	1.234	1.471
m	1.028	1.311	1.389	1.772	1.354	2.185

Tableau IV.8 Identification des coefficients modélisant l'évolution de la tortuosité pour différentes pressions

4. Infiltrations à l'échelle du réacteur

Toutes les modélisations des phénomènes physiques intervenant lors du procédé I-CVI ont été identifiées. La simulation pour la prévision des épaisseurs déposées et de la microtexture finale dans un jeu de conditions opératoires donné peut dès lors être entreprise. Ceci est réalisé à partir du logiciel FlexPDE. Il s'appuie sur une résolution d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis. Ces calculs sont réalisés en considérant un problème 2D axisymétrique mais aussi en supposant la température uniforme au sein de la préforme.

4.1. Démarche de résolution

Dans cette application, il s'agit d'identifier durant le temps de simulation imparti, la concentration de chaque espèce chimique i par la résolution de chaque équation de transfert de masse associée.

$$\frac{\partial [i]}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla [i]) = R_i = R_i^{\text{hom}} + \sigma_v \cdot R_i^{\text{het}} \quad (\text{IV.6})$$

Cette équation fait notamment intervenir un coefficient de diffusion (le problème étant 2D axisymétrique, la diffusion n'est pas tensorielle) dont la valeur est déterminée à partir de la loi de Bosanquet [POL48] ; donc depuis les caractéristiques de l'espèce (vitesse d'agitation moléculaire, libre parcours moyen). Cette quantité est pondérée dans la préforme par la valeur locale de la tortuosité, issue du modèle d'infiltration multi-échelle. Le terme source afférent à chaque espèce R_i comprend les taux de réaction issus des réactions homogènes et le cas échéant hétérogènes. Il s'exprime dès lors à partir du modèle chimique simplifié présenté dans la section 2 de ce chapitre et fait donc intervenir des concentrations. Les valeurs initiales de la concentration de chaque espèce sont spécifiques aux conditions opératoires (temps de séjour, pression et température) et issues des calculs sous FLUENT (cf. tableau IV.6).

Une fois la préforme maillée, les conditions aux limites de la préforme sont de type Fourier. Elles font intervenir le coefficient de diffusion de l'espèce dans le milieu libre (sans pondération par la tortuosité), l'épaisseur de couche limite δ ainsi que les concentrations locales actuelles et initiales.

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \cdot (-D_i \nabla [i]) = \frac{D_i^{\text{libre}}}{\delta} \cdot ([i] - [i_0]) \quad (\text{IV.7})$$

L'évolution de la porosité est régie par les valeurs des vitesses de dépôt conduisant à la formation des différents pyrocarbones. L'épaisseur de dépôt h est une fonction des mêmes quantités et de la surface volumique dont la valeur locale est liée à la porosité par les lois établies au moyen du modèle d'infiltration multi-échelle.

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -(R_{LR} + R_{LL} + R_{LRe}) \\ \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{1}{\sigma_v} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \end{cases} \quad (\text{IV.8a, b})$$

Au cours de la simulation, l'évolution de l'épaisseur de dépôt est suivie à cœur de préforme (sur son axe de symétrie) et sur la face extérieure.

4.2. Résultats obtenus

Les simulations à l'échelle du réacteur ont été effectuées pour toutes les préformes listées dans le tableau IV.1, en respectant les conditions expérimentales ainsi que la durée d'infiltration. Le tableau IV.9 liste les hauteurs de dépôt et les microtextures obtenues à l'issue de la simulation numérique, en confrontation avec les relevés expérimentaux. Un accord entre ces résultats est clairement visible pour toutes les préformes. Ceci prouve que la modélisation fournit des résultats cohérents pour des conditions d'élaboration différentes. La

méthode d'identification des microtextures est précisée dans cette section et les graphiques d'évolution des épaisseurs de dépôt sont présentés en annexe D-2.

Préforme	Epaisseurs déposées (μm)				Microtextures matricielles			
	Expérimentales		Numériques		Expérimentales		Numériques	
	Surface	Cœur	Surface	Cœur	Surface	Cœur	Surface	Cœur
P5-1	12	7	12	5.5	LR-LL	LR-LL	LR-LL	LR-LL
P5-2	6	3.5	6.5	3.5	LL	LL	LL	LL
P5-3	13	3	13	4.5	LRe	LL	LRe	LL
P2-3	4	1	4	2.5	LRe	LL	LRe	LL
P0.5-1	4	1	4.5	1.5	LR	LR	LR	LR

Tableau IV.9 Comparaison des microtextures et des épaisseurs déposées expérimentales et numériques

4.2.1. Etude des épaisseurs

Les résultats afférents aux préformes P5-3 et P2-3 ont été obtenus pour des temps de séjours identiques et pour des durées d'infiltration voisines. Leur comparaison permet d'identifier l'influence de la pression sur le dépôt matriciel. Les interprétations des résultats de la figure IV.4 ont montré qu'à temps de séjour égal, la vitesse de dépôt est plus importante si la pression appliquée l'est également. Dans ces conditions, les réactions en surface de la préforme sont plus fréquentes et vont favoriser l'obstruction du cœur du composite au gaz précurseur. Ce phénomène est clairement visible sur les graphiques présentés figure IV.13 et figure IV.14.

En effet, la courbe associée au gradient d'infiltration dans la préforme P5-3 est une droite dont la pente augmente tout au long de la simulation. Ce gradient est défini comme la différence entre les épaisseurs en surface et à cœur. L'évolution du module de Thiele le prouve aussi : il croît beaucoup plus vite à la surface du composite qu'à cœur. L'accès à cette zone intervient dès lors, empêchant les gaz précurseurs de pénétrer au centre du matériau encore très poreux. Toute augmentation du temps d'infiltration ne ferait qu'accentuer le gradient de densification existant.

Ce constat n'est pas établi lorsque la pression d'élaboration est plus faible, comme le montre les évolutions de dépôt dans la préforme P2-3. Aucune évolution de la pente du gradient de densification n'est visible. L'évolution observée des modules de Thiele le confirme également : en surface, sa valeur demeure faible prouvant que le centre du matériau n'est toujours pas devenu inaccessible à ce stade. Il est tout de même constaté que les épaisseurs matricielles sont plus faibles. L'infiltration devra être significativement prolongée afin d'atteindre des valeurs comparables à celles de la préforme P5-3, sachant que le bouchage du centre du composite pourrait advenir durant ce laps de temps. Le même raisonnement peut être appliqué dans le cas des préformes P5-1 et P0.5-1, dont les résultats sont aussi proposés figure IV.13 et IV.14. Les dépôts de pyrocarbone sont moins importants dans la préforme P0.5-1 mais le gradient de densification demeure plus faible sur une durée plus importante que la préforme P5-1. Cette observations permettent de confirmer, qu'à température et temps

de séjour identiques (ou voisins), l'application d'une pression faible garantit un dépôt avec moins de gradients, repousse l'obstruction de la préforme, mais ralentit l'infiltration.

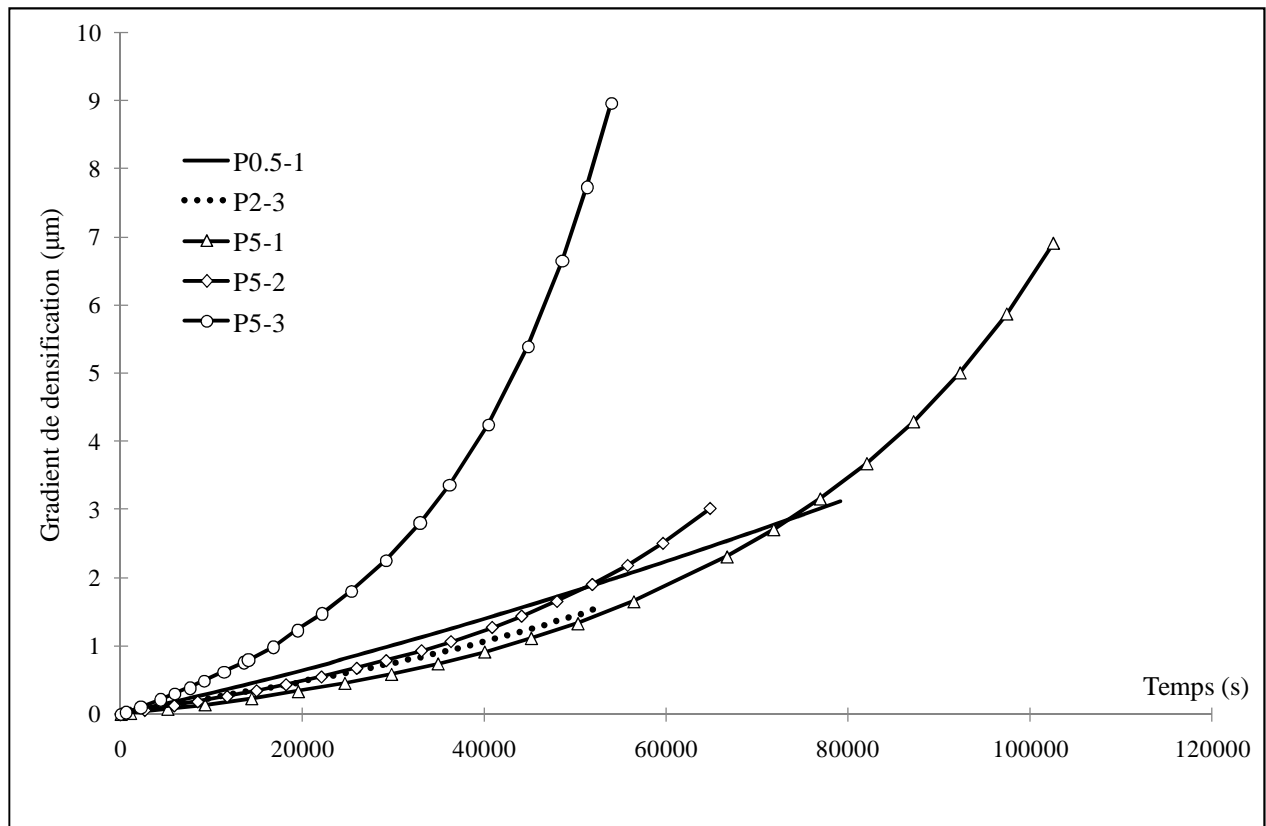


Figure IV.13 Evolution du gradient de densification durant la simulation de l'infiltration

Les conditions d'élaboration des préformes P5-1, P5-2 et P5-3 diffèrent par le temps de séjour du gaz dans la préforme. L'observation de la figure IV.13 montre que plus élevée est cette quantité et plus tôt le gradient de densification s'accroît. La conséquence directe, visible dans la figure IV.14 est la fermeture des pores en surface du composite. Cet enchaînement paraît logique car une valeur de temps de séjour importante signifie que le débit appliqué est faible. La phase gazeuse est donc relativement peu régénérée et son déplacement est relativement lent. Dès lors les réactions interviennent préférentiellement en surface de préforme alors que la phase gazeuse qui atteint le cœur de la préforme est appauvrie.

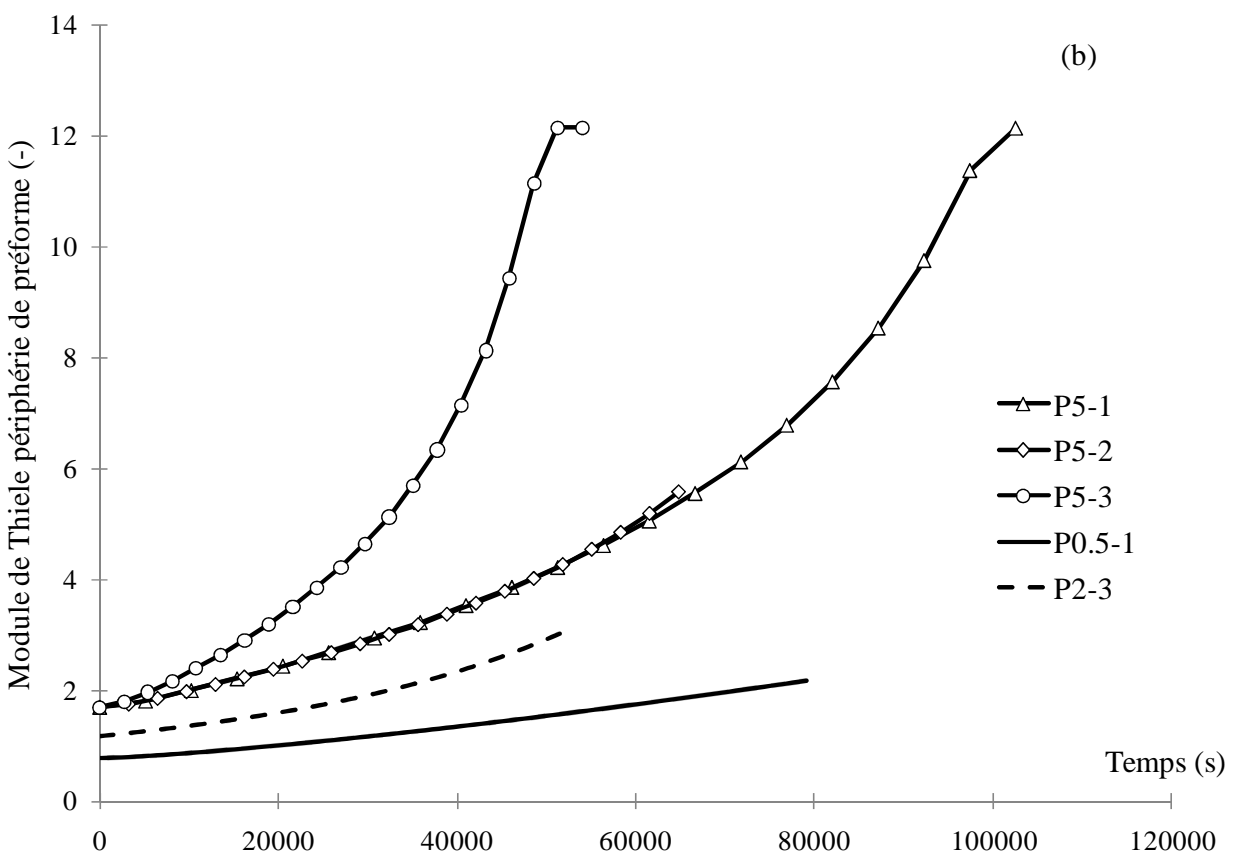
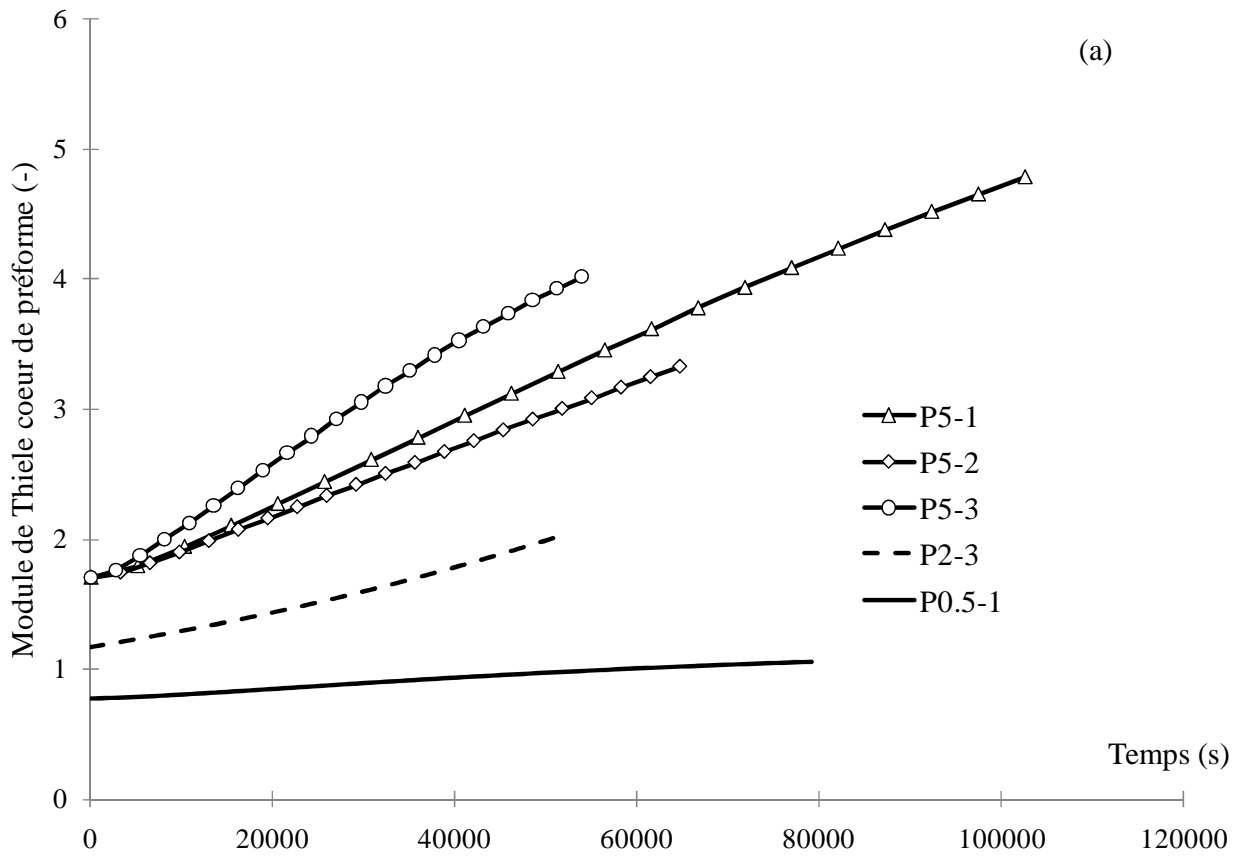


Figure IV.14 Evolution des modules de Thiele
 (a) :à cœur de préforme. (b) : en périphérie de préforme

4.2.2. Etude des microtextures

Les vitesses de dépôt sont calculées à partir des relations du tableau IV.5. L'étude de leur ratio permet de déterminer la prépondérance d'une microtexture sur une autre. Une telle analyse a été accomplie sur les résultats afférents aux préformes P5-1 et P5-3 où deux pyrocarbones sont anticipés. Le ratio considéré pour chaque configuration est celui de la vitesse de dépôt de la microtexture espérée en surface sur la vitesse de dépôt de la microtexture attendue à cœur.

Pour la préforme P5-3, la figure IV.15a montre son évolution croissante suivant la progression vers l'extérieur. Cette observation confirme la prédominance de la microtexture LL à cœur et du pyrocarbone LRe à la surface du composite. Chaque courbe, correspondant à un temps de densification, est une concaténation de droites de pentes de plus en plus prononcée. La très forte rupture de pente proche de la surface indique une hausse très importante de la vitesse R_{LRe} . Son augmentation au cours de la simulation d'infiltration prouve que la préforme est graduellement obstruée. Ceci est confirmé par l'augmentation graduelle, au cours du temps, des pentes dans la zone intermédiaire et à cœur du matériau. En effet, elles sont dues à la chute de la vitesse R_{LL} . Proche de la surface du composite, les effets de l'appauvrissement sont immédiats du fait de la proximité de la source. A cœur, la chute de R_{LL} est amortie par la présence des espèces à l'origine du pyrocarbone LL, qui introduites avant l'obstruction du milieu ont pu atteindre cette région du matériau sans avoir réagi.

L'observation de composite densifié obtenu suite à l'élaboration de la préforme P5-1 a révélé une coexistence des microtextures LL et LR mais sans zone de transition visible [LEP03]. Les résultats numériques, exposés dans la figure IV.15b débouchent sur une conclusion identique. En effet, le ratio est relativement stable en début d'infiltration : les deux microtextures sont déposées à travers le matériau. Plus celle-ci dure et plus le ratio augmente à cœur et chute à la surface du composite. Le premier phénomène est dû à la formation tardive des espèces précurseurs de pyrocarbone LL : la vitesse R_{LL} croît donc le ratio aussi. Le second est le résultat de l'obstruction de la préforme, mis en évidence figure IV.14b. En plus de limiter l'accès au cœur du matériau, le dépôt en surface est favorisé et en particulier celui de carbone matriciel LR car issu directement du précurseur initial : la vitesse R_{LR} croît, à l'inverse du ratio.

Non seulement les résultats expérimentaux sont confirmés mais cette étude démontre également qu'il est possible, par analyse des vitesses de dépôt, d'identifier les phénomènes intervenus en cours d'infiltration et de remonter le cours du scénario de densification.

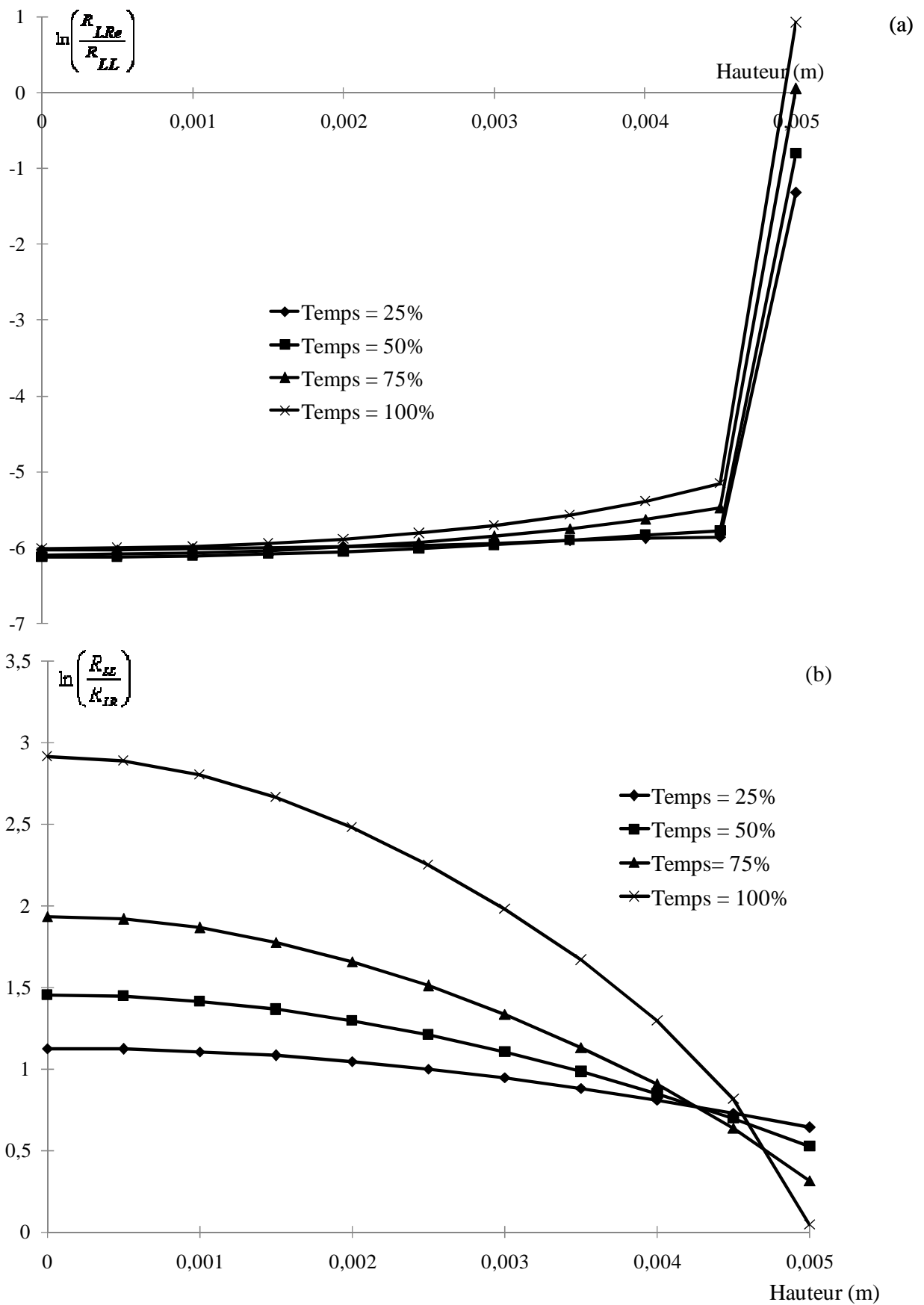


Figure IV.15 Evolution du ratio des vitesses de dépôt au cours du temps d'infiltration.
 (a) Préforme P5-3. (b) Préforme P5-1.

4.2.3. Discussion sur le modèle

Les différences entre les résultats numériques et expérimentaux apparaissent dans les configurations où des transitions de microtextures sont présentes. Dans le cas des plus fortes valeurs du temps de séjour, pour les préformes P5-3 et P2-3, le dépôt à cœur de composite est plus important que dans les observations microscopiques. Conformément aux relevés expérimentaux, les résultats présentés notamment dans la figure IV.15 mettent en évidence le dépôt de la microtexture LL au centre du matériau et le dépôt de la microtexture LRe à sa périphérie. Les ordres de grandeurs du ratio laissent envisager que la concentration de l'espèce C, précurseur du pyrocarbone LRe, est trop faible. Dès lors, le dépôt de ce pyrocarbone à la surface de la préforme est trop pauvre pour en bloquer l'accès aux espèces précurseurs de la microtexture LL.

L'origine de cette différence d'épaisseur provient donc de la faible quantité de l'espèce C formée lors de la décomposition du propane. Cette observation est déjà possible à la lumière des résultats du tableau IV.6, où sa concentration est peu importante et ne paraît pas dépendante du temps de séjour. Le calcul de cette quantité est réalisé à partir du modèle chimique : schéma simplifié de la décomposition du propane. L'hypothèse de la simplification est basée sur les espèces majoritaires dans la phase gazeuse durant un intervalle de temps spécifique. Or dans le cas étudié (et de manière générale), les dissemblances entre les résultats expérimentaux et numériques apparaissent pour des valeurs de temps de séjour où une transition de microtextures est admise. Cela signifie que la simplification du modèle chimique prend mal en compte ces phases spécifiques. L'accord obtenu entre les résultats expérimentaux et numériques pour les préformes P0.5-1 et P5-2 va dans le sens de cette hypothèse.

Elle est renforcée au vu des résultats de la préforme P5-1 dans laquelle le dépôt de pyrocarbone LR a lieu en son sein tandis que la microtexture LL est présente à sa surface. Dans cette configuration, la concentration des espèces B₁ et B₂, précurseurs du pyrocarbone LL est très importante. Combinée à la forte pression appliquée, la préforme devient prématurément bouchée et prévient la formation de pyrocarbone LR. Ce problème pourrait être résolu par l'intégration d'une espèce issue, tout comme l'espèce B₀, de la décomposition du propane et précurseur du carbone matriciel LR. En ajoutant cette étape, le dépôt de pyrocarbone LR serait favorisé et le dépôt de la microtexture LL serait suffisamment retardé pour obtenir un gradient de densification moins prononcé.

Un schéma chimique plus élaboré est proposé dans la figure IV.16. Il fait intervenir deux nouvelles espèces pour intégrer plus finement les transitions LR → LL et LL → LRe. L'espèce A' devra posséder une structure proche du propane : C₃H₇ par exemple. De même B₃ devra être comparable à la fois aux espèces aliphatiques et aux HAP : les espèces C₃H₆ ou C₁₀H₇ représentent ce compromis.

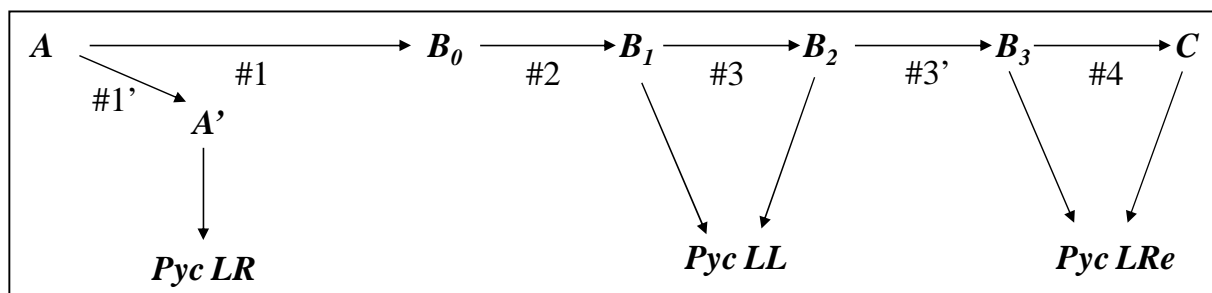


Figure IV.16 Nouveau modèle chimique proposé suite à l'interprétation des résultats

5. Conclusion

La modélisation globale du dépôt de pyrocarbone à partir de propane a été présentée. Cet outil intègre un mécanisme de décomposition du propane ainsi qu'une cinétique hétérogène distinguant les différentes microtextures de pyrocarbone. Il comporte aussi les lois d'évolution des propriétés structurales de la préforme étudiée. Toutes ces données ont été synthétisées dans une modélisation à l'échelle du réacteur pour la prévision, dans un jeu de condition spécifique, des épaisseurs déposées et de la microtexture matricielle. Pour toutes les conditions physico-chimiques considérées, l'accord entre les résultats numériques et les observations expérimentales est vérifié. Ceci prouve que la modélisation est suffisamment précise et robuste pour appréhender des simulations avec différentes conditions d'élaboration.

Toutefois, les problèmes soulevés mettent en relief les limites de la simplification choisie pour l'élaboration du schéma chimique. Celle-ci est adaptée aux configurations où les espèces prédominantes mènent à une seule microtexture de carbone matriciel. La transition entre les espèces chimiques est intégrée de manière trop radicale pour appréhender pertinemment les situations où plusieurs microtextures sont formées. Un modèle comprenant deux nouvelles espèces et réactions hétérogènes a été proposé pour améliorer la modélisation.

L'observation des résultats a néanmoins permis de mettre en l'influence des paramètres principaux sur l'état final du composite. Ainsi, le temps de séjour et la pression atténuent ou accentuent l'augmentation progressive (et inévitable) du gradient de densification. L'impact de cette première variable est d'ordre chimique : du fait de leur faible déplacement, les espèces réactives de la phase gazeuse sont absorbées par la surface du préforme. L'influence de la seconde variable est de nature physique : l'application d'une pression plus élevée augmente la concentration d'espèces dans la zone de couche limites, y favorisant dès lors les réactions. En plus de permettre l'optimisation de l'infiltration d'une préforme par I-CVI, les informations issues de la simulation, notamment en termes de microtextures, peuvent être utilisées pour anticiper les propriétés mécaniques du composite densifié.

Symbole	Définition	Unité
a, b	Constantes de calibration	-
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu poreux	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_i^{libre}	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu libre	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
G	Facteur pré exponentiel	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k	Constante de réaction	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_i	Constante de réaction homogène de l'espèce i	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{LL}, k_{LR}, k_{LRe}	Constantes de réaction hétérogène	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Kn	Nombre de Knudsen	-
\mathbf{n}	Vecteur normal aux parois	-
Q	Energie d'activation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Q_m	Débit massique	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r_0	Rayon des fibres	m
R_i	Taux de réactions	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
R_i^{het}	Taux de réactions hétérogènes	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
R_i^{hom}	Taux de réactions homogènes	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
R_{LL}, R_{LR}, R_{LRe}	Vitesses de dépôt	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
T	Température	K
t_s	Temps de séjour	s
α	Exposant	-
ε	Fraction volumique de fluide ou porosité	-
ε_0	Porosité initiale	-
ε_p	Porosité de percolation	-
Δ	Epaisseur de couche limite	m
η	Tortuosité	-
η^{Bin}	Tortuosité en régime binaire	-
η^{Knu}	Tortuosité en régime de Knudsen	-
η_{lim}	Tortuosité limite	-
ρ	Masse volumique	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_v	Surface volumique	m^{-1}

Tableau IV.10 Nomenclature des symboles utilisés

Chapitre V : **Mise en œuvre sur des préformes mixtes**

1. Couplage entre les échelles : hypothèses et stratégie numérique.....	117
2. Etude microscopique des propriétés de la préforme	119
2.1. Paramétrage des calculs	119
2.2. Propriétés géométriques.....	120
2.3. Propriétés de transport	123
2.4. Propriétés réactives	126
2.5. Interprétation des résultats de l'étude microscopique.....	129
3. Elaboration des lois de changement d'échelle	129
3.1. Calibration des images.....	129
3.2. Intégration de la dispersion des propriétés.....	131
3.3. Calcul de l'appauvrissement	138
4. Etude macroscopique des propriétés de la préforme.....	138
4.1. Propriétés géométriques.....	139
4.2. Propriétés effectives.....	140
4.3. Indicateur d'infiltrabilité.....	143
5. Conclusion.....	144

Les composites SiC/SiC compensent leur tenue thermomécanique moindre par rapport aux C/C par une meilleure résistance en atmosphère oxydante. Cette qualité combinée à leur faible densité justifie leur utilisation dans des équipements aéronautiques de nouvelle génération qui devront répondre à la double contrainte économique et écologique. C'est l'ambition de Snecma Propulsion Solide qui souhaite concevoir, certifier puis produire en série des pièces destinées aux parties chaudes des réacteurs. Le matériau étudié dans ce chapitre est un élément structural potentiel pour l'arrière corps, présenté figure V.1. Son développement a fait l'objet d'un projet baptisé ARCOCE : Arrière Corps Composite Céramique.



Figure V. 1 Arrière corps de moteurs d'avion (photos Air France et Snecma Propulsion Solide)

Deux matériaux sont envisagés. Ils sont constitués d'un arrangement de fibres SiC enrobé de matrices en cette même céramique : une première est obtenue par imprégnation liquide et une seconde par I-CVI. Leur viabilité industrielle dépend de leur coût de fabrication. En premier lieu, celui-ci repose sur les aptitudes intrinsèques de chaque préforme à tolérer une infiltration homogène.

Le modèle d'infiltration développé est un arbitre pertinent car capable d'exploiter la nature multi-échelle de ces matériaux. Une première étude des propriétés de chaque préforme peut être menée à l'échelle microscopique (soit l'échelle de la fibre) au moyen de DMC. La répercussion des différences constatées pourra être observée suite aux résultats des infiltrations numériques effectuées par LIRWa. L'étude des propriétés à cette même échelle permettra d'établir un indicateur d'infiltrabilité, tel le module de Thiele, et de comparer les deux préformes vis-à-vis de celui-ci.

Cet objectif requiert l'application d'un changement d'échelle dont la logique est présentée dans la première section de ce chapitre. La deuxième section présente les résultats obtenus à l'issue des calculs à l'échelle microscopique ; tandis que la troisième présente la méthode d'identification des évolutions de chaque propriété et leur intégration dans l'outil macroscopique. Avant la conclusion sur ce chapitre, une dernière section présente les résultats des densifications et l'influence des paramètres d'entrée sur l'état final du composite.

1. Couplage entre les échelles : hypothèses et stratégie numérique

La modélisation du procédé I-CVI dans sa variante isobare et isotherme repose essentiellement sur une reproduction fine du transport réactif dans le milieu poreux étudié, ici la préforme mixte. Les propriétés dites effectives qui feront donc l'objet de l'étude sont :

- propriétés de transport : tenseur des tortuosités $\underline{\eta}^{eff}$
- propriété réactives : constante de réaction effective k^{eff}

L'étude microscopique doit fournir une évolution de ces propriétés afin d'identifier leur comportement dans différentes zones du matériau. Un critère distinct de chacune des zones est leurs caractéristiques géométriques. Deux hypothèses sont émises :

- les propriétés effectives recherchées sont des fonctions des propriétés géométriques du milieu considéré.
- ces caractéristiques géométriques doivent être calculables tant à l'échelle microscopique qu'à l'échelle macroscopique.

La porosité ε et la surface volumique σ_v sont des paramètres morphologiques potentiels. Tous deux figurent dans les expressions analytiques de la tortuosité et de la constante de réaction effective. Néanmoins, seule la porosité est directement calculable à l'échelle macroscopique, à travers l'application des constantes de calibration des niveaux de gris. Des lois d'évolution de la surface volumique en fonction de la fraction volumique de fluide ont été établies pour des arrangements fibreux [RIK85a, TOM91, DEL02]. Or le matériau traité comporte une première matrice qui probablement génère une différence de structure poreuse par rapport à une préforme fibreuse. Ce dépôt aura donc nécessairement un impact sur la distribution de la surface volumique dans la préforme rendant inappropriée les lois évoquées. Il faut ainsi développer une loi d'évolution de la surface volumique spécifique au composite SiC/SiC étudié durant cette thèse en exprimant cette quantité en fonction de la porosité par exemple.

Les propriétés effectives dépendent également du régime de diffusion établi. Si le lien avec la tortuosité est direct, il ne l'est pas dans le cas de la constante de réaction effective. Pourtant, l'influence des conditions diffusives sur la réaction chimique est physiquement appréciable. En régime raréfié, l'évolution des molécules résulte des collisions avec le solide et favorise alors les réactions chimiques. Le phénomène inverse doit être observé en régime binaire où les collisions intermoléculaires sont prépondérantes. Il convient dès lors d'intégrer l'impact du nombre de Knudsen sur l'évolution des propriétés effectives.

La démarche retenue pour atteindre cet objectif est illustrée figure V.2. Toutes les propriétés doivent être calculées dans plusieurs subdivisions de l'image tomographique initiale. Ces subdivisions seront distinctes par leurs caractéristiques géométriques et les résultats mettront en évidence leur influence sur les propriétés effectives. La surface volumique et la porosité sont déterminées au moyen de l'outil de discrétisation Simplified Marching Cube. Les coefficients du tenseur de diffusion (et donc du tenseur de tortuosité) ainsi que la constante de réaction effective sont estimés à partir de la version « source interne » du code DMC. Des corrélations entre les propriétés effectives et les propriétés géométriques doivent être créées. Les lois d'évolution obtenues seront ensuite intégrées dans LIRWa. Le changement d'échelle est acquis : les propriétés diffusives et réactives sont des fonctions de caractéristiques géométriques locales et seront donc propres à la région traitées du composite.

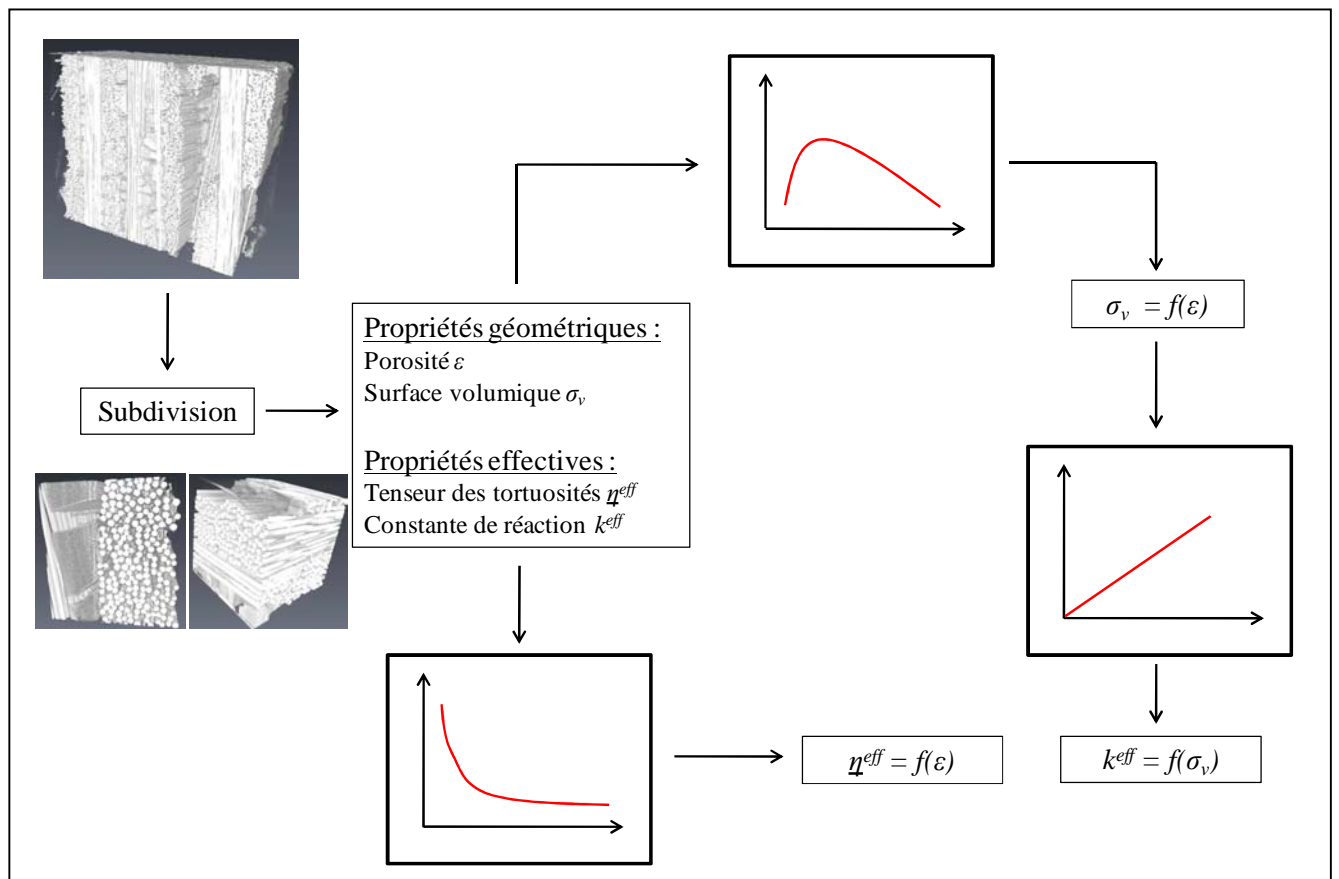


Figure V.2 Démarche de changement d'échelle

2. Etude microscopique des propriétés de la préforme

2.1. Paramétrage des calculs

L'évaluation des propriétés géométriques étant très rapide, il a dès lors été choisi de la mener sur des subdivisions de petite taille (40x40x40 voxels) de l'image entière. Leur grand nombre garantit une grande précision des résultats et surtout de la loi d'évolution en découlant. En revanche, le processus numérique d'identification des propriétés effectives est plus lent. Une première zone de l'image totale, de dimension 800x800x800 voxels a alors été sélectionnée ; les calculs ont ensuite été accomplis dans des sous-images cubiques de 100 voxels d'arête.

Afin de gagner du temps et d'épargner l'utilisateur de tâches répétitives, une procédure automatisée de leur gestion a été programmée. Celle-ci lance, de manière successive, le calcul sur une nouvelle image après que le précédent soit terminé. Or, le réseau poreux dans chaque image possède une morphologie qui lui est propre et qui possède une incidence sur le paramétrage du code menant à la convergence des résultats. En régime raréfié par exemple, un calcul sur une image avec peu d'espace poral favorise les collisions avec le solide et permet une convergence relativement rapide. A l'inverse, dans ces mêmes conditions, un milieu très poreux va limiter l'occurrence de ces phénomènes et rallongera le temps de calcul.

Le critère sensible est le temps de parcours alloué à chaque marcheur aléatoire dans la préforme. Dans une étude préliminaire, celle-ci est modifiée pour des images de porosité variable. La valeur retenue pour tout le processus de simulation est celle garantissant, dans tous les cas de figure, la convergence des résultats en un temps minimum. Cette démarche a été appliquée pour les calculs afférents aux deux préformes.

2.2. Propriétés géométriques

2.2.1. Etude de la surface volumique

Pour chaque matériau, la distribution de surface volumique adimensionnée et sa comparaison avec l'évolution d'un arrangement de cylindres carrés [DEL02] est présentée figure V.3. Théoriquement cette quantité géométrique croît linéairement en fonction de la porosité (inverse du rayon moyen des fibres) jusqu'à ce que l'arrangement fibreux atteigne le stade de la percolation S_p . Sa valeur est approximativement 0.216 et passé ce point la surface volumique décroît jusqu'à devenir nulle. Les variations sont modélisées analytiquement par les relations suivantes :

$$\begin{array}{l}
 \underline{\varepsilon = 0 \text{ ou } \varepsilon = 1} \\
 \sigma_v = 0 \\
 \underline{S_p < \varepsilon < 1} \\
 \sigma_v \cdot r_f = 2 \cdot (1 - \varepsilon) \\
 \underline{0 < \varepsilon < S_p} \\
 \sigma_v \cdot r_f = -2160.3\varepsilon^4 + 1261.62\varepsilon^3 - 237.7\varepsilon^2 + 21.17\varepsilon
 \end{array} \tag{V.1}$$

La valeur du rayon des fibres r_f est fournie par Snecma Propulsion Solide. Dans cette configuration, en respect de l'équation (II.39), le lien entre la surface volumique et la porosité dépend uniquement du rayon des fibres.

Globalement les résultats numériques respectent les tendances théoriques. La distribution afférente au matériau M1 comporte trois régions. La première, dans le domaine des très fortes porosités, rassemble les macroporosités de l'espace entre inter-fils. La seconde, pour des porosités inférieures à 50%, regroupe les zones à l'intérieur des torons. Le domaine de transition entre ces deux régions est un domaine intermédiaire dans lequel la bordure d'un fil et l'extrémité d'un macropore coexistent. La dispersion constatée dans la distribution est directement due au dépôt de matrice voie liquide. En effet, la morphologie du dépôt de la matrice voie liquide ne s'enrobe pas, comme dans le cas théorique, de manière concentrique autour de la fibre. Sa morphologie étant plus complexe et différente en fonction des zones du matériau, la surface volumique constatée varie.

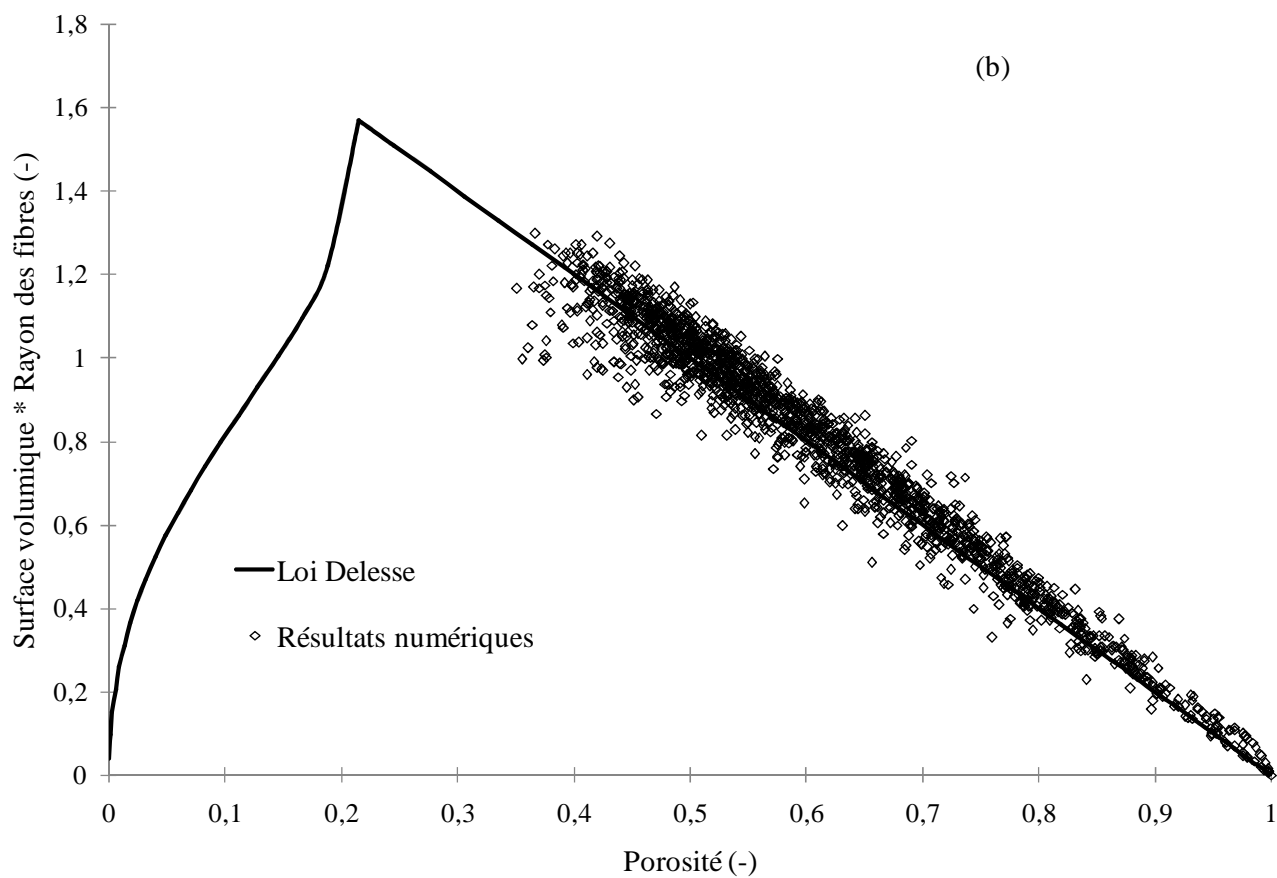
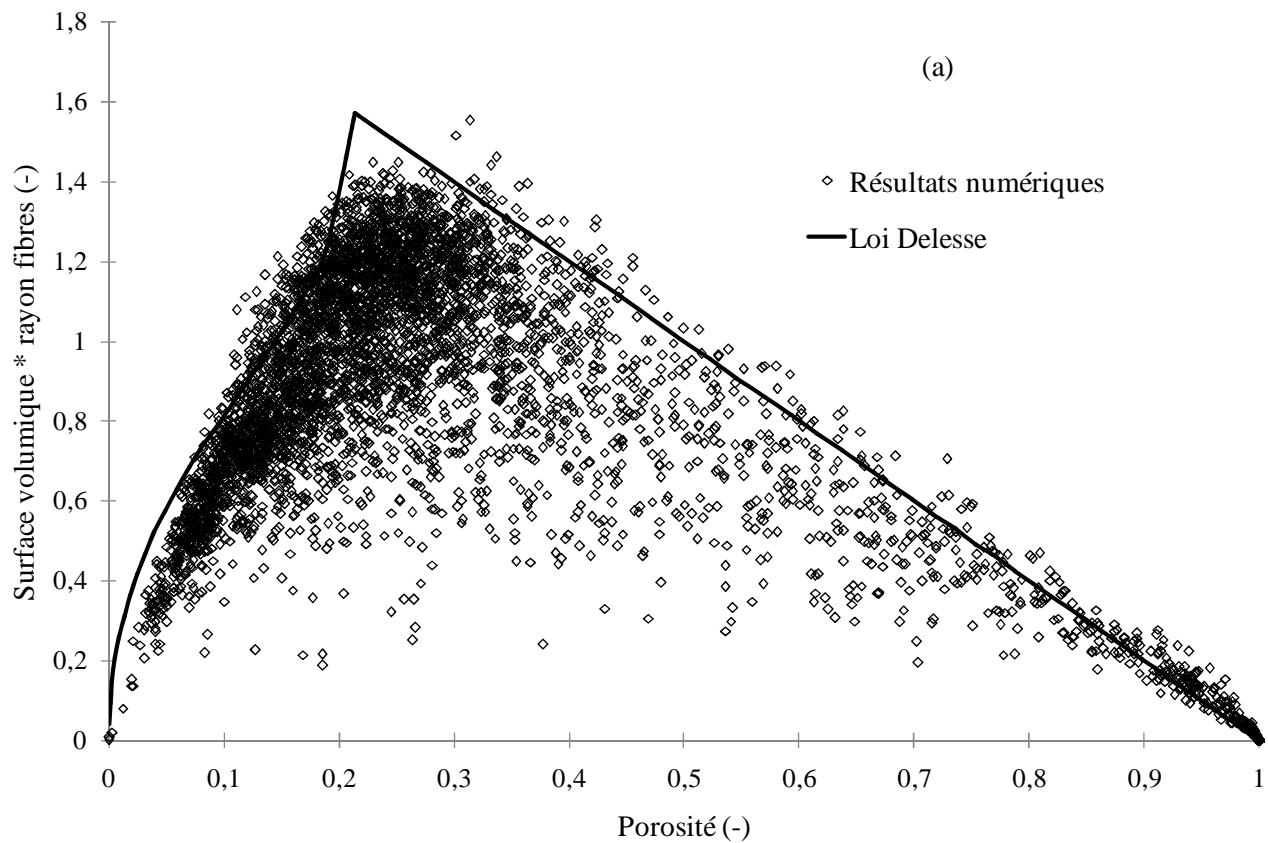


Figure V.3 Evolution de la surface volumique adimensionnée en fonction de la porosité
 (a) : Préforme M1. (b) : Préforme M2

La plus faible quantité de matrice voie liquide déjà constatée visuellement dans la préforme M2 se matérialise au vu de la répartition obtenue. En effet, le stade de percolation n'est pas atteint : aucune sous images ne possède une porosité inférieure à 30%. La dispersion qu'elle engendre est moins significative conférant à la préforme une distribution s'approchant d'un arrangement fibreux.

Ces premières analyses portent sur des quantités adimensionnés. Or les fibres utilisées dans le premier renfort possèdent un diamètre plus important. Donc pour une même porosité, la surface volumique est plus faible et le diamètre des pores plus élevé dans la préforme M1. La figure V.4, illustrant la répartition dans chaque matériau, confirme la première partie de cette affirmation. En effet, la préforme M2 possède une proportion beaucoup plus grande de régions à haute valeur de surface volumique. En respect de l'équation (II.19), ceci implique que les propriétés réactives y seront meilleures.

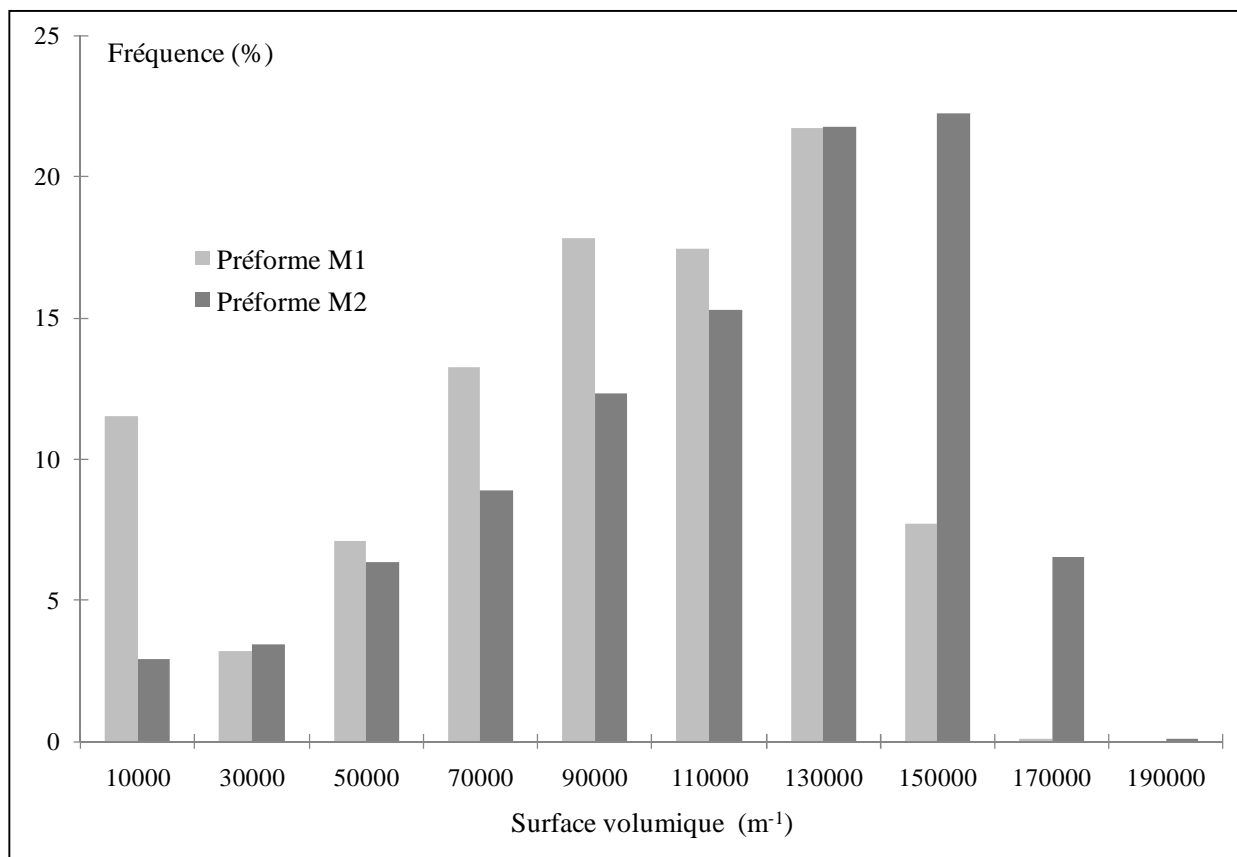


Figure V.4 Répartition de la surface volumique pour les préformes M1 et M2.

2.2.2. Etude du diamètre moyen des pores

Le diamètre moyen des pores est déterminé à partir de la relation (I.3). Les résultats pour chaque préforme M1 et M2 sont obtenus pour un même nombre de sous images traitées et sont exposés en figure V.5. A l'exception des macropores et pour une même porosité, les diamètres sont généralement plus faibles dans la préforme M2, validant l'affirmation émise suite à l'étude de la surface volumique. Toutefois, le nombre de sous images possédant une

porosité inférieure à 35% est significativement plus importante dans la préforme M1. Elle possède donc plus de pores de taille réduite, privilégiant moins le transport diffusif.

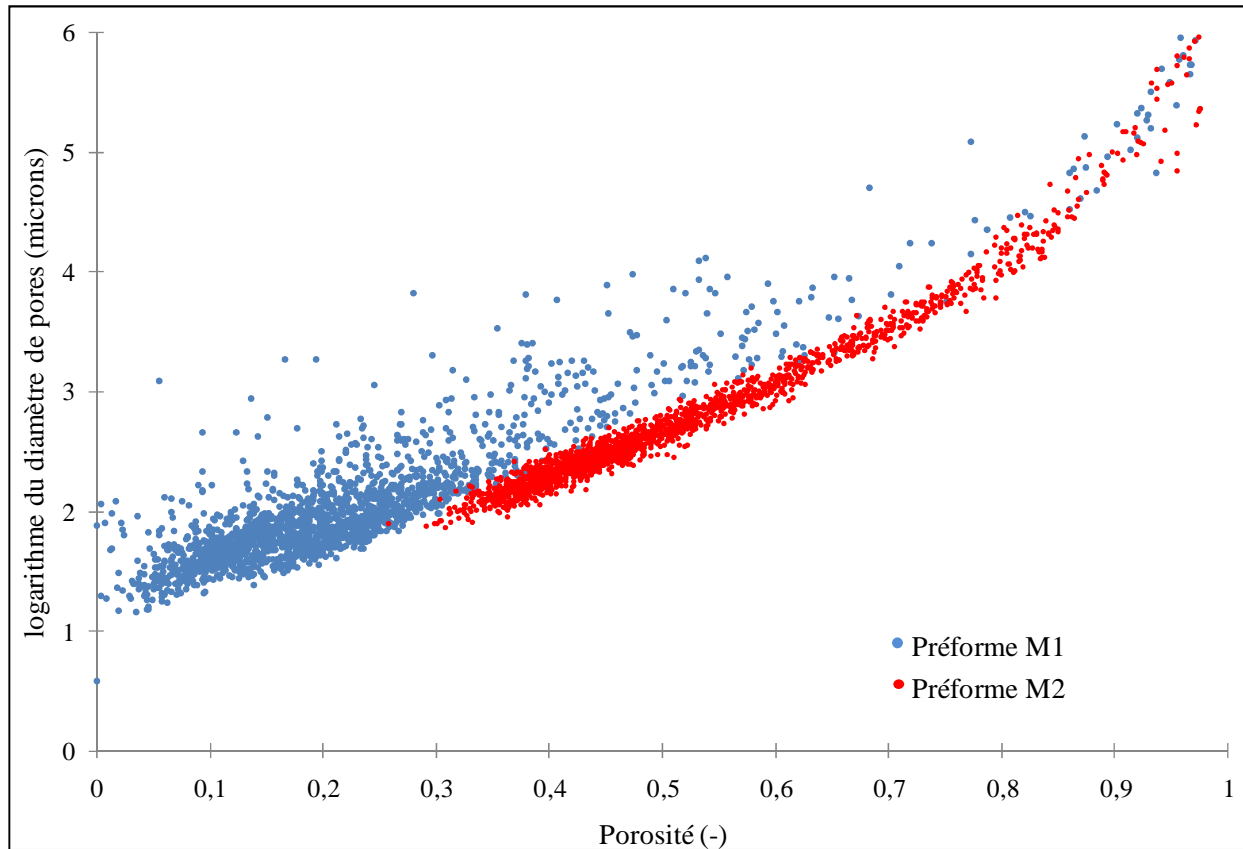


Figure V.5 Evolution du logarithme du diamètre de pores en fonction de la porosité

2.3. Propriétés de transport

Les résultats afférents au matériau M1 et M2 sont présentés dans les figures V.6 et V.7. Il est d'abord logiquement constaté que les tortuosités transverses à la direction des fibres sont supérieures aux tortuosités qui leur sont parallèles. En régime de diffusion binaire, l'évolution de la tortuosité n'est guère différente au sein des deux préformes. Ce constat est logique car le transport des gaz est majoritairement du, dans ces conditions, aux collisions intermoléculaires et peu dépendant des caractéristiques du milieu poreux. Cette influence devient prépondérante en régime raréfié où, pour une porosité donnée, la tortuosité est plus importante dans la préforme M2. Les propriétés diffusives sont meilleures dans ce second matériau, corroborant les conclusions de l'analyse des diamètres moyens de pore.

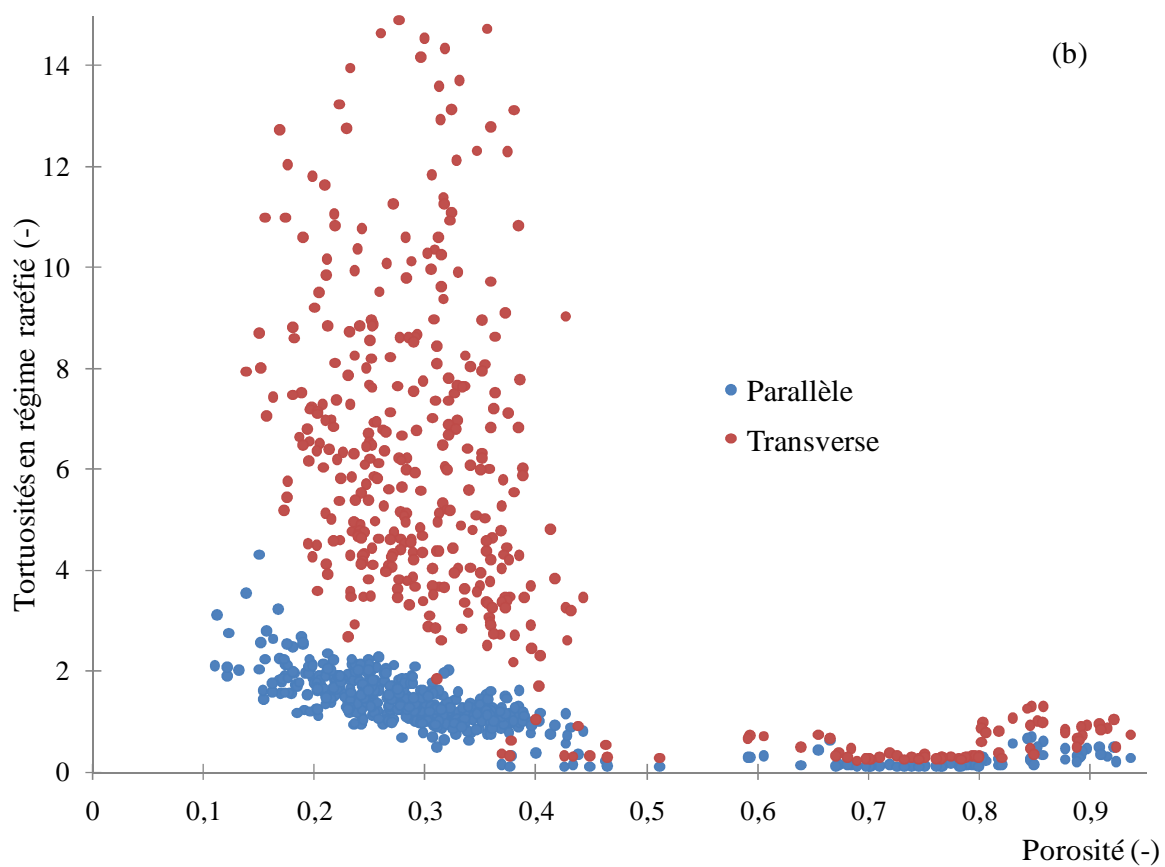
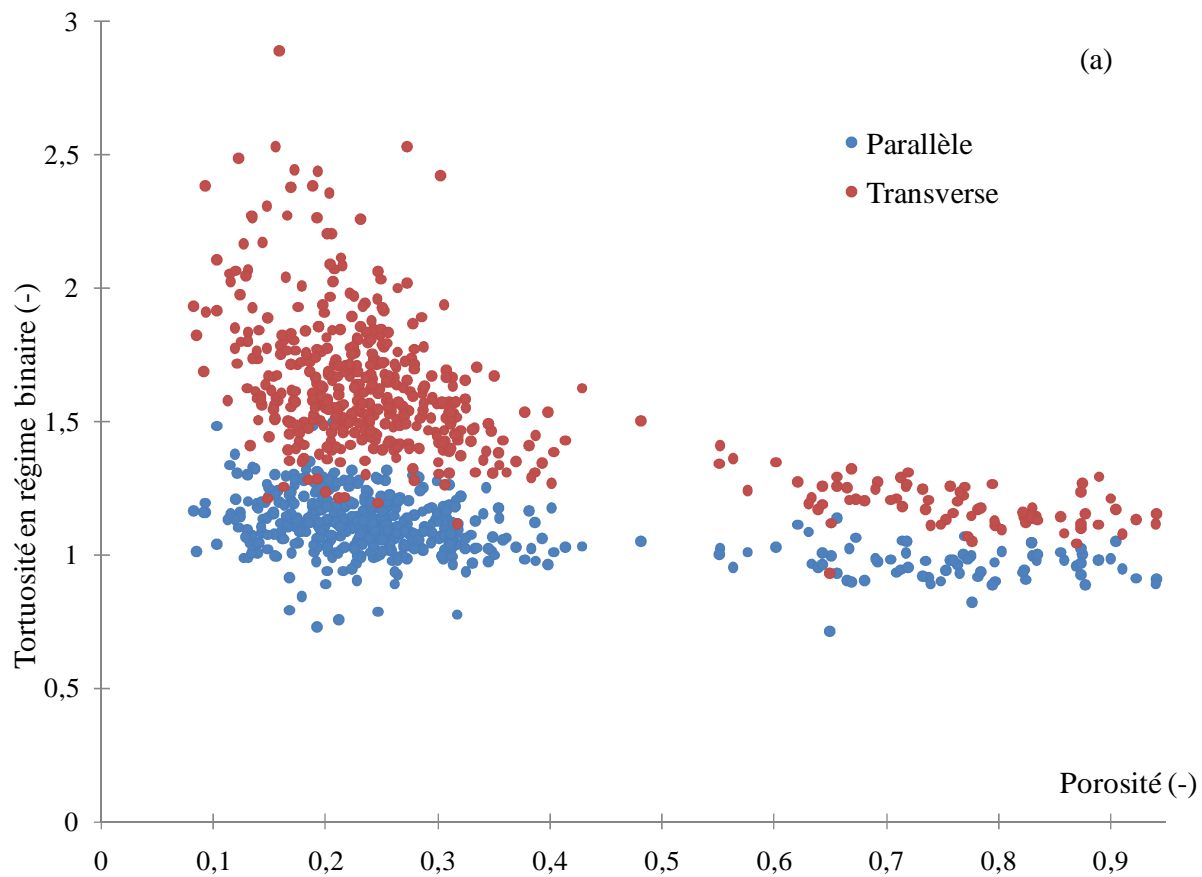


Figure V.6 Tortuosités dans les directions transverses et parallèles aux fibres : préforme M1.

(a) : Régime binaire. (b) : Régime raréfié

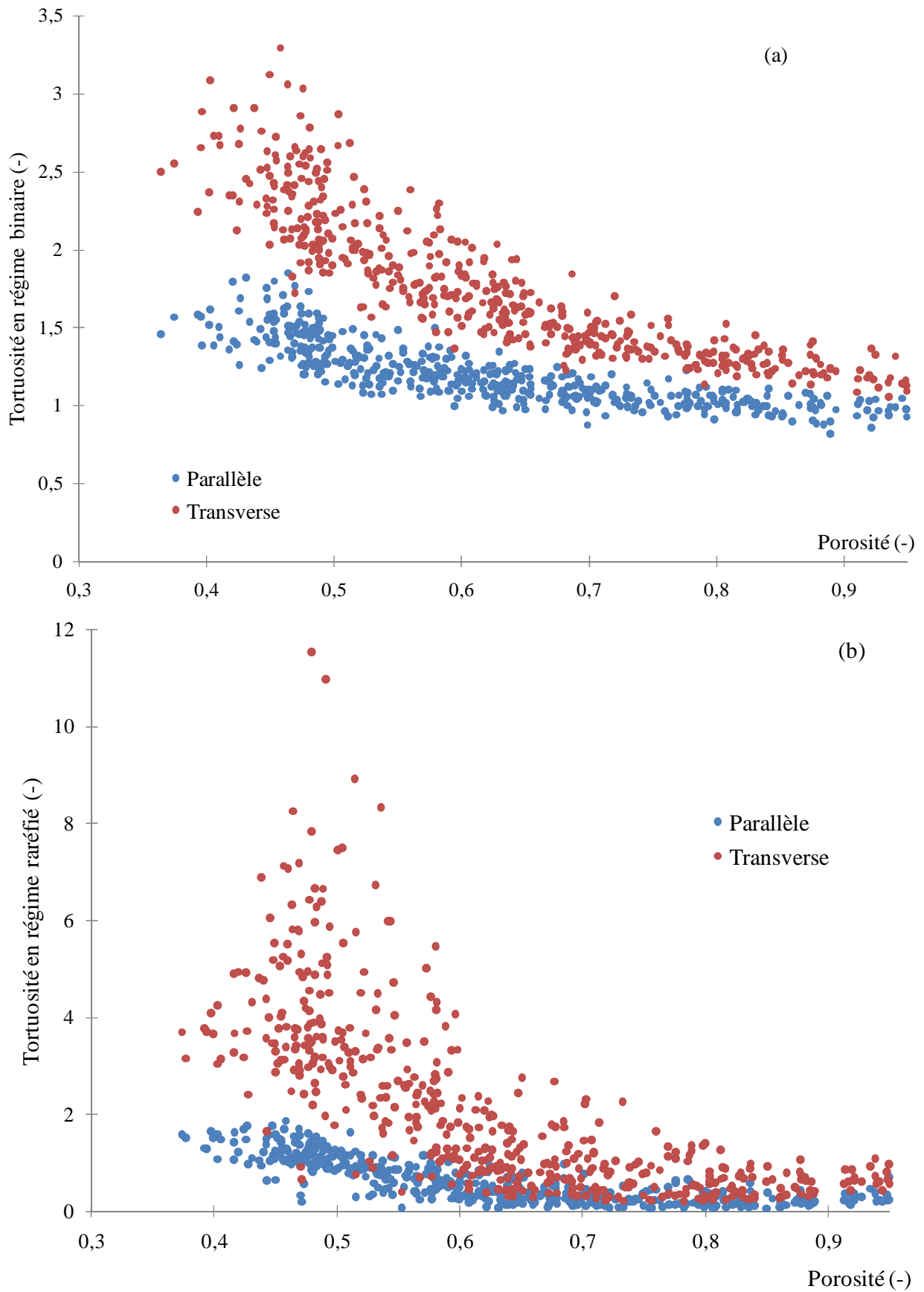


Figure V.7 Tortuosités dans les directions transverse et parallèles aux fibres : préforme M2.

(a) : Régime binaire. (b) : Régime raréfié

Les distributions des tortuosités en régime binaire ainsi que de la tortuosité parallèle en régime raréfié ont été approximées par des lois polynomiales. L'évolution de la tortuosité transverse en régime raréfié a été identifiée à partir des logarithmes des valeurs numériques obtenues pour cette propriété. Toutes les lois sont récapitulées ci-dessous :

$$\begin{cases} \eta_{//}^{Bin} = 0.95 \varepsilon^{-0.10} \\ \eta_{\perp}^{Bin} = 1.13 \varepsilon^{-0.24} \end{cases} \quad \begin{cases} \eta_{//}^{Kn} = 0.35 \varepsilon^{-0.90} \\ \eta_{\perp}^{Knu} = \exp(0.62 \varepsilon^{-0.91} - 1.82 \varepsilon) \end{cases} \quad (V.2)$$

La détermination des lois d'évolution de la tortuosité dans le cas des préformes M2 est plus complexe du fait qu'il n'existe aucune valeur de porosité inférieure à 30%. Il est dès lors impossible de prévoir la variation de la tortuosité pour les fortes épaisseurs. La méthodologie retenue s'appuie sur les résultats de la préforme M1 dans le même régime et suivant la même orientation par rapport à la fibre. L'évolution de l'écart entre les valeurs des tortuosités pour les deux préformes est mesuré pour différentes valeurs de la porosité. Une loi est ensuite identifiée puis extrapolée pour les très faibles porosités. Basée sur celle-ci, des valeurs dans la préforme M2 sont connues pour toute les porosités. En procédant ainsi, les lois d'évolution de la tortuosité obtenues sont :

$$\begin{cases} \eta_{//}^{Bin} = -1.72 \varepsilon^3 + 8.2 \varepsilon^2 - 9.69 \varepsilon + 4.35 \\ \eta_{\perp}^{Bin} = -6.06 \varepsilon^3 + 15.4 \varepsilon^2 - 14.7 \varepsilon + 6.5 \end{cases} \quad \begin{cases} \eta_{//}^{Kn} = 6.63 \varepsilon^2 - 11.22 \varepsilon + 4.92 \\ \eta_{\perp}^{Knu} = -38.5 \varepsilon^3 + 116.1 \varepsilon^2 - 112.4 \varepsilon + 35.8 \end{cases} \quad (V.3)$$

Certaines valeurs de tortuosités de Knudsen sont inférieures aux valeurs les plus faibles recensées [TOM91]. Ces cas de figure sont rencontrés pour des images contenant un macropore suivant une de ses dimensions. Dans les conditions raréfiées, le marcheur aléatoire possède un libre parcours bien supérieur à la taille de l'image. Lors du calcul, une partie significative des marcheurs aléatoires peut emprunter une trajectoire rectiligne dans ce macropore sans jamais entrer en contact avec la phase solide. Le calcul de la tortuosité étant accompli sur tous les marcheurs, ce phénomène réduit artificiellement sa valeur. Toutefois, ce constat ne met pas en péril la démarche. En effet, ce problème est rencontré pour des régimes de diffusion très raréfiés alors que, comme le prouve l'annexe E, l'I-CVI est pratiquée en régime binaire.

2.4. Propriétés réactives

La constante de réaction effective est reliée au coefficient d'appauvrissement par l'équation (II.19). Cette grandeur traduit l'influence de la réactivité du gaz précurseur sur sa capacité à pénétrer de façon homogène la préforme. Plus cette quantité est faible et plus les effets de déplétion au sein du matériau sont conséquents. Numériquement, cette quantité a pu être déterminée suite aux calculs de k^{eff} . Les figures V.8 et V.9 illustrent les résultats obtenus pour chaque préforme et dans les deux régimes de diffusion.

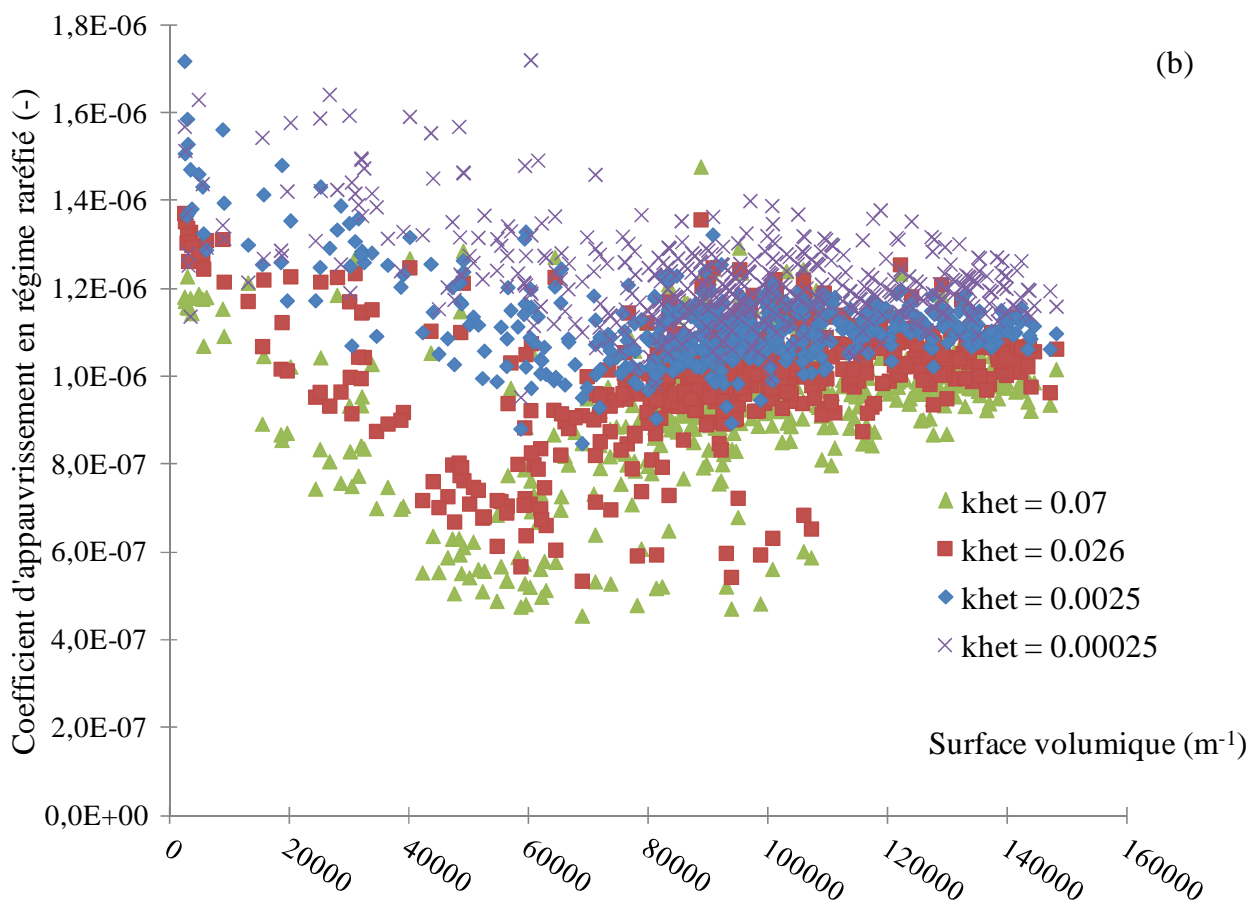
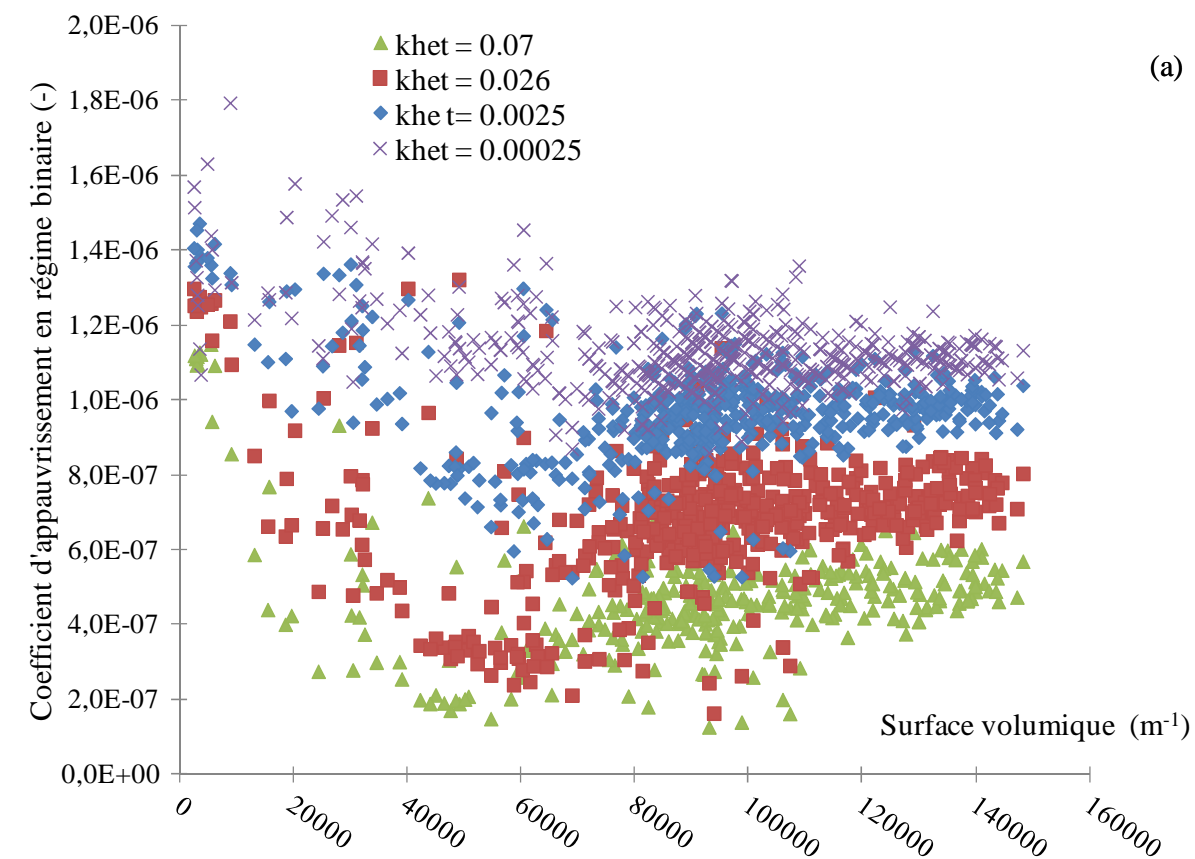


Figure V.8 Constantes de réaction effective : préforme M1.

(a) : Régime binaire (b) : Régime raréfié

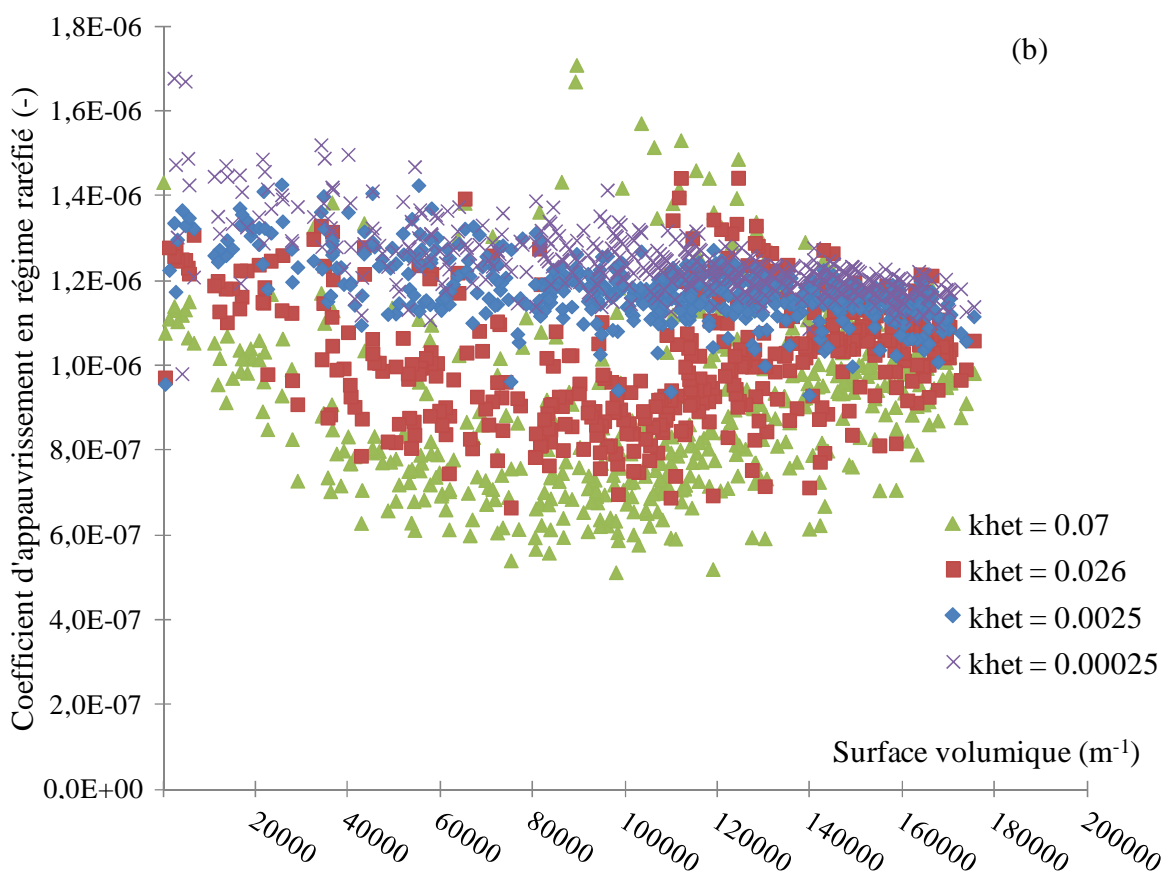
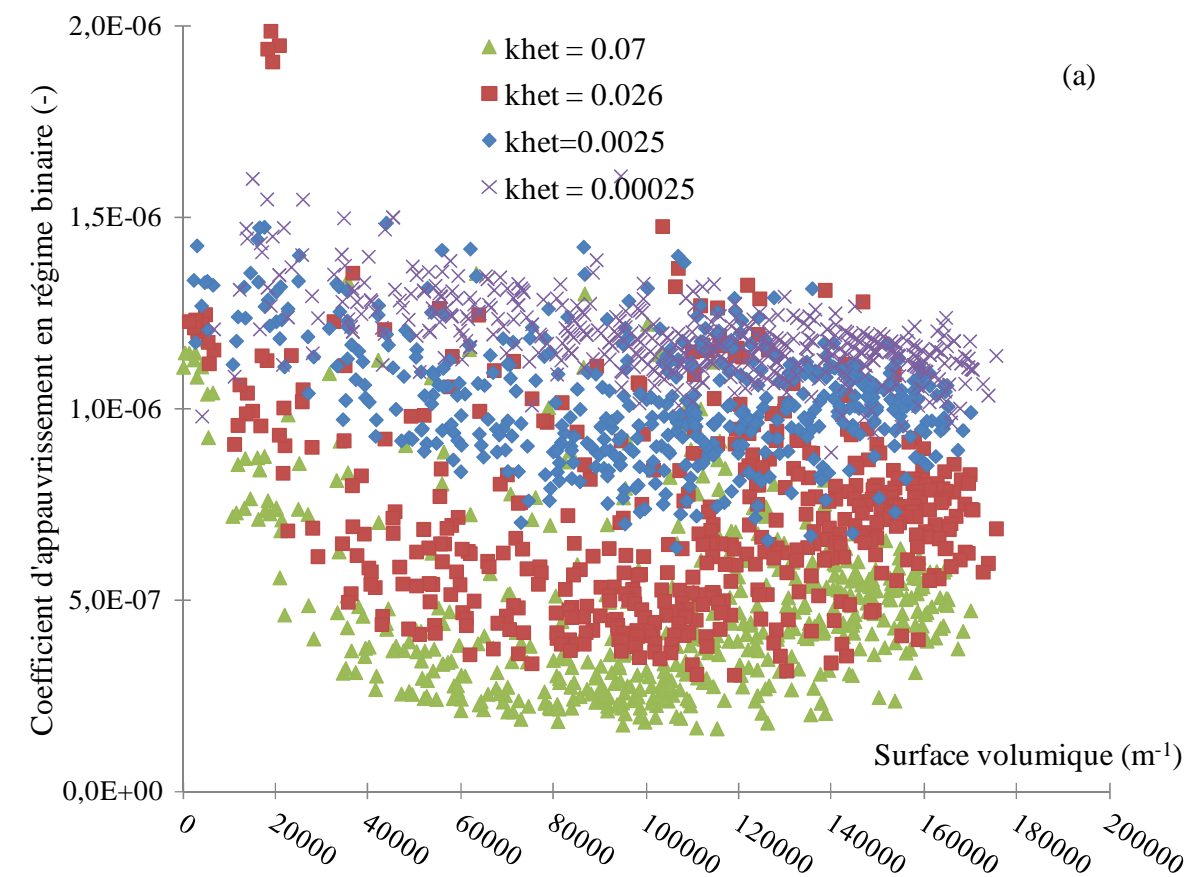


Figure V.9 Constantes de réaction effective : préforme M2.
 (a) : Régime binaire (b) : Régime raréfié

Leur observation révèle la variation inverse du coefficient d'appauvrissement par rapport à la constante de réaction hétérogène. Ceci paraît logique : plus la réaction chimique est inhibée et plus la répartition du gaz s'effectue à travers la préforme est favorisée. L'influence des conditions diffusives est également visible : en régime raréfié le coefficient d'appauvrissement, pour une même valeur de k_{het} , est plus important qu'en régime binaire. L'écart entre les deux valeurs croît avec l'augmentation de la valeur de la constante de réaction hétérogène. Le phénomène s'explique par le comportement du gaz en régime raréfié : la collision avec la préforme prime. Couplé à une forte réactivité, les molécules sont consommées par la surface avant d'avoir pu pénétrer le milieu poreux, générant une forte déplétion. Une comparaison des résultats par matériau révèle que les coefficients d'appauvrissement sont globalement identiques pour une même valeur de la surface volumique. Toutefois, cette quantité géométrique étant globalement plus importante dans la préforme M2, la réaction chimique y est favorisée.

2.5. Interprétation des résultats de l'étude microscopique

La propension à l'infiltration d'une préforme consiste à analyser la prépondérance de la diffusion des gaz par rapport à leur réaction hétérogène. Or, l'évolution de ces propriétés effectives est le reflet de la structure du milieu poreux étudié. L'organisation géométrique la plus favorable combine un réseau de porosités de grands et faibles diamètres. Ramené à aux composites SiC/SiC, l'arrangement idéal comporte des macropores entre les fils, facilitant le transfert des gaz vers l'intérieur des torons. Ceux-ci devront posséder des pores de diamètres le plus réduit possible afin de présenter une forte surface volumique et donc réactivité. La comparaison des caractéristiques microscopiques tend à montrer que la préforme M2 remplit le mieux ces conditions. En effet, la proportion de matrice voie liquide plus importante dans le matériau M1 a pour conséquence d'abaisser la surface volumique et de réduire l'espace poral. Les conclusions de l'étude macroscopique détermineront l'existence et la pertinence du lien entre les échelles.

3. Elaboration des lois de changement d'échelle

Les calculs à l'échelle microscopique ont permis d'identifier des lois d'évolution de la surface volumique, des tortuosités et des coefficients d'appauvrissement. Cette section décrit la manière dont ces lois ont été intégrées dans le code d'infiltration à l'échelle macroscopique.

3.1. Calibration des images

Afin de diminuer le temps de calcul, la résolution des images a été dégradée d'un facteur 8 pour la préforme M1 et d'un facteur 7 pour la préforme M2. Ensuite, les niveaux de gris ont été calibrés de sorte à obtenir une porosité initiale des images macroscopique égale à celle des représentations microscopiques. Cette opération est effectuée à partir de l'histogramme des niveaux de gris. Les valeurs des constantes de calibration a et b sont listées dans le tableau V.1.

$\varepsilon = a.I(x, y, z) + b$	a	b
Préforme M1	-0.0048	1.0487
Préforme M2	-0.0086	2.2173

Tableau V.1 Constantes de calibration des représentations tomographiques des préformes macroscopiques

Les histogrammes de porosité de la tomographie avant et après dégradation sont illustrés dans la figure V.10. Globalement, la distribution est conservée à travers de la baisse de la résolution.

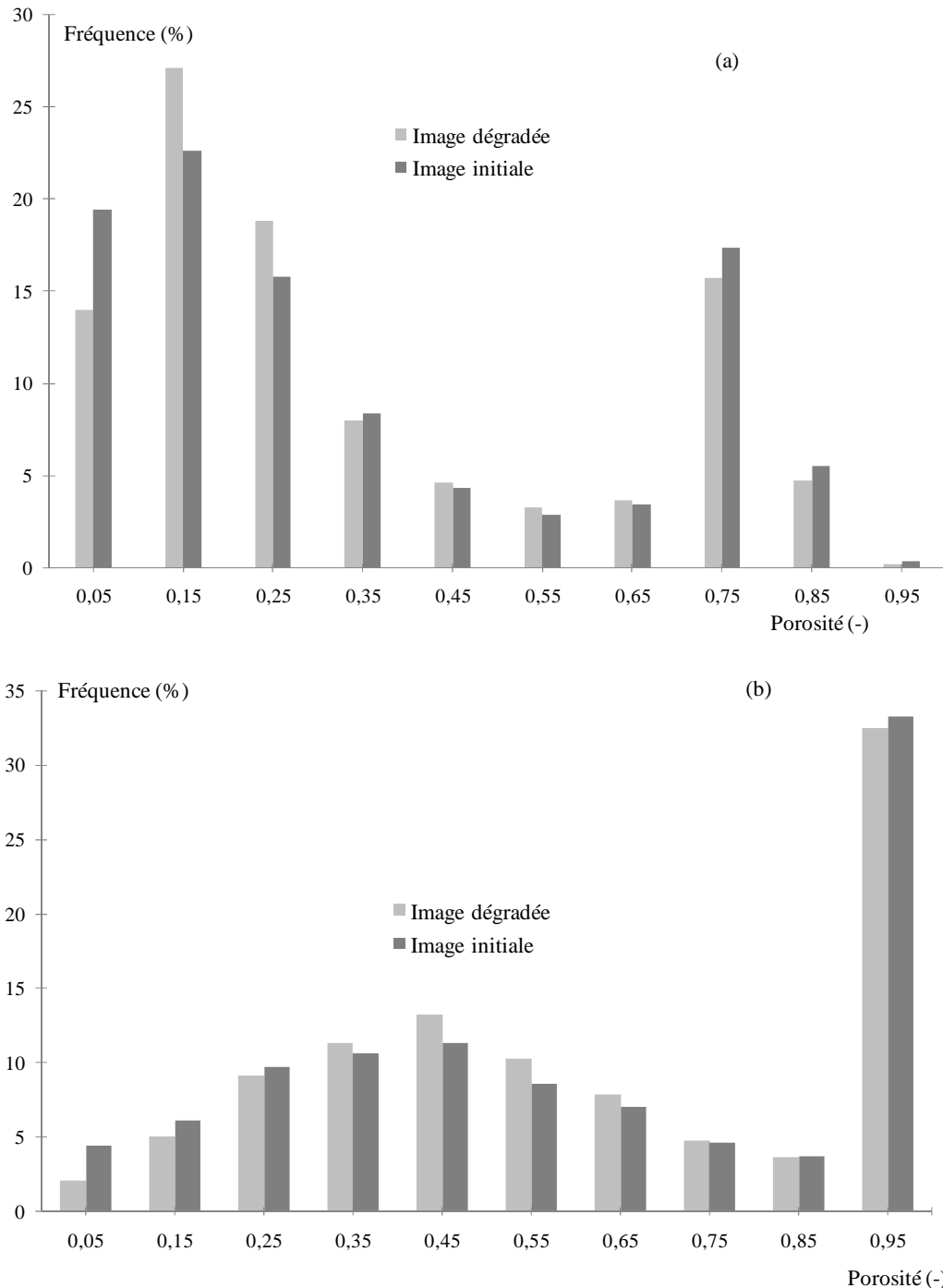


Figure V.10 Histogrammes de porosité sur la préforme initiale et après dégradation.

(a) : Préforme M1. (b) : Préforme M2.

3.2. Intégration de la dispersion des propriétés

3.2.1. Méthodologie

Une forte dispersion, due à la présence de matrice voie liquide, a été constatée dans les résultats afférents à la surface volumique et aux tortuosités. Elle est prise en compte statistiquement, de sorte à ce que la distribution de ces propriétés à l'échelle macroscopique soit identique à celle observée à l'échelle microscopique. Cette opération est schématisée dans la figure V.11, en considérant le cas de la surface volumique. Elle a été réalisée en respect de plusieurs étapes :

- calcul du ratio entre la valeur numérique de la propriété et sa valeur théorique dans chaque sous image
- calcul de la fréquence d'occurrence du ratio (le nombre de fois où le ratio vaut une valeur x)
- conversion des fréquences d'occurrence en valeurs cumulées
- calcul de la réciproque : tracé de l'évolution du ratio en fonction de la fréquence cumulée.
- identification de la loi analytiquement approchant le comportement observé

Le résultat de cette démarche est une loi d'évolution f du ratio en fonction d'une fréquence cumulée comprises entre 0 et 1. Numériquement, les opérations suivantes sont successivement prises en compte :

- calcul de la porosité dans le voxel de l'image
- affectation de la valeur théorique à cette propriété $Prop_{theo}$
- tirage aléatoire entre 0 et 1, ce nombre x correspond à la valeur de la fréquence cumulée
- pondération par $f(x)$ de la valeur numérique de la propriété $Prop_{num}$

$$Prop_{num} = Prop_{theo} \cdot f(x), x \in [0,1] \quad (V.4)$$

La validation des modèles est réalisée à partir du calcul des propriétés dans chaque voxel de l'image tomographique macroscopique. La distribution obtenue à cette échelle est ensuite comparée aux résultats microscopiques initiaux.

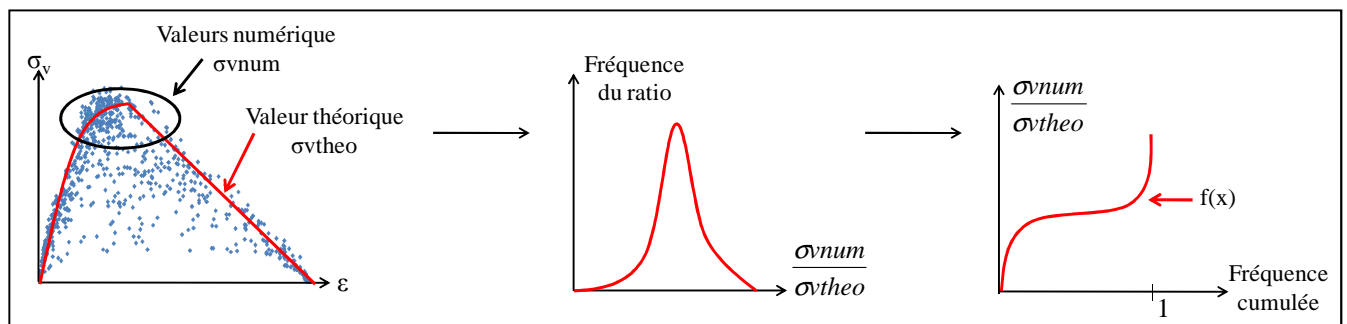


Figure V.11 Démarche de prise en compte statistique de la dispersion des propriétés

3.2.2. Application à la surface volumique

Cette démarche ne concerne que la distribution initiale de la surface volumique. En effet, des lois d'évolution de cette quantité après densification ont été établies, qu'il s'agisse d'un dépôt surfacique ou volumique. La dispersion instaurée sera ainsi répercutée durant la simulation.

3.2.2.1. Préforme M1

La méthodologie de prise en compte de la dispersion a été appliquée pour deux intervalles de porosité : inférieure et supérieure à 90%. Ce choix est basé sur des résultats de la figure V.3a. Les ratios entre valeurs théoriques et numériques sont les plus importants pour les très fortes porosités. Ces ordres de grandeurs, s'ils étaient intégrés dans un modèle de porosité moins importantes, fausserait la distribution. Après identification, la distribution initiale de surface volumique est modélisée par des lois faisant intervenir la variable x issue d'un tirage aléatoire entre 0 et 1.

$$\underline{\varepsilon \leq 0.9}$$

$$r = 57.04x^5 - 123.47x^4 + 93.21x^3 - 26.15x^2 + 2.46x$$

$$\underline{\varepsilon > 0.9}$$

$$\begin{cases} r = 0.5, \text{ pour } x \leq 0.0017 \\ r = 15.93x + 0.47, \text{ pour } 0.0017 < x \leq 0.02 \\ r = 0.14x + 0.79, \text{ pour } 0.02 \leq x < 0.7 \\ r = 20.8x^{0.58} + 1.62x^{190.07}, \text{ pour } x \geq 0.7 \end{cases} \quad (\text{V.5})$$

La distribution macroscopique à l'issue de cette modélisation est présentée figure V.12a. Elle est globalement en accord avec les résultats microscopiques exposés figure V.3a.

3.2.2.2. Préforme M2

La distinction entre les porosités inférieures et supérieures à 90% a également été accomplie. Dans le cas de cette préforme, la porosité n'est jamais plus basse que 35%. Néanmoins, la distribution intègre toute la plage des valeurs en considérant deux hypothèses :

- si comprise entre 21 et 35%, la surface volumique évolue suivant la loi (V.2b)
- en deçà de 21%, la surface volumique évolue suivant (V.2c)

Après de la dispersion, les lois ci-dessous sont obtenues. La distribution macroscopique est présentée figure V.12b, son accord avec la distribution microscopique est constaté.

$$\underline{\varepsilon \leq 0.9}$$

$$r = 12.27x^5 - 29.58x^4 + 26.13x^3 - 10.5x^2 + 2.13x + 0.72 \quad (\text{V.6})$$

$$\underline{\varepsilon > 0.9}$$

$$r = 13.1x^5 - 31.35x^4 + 27.48x^3 - 10.98x^2 + 2.68x + 0.14$$

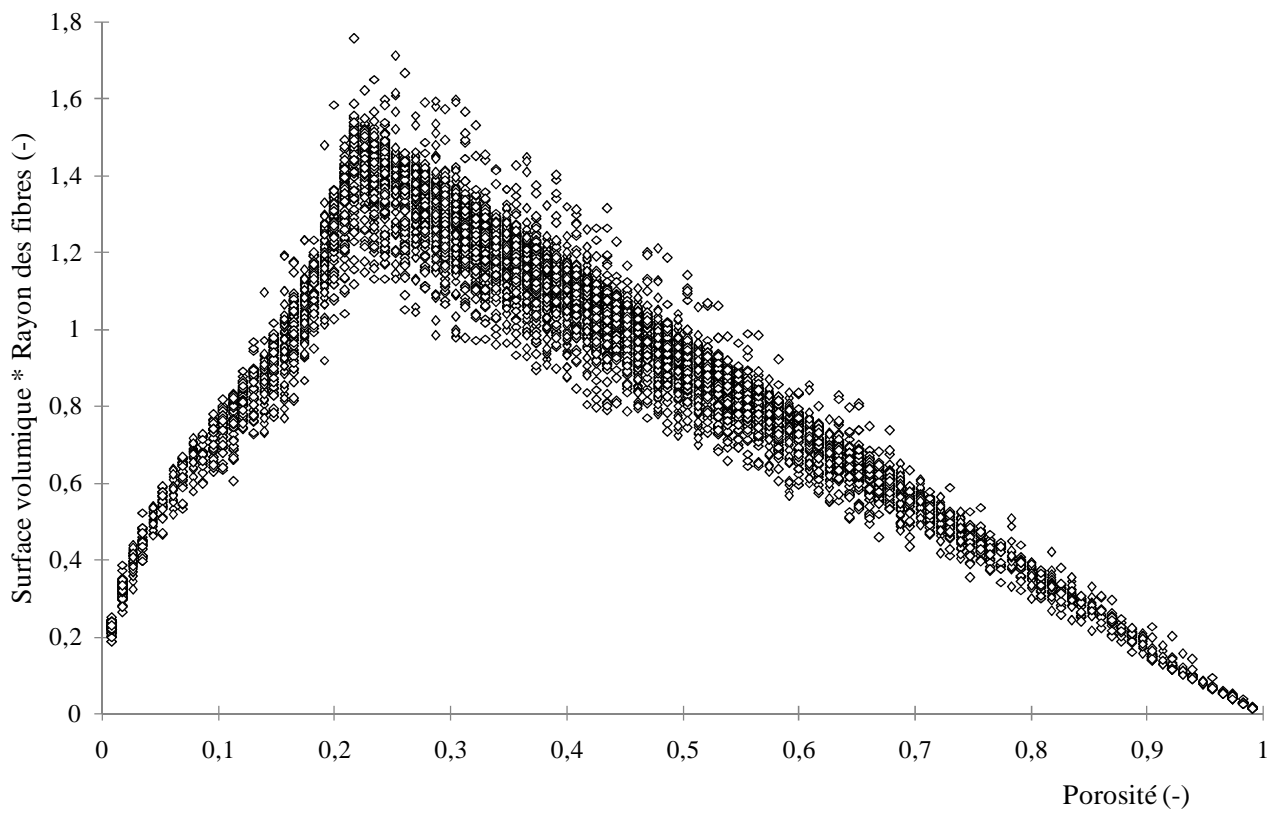
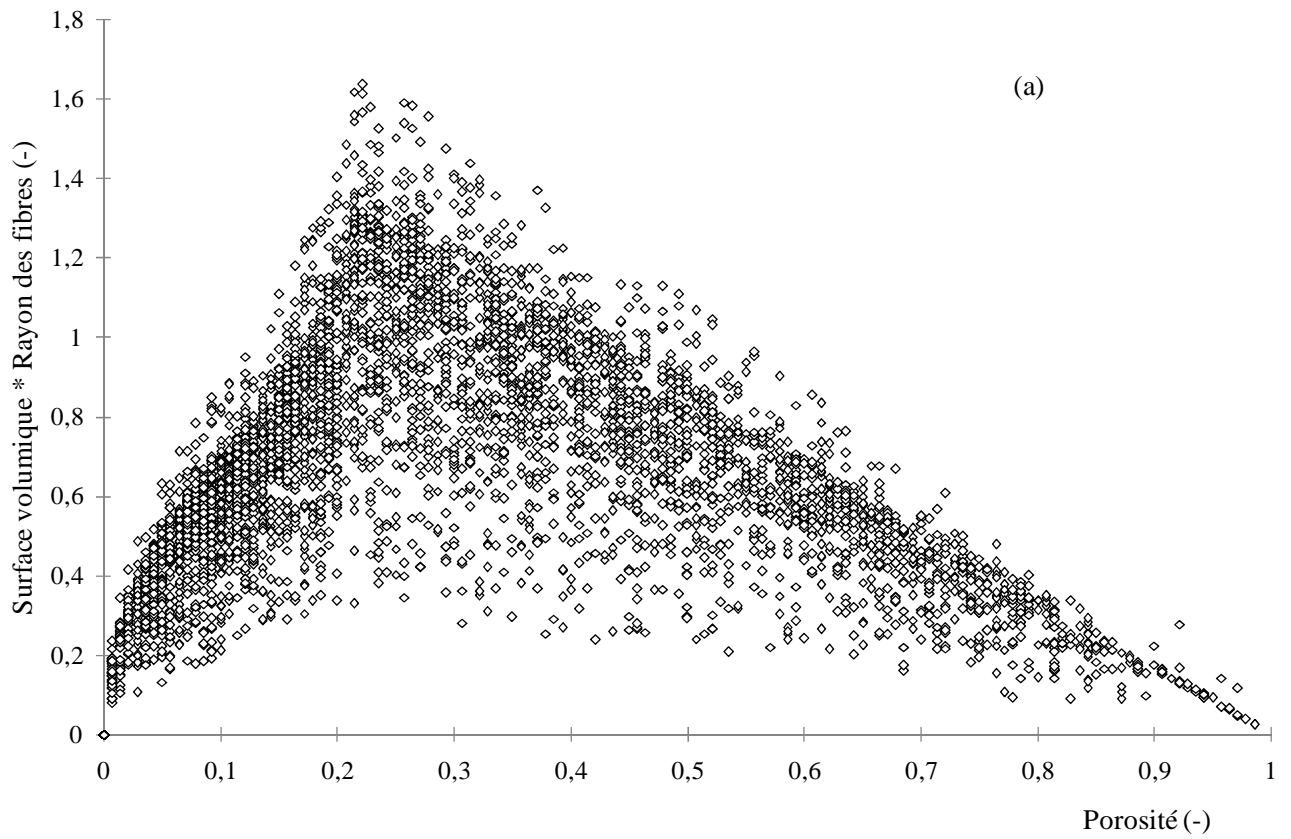


Figure V.12 Distribution initiale de la surface volumique à l'échelle macroscopique.

(a) : Préforme M1. (b) : Préforme M2

3.2.3. Application à la tortuosité

Les incohérences relevées sur les tortuosités en régime raréfié ont été palliées en imposant des valeurs au moins supérieures à 0.6. Ce nombre correspond à la plus faible valeur théorique plausible recensée [TOM91].

3.2.3.1. Préforme M1

L'intégration de la dispersion des tortuosités en régime binaire a été menée sur deux intervalles de porosité. Après identification, les lois régissant les ratios sont :

$$0.04 < \varepsilon \leq 0.3$$

$$\begin{aligned} r_{//}^{\text{Bin}} &= 0.26x^{5.65} + 1.71x^{0.17} - 0.81x^{0.36} \\ r_{\perp}^{\text{Bin}} &= 17.16x^5 - 40.4x^4 + 34.96x^3 - 13.39x^2 + 2.46x + 0.61 \end{aligned} \quad (\text{V.7})$$

$$\varepsilon > 0.3$$

$$\begin{aligned} r_{//}^{\text{Bin}} &= 10.19x^5 - 23.75x^4 + 20.68x^3 - 8.43x^2 + 1.77x + 0.71 \\ r_{\perp}^{\text{Bin}} &= 42.47x^5 - 97.85x^4 + 80.77x^3 - 28.85x^2 + 4.4x + 0.62 \end{aligned}$$

En régime raréfié, l'étude de la distribution des tortuosités parallèle fournit les relations :

$$0.04 < \varepsilon < 0.4$$

$$r_{//}^{\text{Knu}} = 29.21x^5 - 76.94x^4 + 77.36x^3 - 36.5x^2 + 8.38x + 0.17$$

$$0.4 < \varepsilon \leq 0.8$$

$$\begin{cases} r_{//}^{\text{Knu}} = 0.23x^5 - 0.5x^4 + 1.1x^3 - 0.03x^2 + 0.04x, \text{ pour } x \leq 0.9 \\ r_{//}^{\text{Knu}} = 1.54x^{10}, \text{ pour } x > 0.9 \end{cases} \quad (\text{V.8})$$

$$0.8 < \varepsilon \leq 1$$

$$r_{//}^{\text{Knu}} = 29.3x^5 - 56.2x^4 + 54.82x^3 - 25.26x^2 + 6.81x + 0.14$$

Les lois de prise en compte de la dispersion de la tortuosité transverse dans ce régime sont :

$$0.04 < \varepsilon < 0.1$$

$$r_{\perp}^{\text{Knu}} = 1.75x^{1.86}$$

$$0.1 < \varepsilon \leq 0.5$$

$$r_{\perp}^{\text{Knu}} = 33.5x^5 - 72.94x^4 + 55.84x^3 - 17.73x^2 + 3.38x + 0.55$$

$$0.5 < \varepsilon \leq 0.8$$

$$r_{\perp}^{\text{Knu}} = 47.28x^{0.95} - 44.51x \quad (\text{V.9})$$

$$0.8 < \varepsilon \leq 1$$

$$\begin{cases} r_{\perp}^{\text{Knu}} = -2.1x^4 + 5.6x^3 - 1.55x^2 + 0.26x, \text{ pour } x \leq 0.8 \\ r_{\perp}^{\text{Knu}} = 0.50x^{7.18} + 1.16, \text{ pour } x > 0.8 \end{cases}$$

3.2.3.2. Préforme M2

En régime binaire, le modèle a pu être directement obtenu sur tout l'intervalle de porosité :

$$r_{//}^{\text{Bin}} = r_{\perp}^{\text{Bin}} = 10.33x^5 - 25.24x^4 + 22.87x^3 - 9.63x^2 + 2.17x + 0.65 \quad (\text{V.10})$$

En régime raréfié, l'étude de la distribution de la tortuosité parallèle fournit les lois d'évolution suivantes :

$$\underline{0.04 < \varepsilon \leq 0.5}$$

$$r_{//}^{\text{Knu}} = 62.72x^5 - 133.81x^4 + 100.58x^3 - 31.93x^2 + 5.51x \quad (\text{V.11})$$

$$\underline{0.5 < \varepsilon \leq 1}$$

$$r_{//}^{\text{Knu}} = 0.79x^{1.72} + 0.68$$

Dans le cas de la tortuosité transverse en régime raréfié :

$$\underline{0.04 < \varepsilon \leq 0.5}$$

$$r_{//}^{\text{Knu}} = 78.93x^5 - 185.42x^4 + 158.16x^3 - 59.87x^2 + 10.34x \quad (\text{V.12})$$

$$\underline{0.5 < \varepsilon \leq 1}$$

$$r_{//}^{\text{Knu}} = 37.77x^5 - 78.7x^4 + 60.56x^3 - 21.51x^2 + 4.89x$$

Une représentation graphique des distributions macroscopiques obtenues pour chaque préforme est présenté dans les figures V.13 et V.14. Un accord globalement assez satisfaisant est constaté avec les résultats microscopiques et ce dans les deux régimes de diffusion.

A l'instar de l'étude sur les composites C/C, la valeur locale de la tortuosité est une pondération par le nombre de Knudsen des quantités calculées dans ces régimes extrêmes. Cette opération est accomplie via la relation (IV.4).

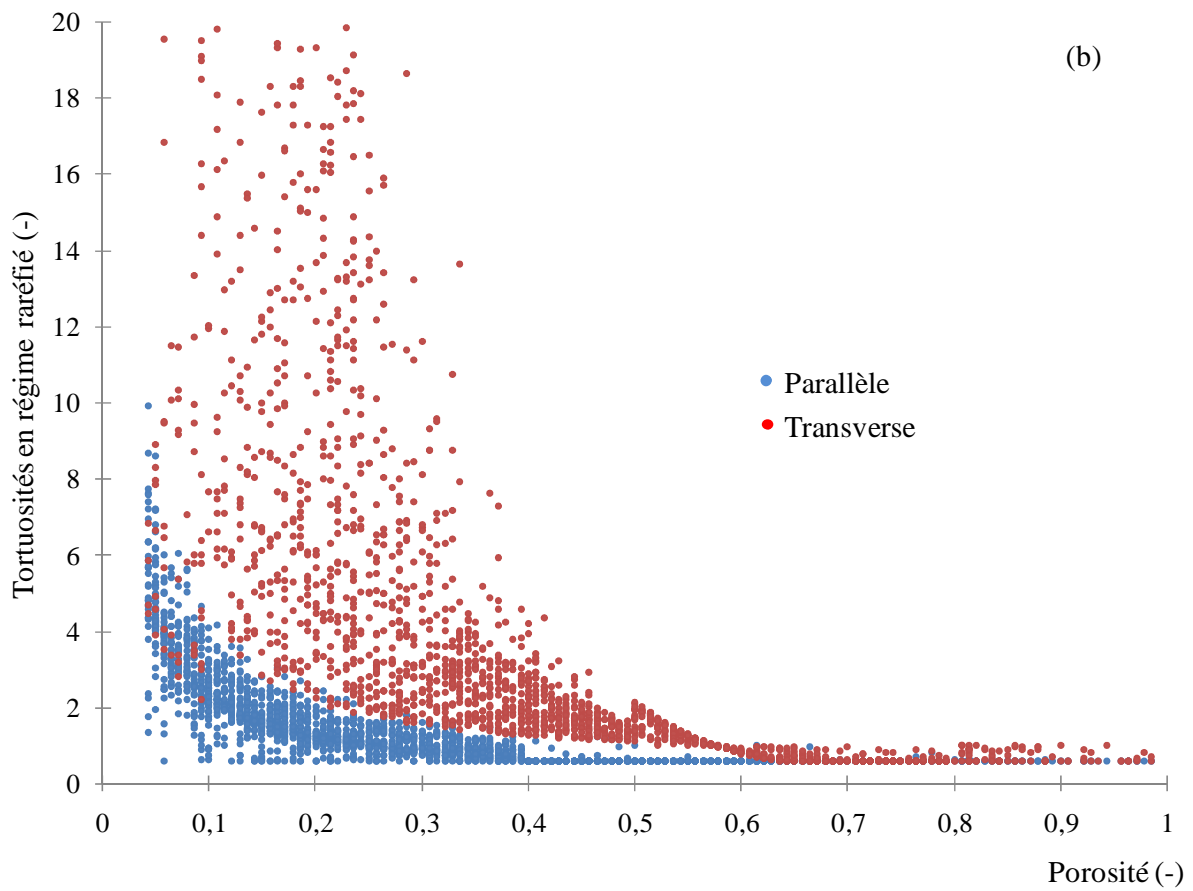
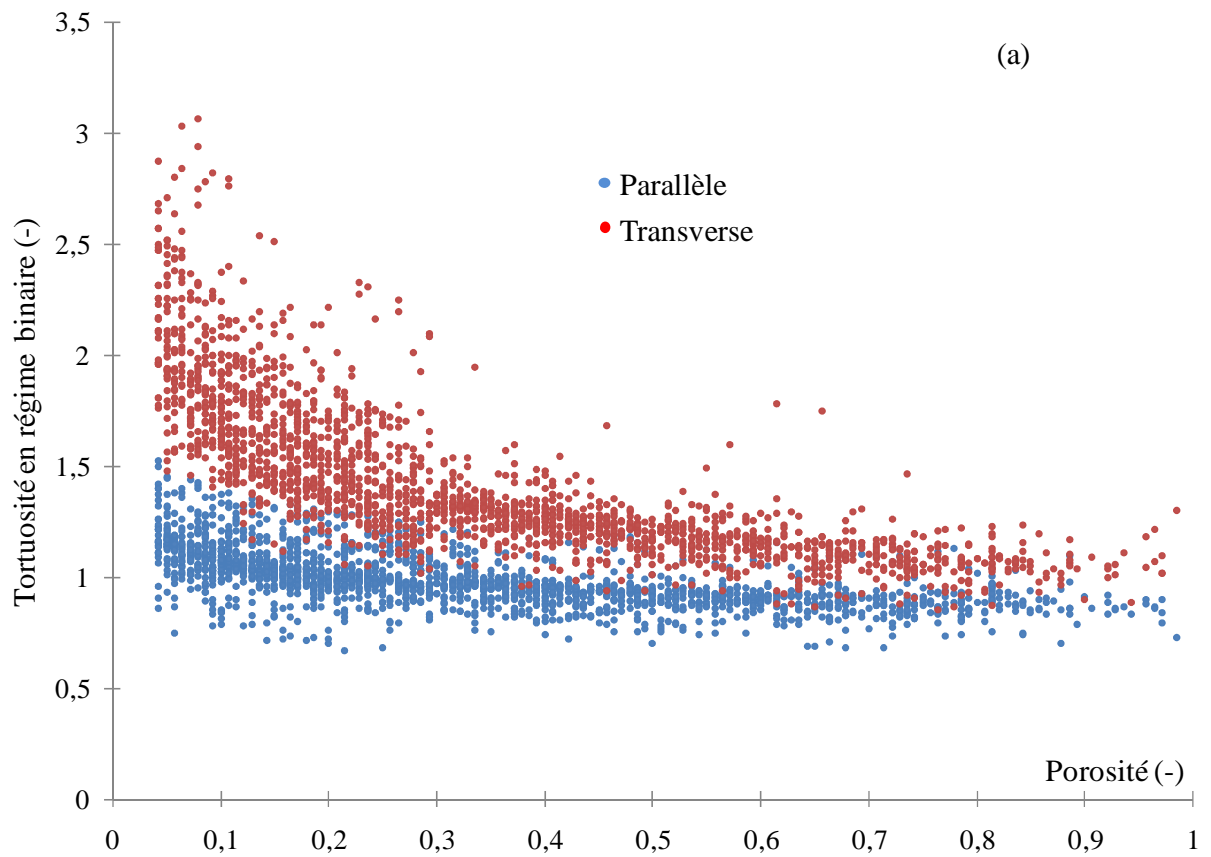


Figure V.13 Distribution macroscopique des tortuosités : préforme M1.

(a) : Régime binaire. (b) : Régime raréfié

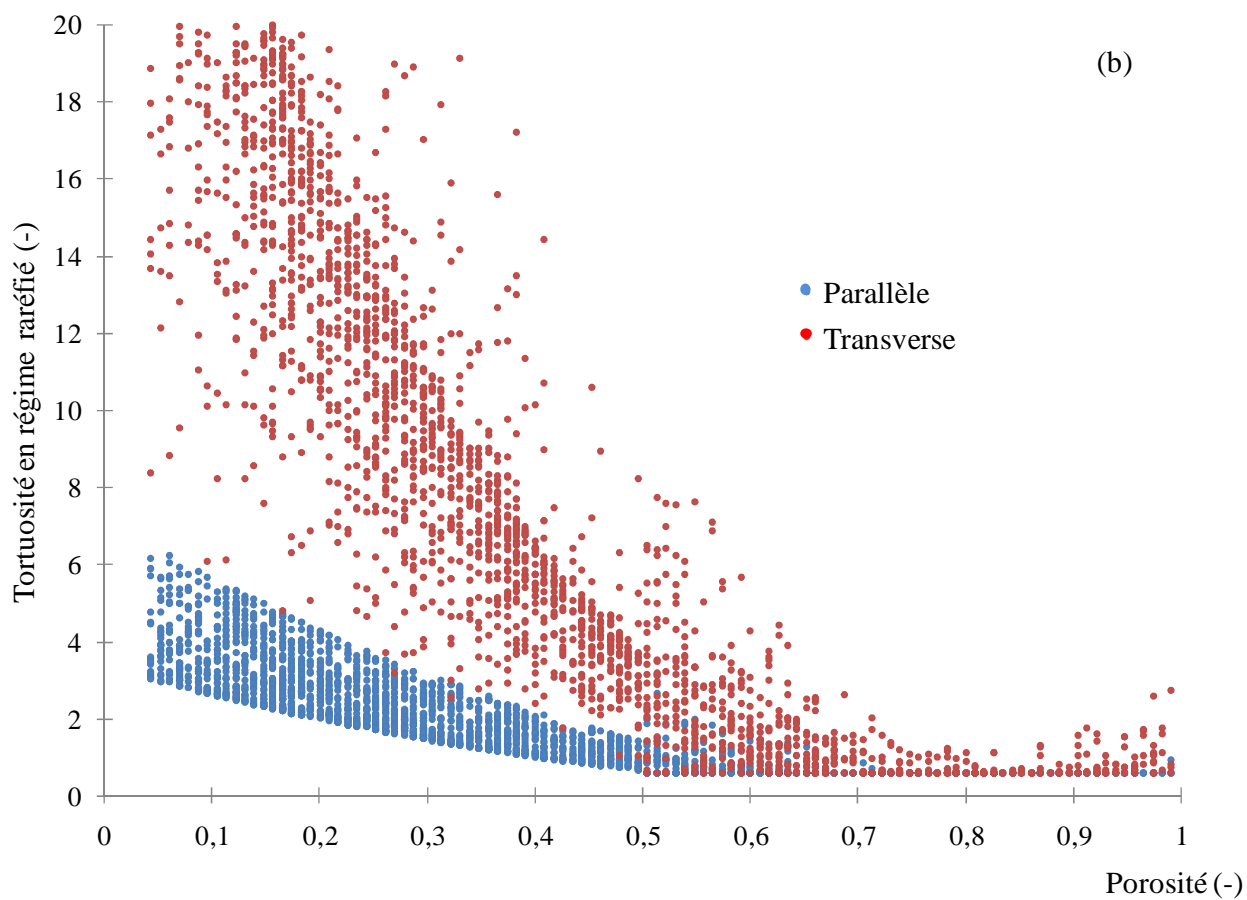
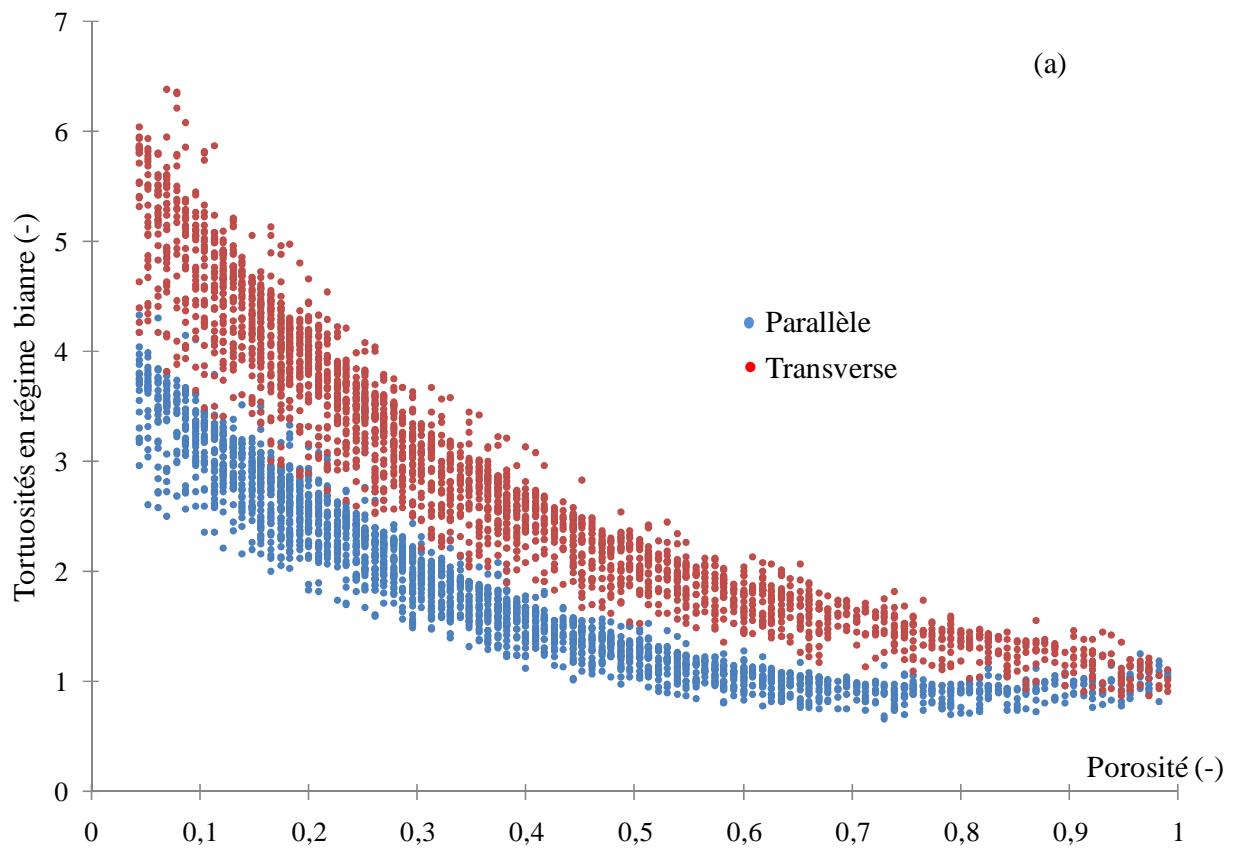


Figure V.14 Distributions macroscopique des tortuosités : préforme M2.

(a) : Régime binaire. (b) : Régime raréfié

3.3. Calcul de l'appauvrissement

Les résultats en ordonnée des figures V.8 et V.9 ont été multiplié par la surface volumique. De cette manière le coefficient d'appauvrissement correspond à la pente de la droite passant par l'origine obtenue. Cette identification a été réalisée pour toutes les configurations de calcul étudiées. Dès lors, comme l'indique le tableau V.2, un lien entre le facteur d'appauvrissement et la constante de réaction hétérogène a été établi pour chaque régime de diffusion.

Coefficient d'appauvrissement	Régime binaire		Régime raréfié	
	M1	M2	M1	M2
$\tilde{k}(k_{het} = 0.07)$	0.339	0.338	0.691	0.698
$\tilde{k}(k_{het} = 0.026)$	0.501	0.519	0.725	0.761
$\tilde{k}(k_{het} = 0.0025)$	0.69	0.739	0.790	0.851
$\tilde{k}(k_{het} = 0.00025)$	0.795	0.847	0.865	0.891

Tableau V.2 Identification des coefficients d'appauvrissement dans les deux régimes de diffusion

Pour chaque préforme et pour chaque régime de diffusion, une loi d'évolution du coefficient d'appauvrissement en fonction de la constante de réaction hétérogène a pu être déterminée :

Préforme M1

$$\tilde{k}^{Bin} = 0.268k_{het}^{-0.14}$$

$$\tilde{k}^{Knu} = 0.641k_{het}^{-0.04}$$

(V.13)

Préforme M2

$$\tilde{k}^{Bin} = 0.263k_{het}^{-0.14}$$

$$\tilde{k}^{Knu} = 0.64k_{het}^{-0.04}$$

Durant la simulation de l'infiltration, une pondération des coefficients d'appauvrissement propres à chaque régime est implantée. A l'instar des prévisions de tortuosités, celle-ci est réalisée au moyen du nombre de Knudsen :

$$\tilde{k} = \frac{\tilde{k}^{bin} + Kn \cdot \tilde{k}^{Knu}}{1 + Kn} \quad (V.14)$$

4. Etude macroscopique des propriétés de la préforme

L'étude microscopique montre, qu'a priori, la préforme M2 de par sa structure favorise une infiltration homogène. La répercussion à l'échelle macroscopique de ces constats est accomplie en simulant des densifications sous différentes conditions physico-chimiques et en analysant des paramètres caractéristiques d'une infiltration. Le dépôt matriciel est reproduit à partir de gaz précurseur MTS (CH_3SiCl_3) et de ses caractéristiques (masse molaire et diamètre

de collision). La température est fixée à 1250K et la pression à 5kPa. Chaque simulation est distincte par la constante de réaction hétérogène fixée en donnée d'entrée. Les calculs sont effectués en version « source externe » : une zone tampon est aménagée entre les réservoirs et le milieu poreux. Un résultat de simulation d'infiltration est exposé dans la figure V.15. Ces images attestent du dépôt au sein du milieu poreux ainsi que de la formation du seal-coat.

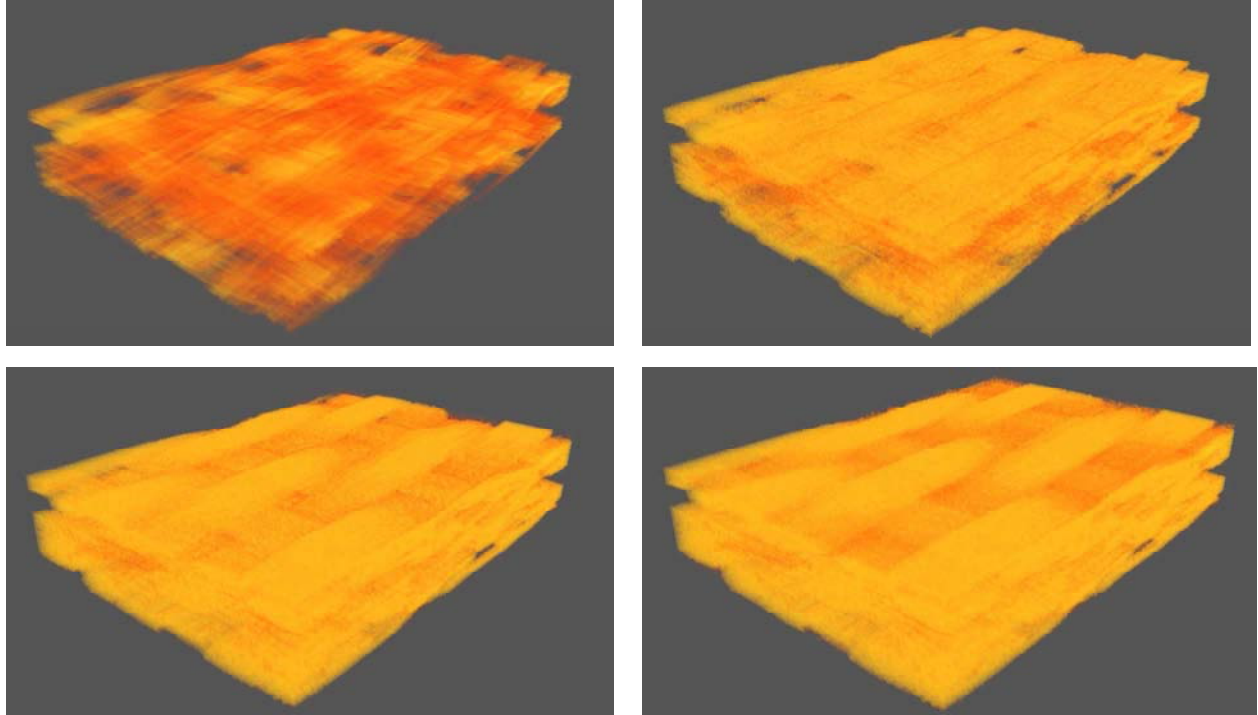


Figure V. 15 Evolution du dépôt matriciel dans la préforme M1 (constante de réaction hétérogène = 0.005 m/s)

4.1. Propriétés géométriques

4.1.1. Evolution de la porosité

La fraction volumique de fluide est calculée à différents de densification et pour toutes les conditions physico-chimiques. La figure V.16 montre que sa décroissance est d'abord linéaire puis entame une transition pour marquer un palier symbolisant l'atteinte de la percolation. Cette évolution est vérifiée dans le cas de la préforme M1 pour les fortes valeurs de la constante de réaction effective. En revanche, la préforme M2 ne connaît pas cette tendance indiquant qu'elle n'est toujours pas devenue inaccessible aux gaz.

4.1.2. Epaisseurs matricielles déposées

Les profils de densification sont mesurés, lors de chaque simulation, suivant l'épaisseur de la préforme et intègrent la zone tampon. La figure V.16 montre l'influence de la constante de réaction hétérogène sur chaque préforme et ce à différents stades de densification. Il est naturellement constaté que l'inhibition de la réactivité retarde la formation du seal-coat et favorise le dépôt à cœur du composite. Pour un même volume matriciel apporté, les gradients

sont moins prononcés dans la préforme M2 et les épaisseurs au centre du matériau plus importantes.

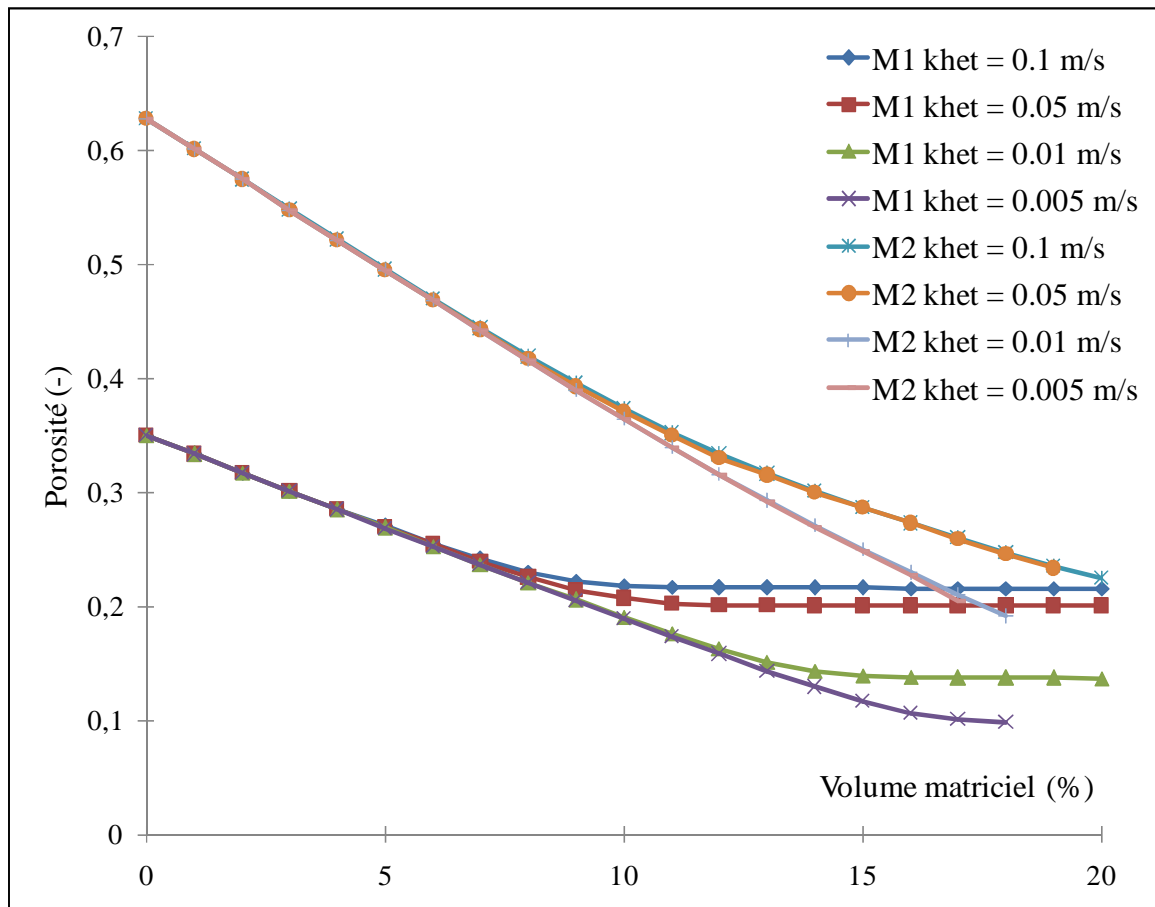


Figure V. 16 Evolution de la porosité en fonction de l'avancement de l'infiltration*

4.2. Propriétés effectives

4.2.1. Propriétés réactives

La détermination de la constante de réaction effective est calculée en comptant le nombre de réactions par unité de temps pour un nombre de marcheurs donné. La figure V.17 montre son évolution au cours de la densification. Pour une même constante de réaction hétérogène, cette quantité est plus importante dans le matériau M2, corroborant avec les analyses microscopiques.

L'image considérée pour les simulations n'inclut pas les zones tampons : la stabilisation observée sur certaines évolutions prouve alors que la morphologie de la préforme n'évolue plus car son accès est obstrué. Cet état est constaté, pour les fortes valeurs de la constante de réaction hétérogène, par le matériau M1. Il n'est atteint dans aucune condition physico-chimique par le matériau M2.

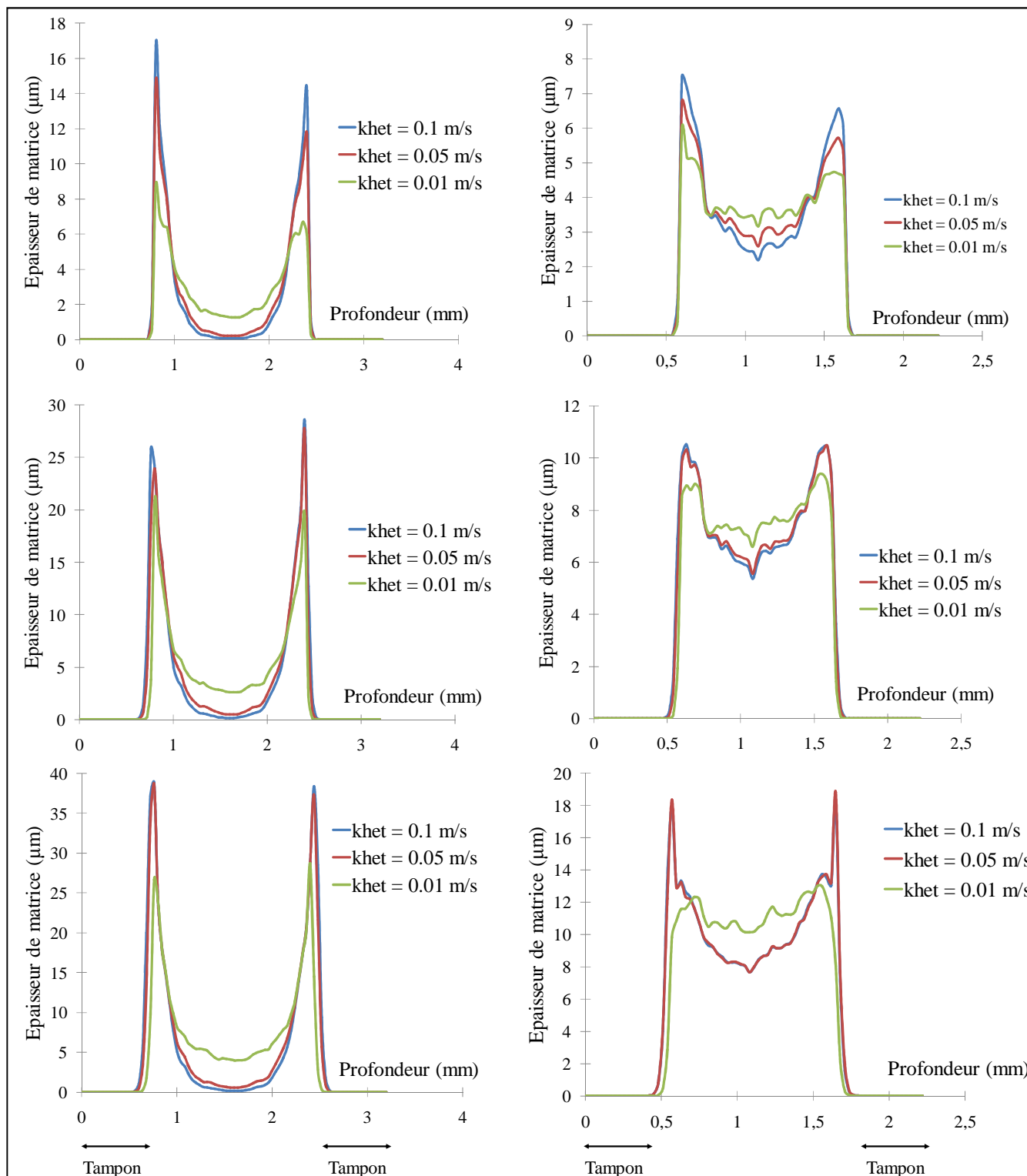


Figure V.17 Profils des épaisseurs de matrice déposées suivant l'épaisseur du matériau.
 Haut : 5% du volume ajouté. Milieu : 10% du volume ajouté. Bas : 15 % du volume ajouté
 Gauche : Préforme M1. Droite : Préforme M2

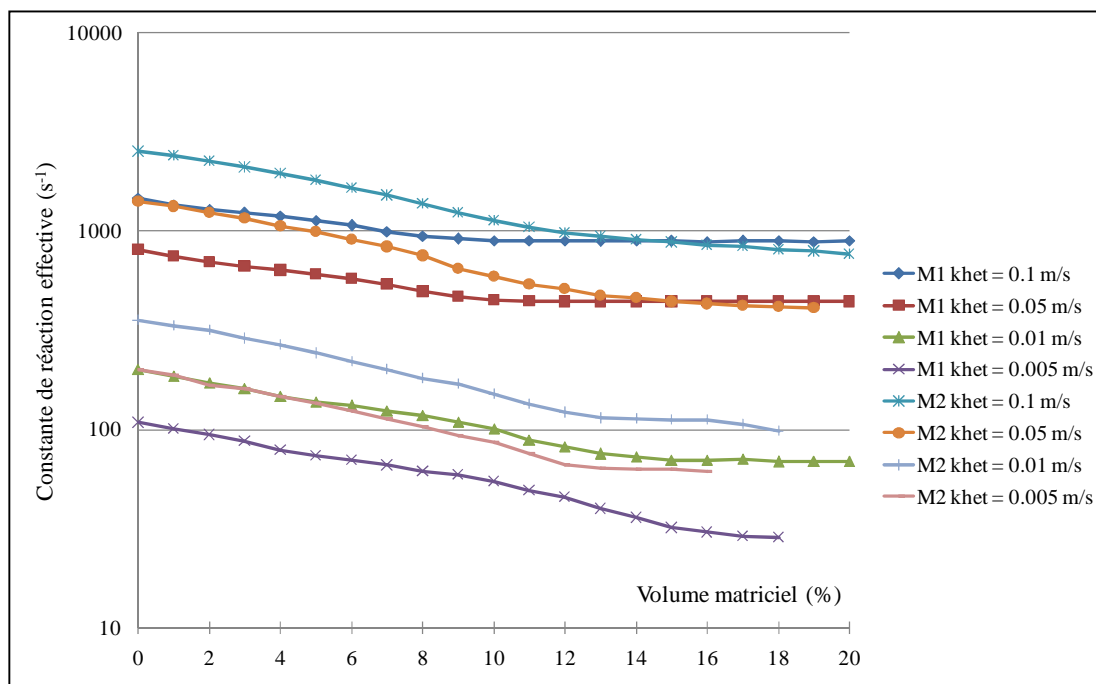


Figure V. 18 Evolution de la constante de réaction au cours de la densification

4.2.2. Propriétés diffusives

Le coefficient de diffusion dans chaque image est déterminé suivant la direction orthogonale aux réservoirs. Le calcul est accompli en « source externe » : les coefficients sont identifiés à partir d'une loi de Fick. Ils sont donc apparents car résultant de la propagation dans la zone tampon et dans le milieu poreux. La figure V.19 montre leur évolution pour chaque condition physico-chimique simulée.

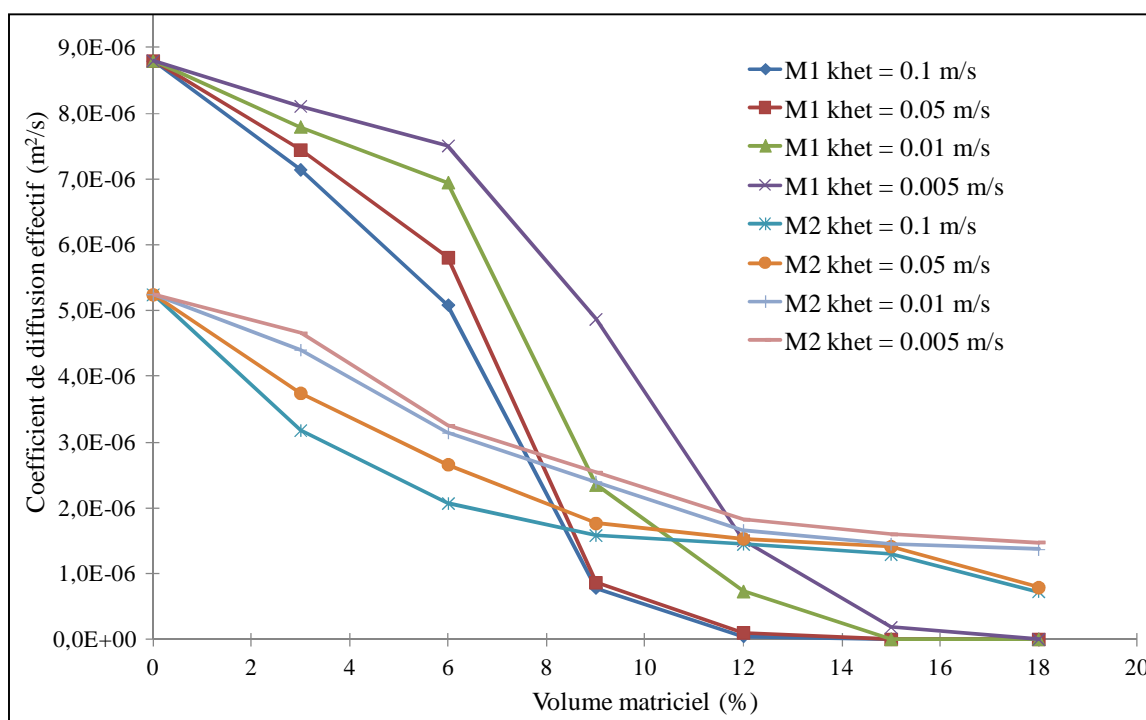


Figure V.19 Evolution de la tortuosité au cours de la densification

Indépendamment de la constante de réaction hétérogène, le coefficient de diffusion dans la préforme M1 est initialement plus important que dans la préforme M2. Néanmoins, il chute plus vite mettant en évidence le bouchage de la surface. En adéquation avec ce qui a été observé suite à l'étude des propriétés réactives, ce phénomène n'intervient dans aucune des simulations d'infiltration de la préforme M2.

4.3. Indicateur d'infiltrabilité

Le module de Thiele Φ est utilisé pour qualifier et comparer l'infiltrabilité de chaque préforme. Dans cette application, il est défini par les valeurs effectives obtenues et la dimension caractéristique L , ici la taille d'un voxel :

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k^{eff}}{D^{eff}}} \quad (V.15)$$

La figure V.20 montre, pour chaque condition physico-chimique, l'évolution du ratio r_Φ de ces indicateurs :

$$r_\Phi = \frac{\Phi_{M1}}{\Phi_{M2}} \quad (V.16)$$

Le module de Thiele ne peut que croître au cours de la densification. L'augmentation du ratio signifie donc que la valeur du module afférant à la préforme M1 devient de plus en plus importante que la valeur du module associé à la préforme M2. Du fait de la meilleure diffusion en début d'infiltration dans le matériau M1, la valeur initiale du ratio est inférieure à l'unité. Mais son obstruction plus rapide favorise l'augmentation du ratio vers des fortes valeurs. De façon générale, il est possible de conclure que l'infiltrabilité de la préforme M2 est supérieure à la préforme M1.

Cette interprétation converge avec celles formulées à partir des évolutions des propriétés géométriques et effectives. En effet, elles ont mis en évidence, pour une même constante de réaction hétérogène, la capacité du matériau M2 à conserver un réseau de porosités ouvertes accessibles aux gaz précurseur. Cette aptitude relève directement de la proportion et de la morphologie de dépôt de la première matrice mais également du tissage des fils.

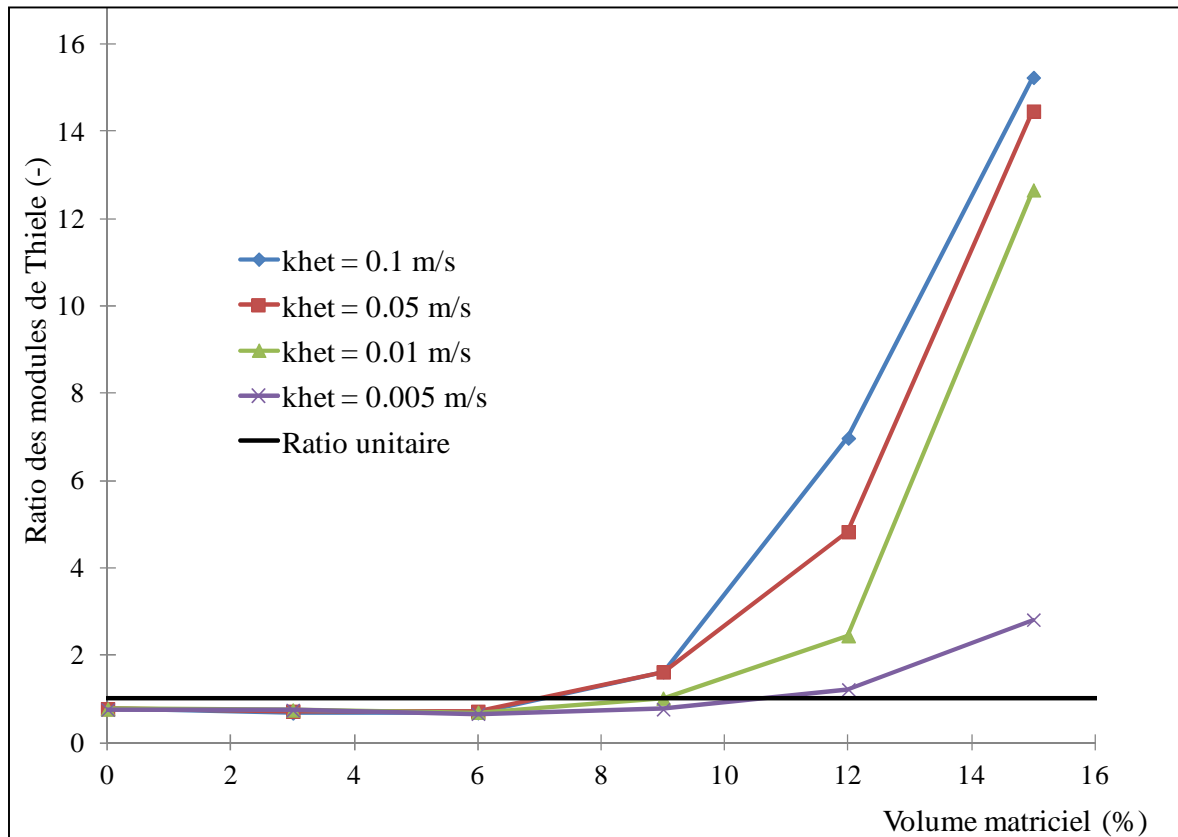


Figure V.20 Evolution du ratio des modules de Thiele en cours de densification

5. Conclusion

Le modèle d'infiltration multi-échelle développé a été appliqué sur des composites SiC/SiC comprenant une première matrice obtenue par voie liquide. Le couplage entre les échelles repose sur l'identification de cinq lois d'évolution de propriétés microscopiques :

- évolution de la porosité en fonction du niveau de gris
- évolution de la surface volumique en fonction de la porosité
- évolution de la tortuosité en fonction du régime de diffusion et de la porosité
- évolution de la constante de réaction en fonction du régime de diffusion et de la constante de réaction hétérogène

Les préformes étudiées se distinguent notamment par la proportion de la première matrice. Elle est à l'origine de la dispersion des propriétés constatée sur certains résultats microscopiques éloignant la distribution des lois théoriques attribuées. Une procédure et le développement d'outils a été entrepris afin de répercuter statistiquement ce phénomène sur l'évolution des propriétés macroscopiques. Les distributions observées à ce niveau de description du matériau montrent que l'intégration a été réalisée.

L'étude des propriétés macroscopiques de chaque préforme infiltrée sous différentes conditions physico-chimique a montré la meilleure infiltrabilité de la préforme M2. Cette conclusion est en accord avec celle formulée suite à l'analyse microscopique. Cette dernière se fondait sur les caractéristiques structurales des préformes : surface volumique et diamètre

des pores. Indépendamment des conditions expérimentales, l'aptitude intrinsèque d'une préforme à limiter les gradients de densification repose sur :

- un réseau de macroporosités de diamètre élevé
- une porosité intra-fil à forte surface volumique

La démarche adoptée n'est valable que si les dimensions caractéristiques numériques sont représentatives du niveau de description du matériau. Ainsi à l'échelle microscopique, la dimension des sous images utilisées ne doit pas être inférieure au diamètre d'une fibre. De même à l'échelle macroscopique, un fil entier ne doit pas être englobé dans un seul voxel.

La méthodologie de changement d'échelle s'appuie sur l'insertion de grandeurs moyennées dans l'équation de transport. Une divergence des coefficients de diffusion pour les porosités croissantes et en régime raréfié a été mise en évidence. L'explication fournie sous tend qu'il n'existe aucune taille d'image pour laquelle ce phénomène n'apparaîtrait pas. Aucun volume élémentaire représentatif du milieu poreux ne peut donc être rigoureusement identifié. Si l'impact minime sur la stratégie globale de changement d'échelle a été justifié, celle-ci est fondamentalement invalide.

Symbole	Définition	Unité
a, b	Constantes de calibration	-
D	Coefficient de diffusion	m.s^{-2}
D^{eff}	Coefficient de diffusion effectif	m.s^{-2}
d_p	Diamètre hydraulique de pore	m
$f()$	Fonction	-
$I(x, y, z)$	Niveau de gris local	-
\tilde{k}	Coefficient d'appauvrissement	-
k_{het}	Constante de réaction hétérogène	m.s^{-1}
k^{eff}	Constante de réaction effective	s^{-1}
Kn	Nombre de Knudsen	-
L	Dimension caractéristique du milieu poreux	m
Prop_{num}	Propriété numérique	-
Prop_{theo}	Propriété théorique	-
r	Ratio de propriétés théoriques et numériques	-
r_f	Rayon des fibres	m
r_Φ	Ratio des modules de Thiele	m
S_p	Seuil de percolation	-
X	Tirage aléatoire uniforme	-
ε	Fraction volumique de fluide ou porosité	-
$\underline{\underline{\eta}}^{eff}$	Tenseur de tortuosité	-
Φ	Module de Thiele	-
σ_v	Surface volumique	m^{-1}

Tableau V.3 Nomenclature des symboles utilisés

Conclusion générale

1. Synthèse des travaux menés

La présente contribution s'inscrit dans la démarche de modélisation globale du dépôt chimique en phase vapeur, entreprise par le LCTS et ses partenaires. Dans la continuité d'études antérieures, les objectifs de cette thèse étaient la conception, la validation et l'application d'un modèle numérique reproduisant l'infiltration d'une préforme par I-CVI. Les travaux se sont inspirés de la méthodologie de calcul multi-échelle de propriétés de Coindreau [COI03], et l'outil final incorpore une évolution de l'outil de simulation de la densification à l'échelle des fibres développé par Mulat [MUL08].

Les matériaux étudiés sont des composites à base de carbone et de carbure de silicium présentant plusieurs niveaux d'hétérogénéité et dans lesquels deux échelles ont été définies : celle de la fibre (microscopique) et celle du fil (macroscopique). La stratégie de modélisation repose sur cette caractéristique et adopte une approche multi-échelle : les grandeurs physiques macroscopiques sont régies par des lois issues de leur étude à l'échelle microscopique. Ainsi, une partie importante de la thèse a été consacrée à la programmation du modèle d'infiltration. Il est constitué de deux codes dédiés à une échelle spécifique [VIG11b, VIG11c]. Tous deux sont articulés autour d'un algorithme de marche aléatoire se conformant aux principes physiques appropriés à l'échelle d'étude et requièrent des représentations tridimensionnelles de la préforme. Le code DMC, afférent à l'échelle microscopique, exploite la théorie de la cinétique des gaz pour déterminer les propriétés diffusives et réactives dans une image. Il incorpore une routine Simplified Marching Cube pour évaluer de manière précise les caractéristiques géométriques du milieu. A l'échelle macroscopique le transport de masses est reproduit en respect de la théorie du mouvement brownien : dissociant les déplacements dus à la diffusion et à l'advection. Ce code LIRWa intègre les deux mécanismes de dépôt matriciel : l'enrobage progressif de la préforme et la formation du seal-coat.

L'étape préalable à l'utilisation du modèle fut l'acquisition et la préparation des images d'entrée. Les dimensions caractéristiques des composites étudiés sont accessibles à la tomographie par rayons X. Cette technique a l'avantage de permettre une étude non plus sur des milieux idéaux mais sur des représentations relativement fines d'un matériau réel. Les composites SiC/SiC ont été imagés au synchrotron de l'ESRF. Deux d'acquisitions de chaque matériau ont été réalisées : une première à très forte résolution (taille du pixel : 1.4 μ m) et l'autre à forte résolution (taille du pixel : 5 μ m). Une procédure de segmentation de ces premières a été mise au point : filtrage puis application d'un seuil des niveaux de gris. Le composite C/C a été acquis depuis une source de laboratoire à une résolution plus importante (taille du pixel : 25 μ m). Aucune opération de segmentation n'a été effectuée mais la dynamique de l'image a été améliorée.

La première application porte sur la modélisation du dépôt de pyrocarbone et devait satisfaire à un double objectif : maîtriser les gradients d'épaisseur ainsi que la microtexture matricielle.

Afin d'y répondre, une approche numérique inédite regroupant plusieurs outils a été déployée. Au modèle d'infiltration s'ajoute un mécanisme simplifié de décomposition du précurseur et des réactions hétérogènes avec distinction des microtextures de pyrocarbone formées. Les données de sortie fournies par ces modules sont injectées dans un modèle de simulation à l'échelle du réacteur. Les résultats des simulations sous différentes conditions physico-chimiques sont, tant du point de vue des épaisseurs déposées que des microtextures matricielles, en accord avec les relevés expérimentaux. L'analyse de l'évolution de ces quantités a permis d'identifier l'influence de chaque paramètre opératoire sur la densification mais aussi de reconstituer les différentes phases de l'infiltration.

Deux générations de composites SiC/SiC ont fait l'objet de la seconde application du modèle d'infiltration. Ces matériaux, de par leur constitution d'une première matrice obtenue par voie liquide, n'ont jamais été traités auparavant : aucune loi d'évolution de propriétés effectives ou géométriques ne leur est applicable. L'étude microscopique a permis d'une part de les confectionner, d'une autre d'apprécier les différences visibles entre les préformes à cette échelle. Certaines distributions obtenues présentaient une forte dispersion, répercussions du dépôt de cette première matrice. La création et l'application d'un outil statistique a permis, avec succès, la reproduction de ces effets sur les répartitions macroscopiques. La comparaison des densifications numériques des deux préformes a permis de qualifier et d'analyser leur infiltrabilité respectives. De cette étude découle une liste de critères que doit respecter une préforme pour favoriser sa densification.

En définitive, les travaux menés ont accouché d'une solution numérique originale et dont la capacité à fournir des prévisions de d'infiltration fiables a été validée sur des cas expérimentaux. Son application sur plusieurs préformes a permis d'isoler leur rôle ainsi que celui des paramètres opératoires sur l'état final de densification. En ce sens, les objectifs fixés en début de thèse par le client ont été atteints. Par ailleurs, les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs communications, recensées en annexe F.

2. Perspectives

Du point de vue numérique, les codes du modèle d'infiltration doivent être optimisés puis parallélisés. Cette dernière opération est facilement réalisable pour les outils de calculs de propriétés. Par contre, la parallélisation des outils de simulation d'infiltration est rendue plus complexe par la nécessité de prendre en compte l'évolution morphologique de la préforme. La physique simulée peut aussi être améliorée : introduction des cinétiques non-linéaires dans l'outil macroscopique et du dépôt matriciel multicouche par exemple. La vocation d'outil d'optimisation de ce modèle peut être renforcée en l'associant à un algorithme génétique ou à un réseau de neurones. De telles démarches ont déjà été réalisées dans le cadre de la modélisation de l'I-CVI [LI03, LI04]

Les travaux sur le composite SiC/SiC ont mis en évidence l'illicéité du changement d'échelle basé sur l'évolution des coefficients de diffusion microscopiques. En effet, leur évolution diverge pour les valeurs croissantes de la porosité. Une équation de transport doit donc être

adoptée. Une méthode de changement d'échelle analogue est proposée, mais basée sur un couplage des grandeurs cinétiques : distance inter-collision, nouvelles et anciennes orientations. Cette démarche est directement inspirée des travaux sur la propagation de rayons dans un milieu poreux par Taine et ses collaborateurs [TAI10].

La modélisation du dépôt de pyrocarbone a livré des résultats pertinents. Elle peut être étendue à de nouvelles matrices : SiC, B₄C et Si-B-C. Le parcours suivant doit être refait :

- obtention d'une cinétique de décomposition du MTS, simplifiée à quelques espèces
- identification d'une cinétique hétérogène de dépôt à partir de celles-ci et validation de celle-ci à partir de cas expérimentaux
- insertion de ces cinétiques dans les codes FLUENT et FlexPDE

En plus des modifications proposées dans le schéma réactionnel, il est également possible de détailler encore plus les différents carbones matriciels. En effet, deux type de pyrocarbones laminaire rugueux existent : la variante colonnaire (LC) et puis granulaire (LG). Tous deux possèdent des croissances primaires, le premier sous la forme de cônes traversants et le second sous la forme de grains [BOK69]. Au cours d'une densification par CVI, le LC apparaît pour des temps de séjour plus faibles que le LG [LEP03].

Une modification de DMC pour satisfaire à la simulation de dépôts sur des substrats structurés (tranches, vias, trous...) a été réalisée. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une publication [ROS11] et sont présentés en annexe G. L'approfondissement des travaux dans ce domaine pourra à terme, selon l'auteur, améliorer la physique implantée (notamment la modélisation des cinétiques non linéaires) dans le code et favoriser son évolution.

Finalement, l'outil mis au point constitue un élément d'une suite logicielle composé de codes développés au LCTS. A terme, cette chaîne numérique doit permettre de modéliser pertinemment toutes les étapes de la vie du composite : de la génération de la texture, le dépôt matriciel, le comportement sous charge cyclique et la tenue en atmosphère oxydante [COU11]. Une première application, présentée en annexe H, a été accomplie dans le cadre de cette thèse et c'est en respect de cet objectif que les futurs travaux doivent être axés.

Références

- [ADA95] D. Adalsteinsson, J.A. Sethian, A level set approach to a unified model for etching, deposition, and lithography, I: two-dimensional simulations, *J. Comp. Phys.* 120, 128-144, 1995.
- [ALL93] M.D Allendorf, C.F. Melius, Theoretical study of thermochemistry of molecules in the silicon-carbon-chlorine-hydrogen system, *J. Phys. Chem.* 97, 720-728, 1993.
- [ATT68] F.H.R. Attix, W.C. Roesch, *Radiation dosimetry*, Academic Press, 1968.
- [BAC86] R. Bacon, C.T. Moses, *Carbon fibers, from light bulb to outer space*, American Chemical Society Symp., New-York, 1986.
- [BAR57] R.N. Bartolomew, R.M. Casagrande, Measuring solid concentration in fluidized systems by gamma ray absorption, *Ind. Eng. Chem.* 49, 428-431, 1957.
- [BAR93] S. Barin, F. Sauert, E. Shultze-Rhonhok, W.S. Sheng, *Thermochemical data of pure substances*, VCH Verlag Gesellschaft, Weinheim, 1993.
- [BAR94] J. Baruchel, J.Härtwig, F. Zontone, Diffraction topography at ESRF: beamline and first experimental results, *Synchrotron Radiation News* 7, 19-24, 1994.
- [BAR95] P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G.M. Côme, Experimental and modelling of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K, *J. Chem. Phys.* 92, 1666-1692, 1995.
- [BAR96] P. Barois, *Techniques de l'Ingénieur*, Référence A1325.
- [BAU92] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *Evaluated kinetic data for combustion modelling*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 21, 411-736, 1992.
- [BAZ07] P.L. Bazin, D.L. Pham, Topology correction of segmented medical images using a fast marching algorithm, *Computer Methods and Programs in Biomedecine* 88, 182-190, 2007.
- [BEC98] A. Becker, K.J. Hüttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon IV: Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime, *Carbon* 36, 213-224, 1998.
- [BEN83] A. Bensoussan, J.L. Lions, G. Papanicolaou, *Asymptotic Analysis for periodic structures*, North Holland, Amsterdam, 1983.
- [BER98] S. Bertrand, Amélioration de la durée de vie de composites SiC/SiC à interphase nanoséquencées (Pyc/SiC)_n et (BN/SiC)_n, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°1927, 1998.
- [BER06] D. Bernard, A. Chirazi, Numerically enhanced microtomographic imaging method using a novel ring artefact filter, *Advances in X-Ray tomography for geomaterials*, 119-124, 2006.

- [BES95] T.M. Besmann, J.C. McLaughlin, H.T. Lin, Fabrication of ceramic composites: Forced CVI, *J. Nucl. Mater.* 219, 31-35, 1995.
- [BIG01] D. Bigaud, J.-M. Goyhénèche, P. Hamelin, A global-local non-linear modelling of effective thermal conductivity tensor of textile-reinforced composites, *Composites Part A*, 1443-1453, 2001.
- [BIR02] N. Birakayala, E.A. Evans, A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes, *Carbon* 40, 675-683, 2002.
- [BIS42] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-ray study of carbon black, *J. Appl. Phys.* 13, 364-371, 1942.
- [BLA90] D. Blanc, *Les rayonnements ionisants*, Collection enseignement, Dunod, Paris, 1990.
- [BOI06] M. Boin, A. Haibel, Compensation of ring artefacts in synchrotron tomographic images, *Opt. Express* 14, 12071-12075, 2006.
- [BOK69] J.C. Bokros, Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon, *Chem. Phys. Carbon* 5, 1-118, 1969.
- [BOR95] H. Borouchaki, P. Laug, *Le mailleur adaptatif bidimensionnel BL2D : manuel d'utilisation et documentation*, Rapport technique INRIA, 1995.
- [BOU00] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G.L. Vignoles, F. Doux, Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light, *J. Mater. Res.* 15, 92-101, 2000.
- [BOU05] X. Bourrat, M. Alrivie, A. Michaux, TEM thin foil preparation for ceramic composites with multilayered matrix, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 809-815, 2005.
- [BOU06] N. BouSSION, M. Hatt, F. Lamare, Y. Bizais, A. Turzo, C. Cheze-Le Rest, D. Visvikis A multiresolution image based approach for correction of partial volume effects in emission tomography, *Physics in Medicine and Biology*, 51,1857-1876, 2006.
- [BUN06] A.R. Bunsell, A. Piant, A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers. *J. Mater. Sci.* 41, 823-839, 2006.
- [BUR88] V.N. Burganos, S.V. Sotirchos, Simulation of Knudsen diffusion in random networks of parallel pores, *Chem. Eng. Sci.* 43, 1685-1694, 1988.
- [BUR89] V.N. Burganos, S.V. Sotirchos, Knudsen diffusion in parallel multidimensional or randomly oriented capillary structures, *Chem. Eng. Sci.* 44, 2541-5462, 1989.
- [CHA85] M.W. Chase Jr, C.A. Davies, J.R. Downey Jr, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, *JANAF thermochemical tables 3rd ed.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, sup. 1, 1985
- [CHA97] H.C. Chang, T.F. Morse, B.W. Sheldon, Minimizing infiltration times during isothermal chemical vapor infiltration with methyltrichlorosilane, *J. Amer. Ceram. Soc.* 80, 1805-1811, 1997.

- [CHA03a] P. Charrier, B. Dubroca, Asymptotic transport models for heat and mass transfer in reactive porous media, C.R. Acad. Sci. 336, 537-542, 2008.
- [CHA03b] P. Charrier, B. Dubroca, Asymptotic transport models for heat and mass transfer in reactive porous media, SIAM J. Multiscale Model. Simul. 2, 124-157, 2003.
- [CHA07] A. Chatterjee, D. G. Vlachos, An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods, J. Comput. Aided Mater. Des. 14, 253-308, 2007.
- [CHR02] F. Christin, Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites, Adv. Eng. Mater 4, 903- 912, 2002.
- [CHR05] F. Christin, A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices: from research to production, Int. J. of Appl. Ceram. Technol. 2, 97-104, 2005.
- [CHO95] G. Chollon, Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 1280, 1995.
- [CLO96] P. Cloetens, R. Barrett, J. Baruchel, J.P. Guigay, M. schlenker, Phase objects in synchrotron radiation hard imaging, J. Phys. D 29, 133-146, 1996.
- [CLO99] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, J.P. Guigay, M. Schlencker, Holotomography: quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation X rays, Appl. Phys. Lett. 75, 2912-2914, 1999.
- [CLO01] P. Cloetens, W. Ludwig, E. Boller, L. Helfen, L. Salvo, R. Mache, M. Schlencker, Quantitative phase contrast tomography using coherent synchrotron radiation, Procs SPIE 4503, 82-91, 2001.
- [COI03] O. Coindreau, Etude 3D de préformes fibreuses: interaction entre phénomènes physico-chimiques et géométrie, Thèse de l'Université Bordeaux I n° 2800, 2003.
- [COI05] O. Coindreau, G.L. Vignoles, Assessment of geometrical and transport properties of a fibrous C/C composite preform using x-ray computerized micro-tomography: Part I. Image acquisition and geometrical properties, J. Mater. Res. 20, 2328-2339, 2005.
- [COI06] O. Coindreau, G.L. Vignoles, J.-M. Goyhénèche, Multiscale X-ray CMT of C/C composite preforms: A tool for properties assessment, Ceram. Trans. 175, 77-84, 2006.
- [COI07] O. Coindreau, G.L. Vignoles, A. Ahmadi, D. Bernard. Assessment of geometrical and transport properties of a fibrous C/C composite preform as digitized by x-ray computerized microtomography: Part II. Heat and gas transport properties, J. Mater. Res. 22, 1537-1550, 2007.
- [COM23] A.H. Compton, A quantum theory of the scattering of X-Rays by light elements, The Physical Review 21, 484-502, 1923.
- [COU08] G. Couegnat, Approche multi-échelle du comportement mécanique de matériaux composites à renfort tissé, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 3731, 2008.
- [COU11] G. Couegnat, G.L. Vignoles, V. Dréan, C. Mulat, W. Ros, G. Perrot, T. Haurat, J. El-Yagoubi, E. Martin, M. Ricchiuto, C. Germain, M. Cataldi, Virtual material approach to

self-healing CMCs, Proceedings of the IVth European Conference for Aero-Space Sciences, 2011.

[CUR90] R.P. Currier, Overlap Model for Chemical Vapour Infiltration of Fibrous Yarns, Ceram. Eng. Sci. Proc. 73, 2274-2280, 1990.

[DAV97] P. David, J.D. Benazet, Procédé de densification d'une structure poreuse avec circulation de précurseur original et dispositif associé, Brevet français n°97 029877, 13/03/97 (SEP-CEA).

[DEK96] J.P. Dekker, R. Moene, J. Schoonman, The influence of surface kinetic in modelling chemical vapour infiltration, J. Mater. Sci. 31, 3021-3033, 1996.

[DEK10] A. Dekeyrel, Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites carbone/carbone haute densité, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 4017, 2010.

[DEL02] J.-F. Delesse, Diffusion et réaction des gaz en milieux poreux, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°2598, 2002.

[DES99] C. Descamps, Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone, Thèse de l'Université de Bordeaux I n° 2166, 1999.

[DES01] C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Feron, F. Langlais, J. Lavenac, Correlation between homogeneous propane pyrolysis and pyrocarbon deposition, J. Electrochem. Soc. 148, C695-708, 2001.

[DIE69] R.J. Diefendorf, Deposition of pyrolytic carbons, Reactivity of Solids, 461-473, 1969.

[DON01] S.M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. Bruneel, Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres. J. Mat. Sci. 36, 2371-2381, 2001.

[DON02] S.M. Dong, Y. Katoh, A. Koyhama, S.T. Schwab, L.L. Snead, Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP process), Ceram. Int. 28, 899-905, 2002.

[DON04] R. Dong, Y. Hirata, H. Sueyoshi, M. Higo, Y. Uemura, Polymer impregnation and pyrolysis (PIP) method for the preparation of laminated woven fabric/mullite matrix composites with pseudoductility, J. Eur. Ceram. Soc. 24, 53-64, 2004.

[DRE10] V. Dréan, M. Ricchiuto, G.L. Vignoles, Two-dimensional oxidation modeling of MAC composite materials, INRIA Reports n°7417-7418.

[DUF05] G. Duffas, G.L. Vignoles, J.-M. Goyhénèche, Y. Aspa, Ablation of carbon based materials: Investigation of roughness set-up from heterogeneous reaction, Int. J. Heat Mass Transfer 48, 3387-3401, 2005.

[DUP08] G. Dupupet, Techniques de l'Ingénieur, Référence AM5134.

- [EIN26] A. Einstein, Investigations on the theory of the Brownian movement, Dover, New York, 1926.
- [EIN96] E. O. Einset, Analysis of reactive melt infiltration: I. Derivation of the governing equations, General Electric Company, n°96CRD028, 1996.
- [ESS10] A. Essakhi, A. Lögberg, P. Supiot, B. Mutel, S. Paul, V. Le Coutois, V. Meille, I. Pitault, E. Bordes-Richard, Coating metallic foams and structured reactors by VOx/TiO2 oxidation catalyst: Application of RPECVD, Stud. Surf. Sci. Catal. 175, 17-24, 2010.
- [EVA80] J.W. Evans, M.H. Abbasi, A. Sarin, Monte Carlo simulation of the diffusion of gases in porous media, J. Chem. Phys. 72, 2967-2973, 1980.
- [FED92] R. Fédou, Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur(CVI) isotherme et isobare. Etude de l'infiltration d'un pore rectiligne par diverses céramiques, Thèse de l'Université de Bordeaux I n° 792, 1992.
- [FEL84] L.A. Feldkamp, L.C. Davis, J.W. Kress, Practical cone-beam algorithm, J. Opt. Soc. 6, 612-619, 1984.
- [FER98] O. Féron, CVD-CVI du pyrocarbone. Analyse in-situ de la phase gazeuse. Etudes cinétique et structurale, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 1867, 1998.
- [FER99] O. Féron, R. Naslain, F. Langlais, J. Thébault, On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane, Carbon 37, 1343-1353, 1999.
- [FIT92] E. Fitzer, W. Fritz, G. Schoch, Modelling of the chemical vapor impregnation of porous (carbon) substrates with SiC, High Temperatures – High Pressures 2, 343-354, 1992.
- [FIT98] E. Fitzer, L.M. Manocha, Carbon fiber architecture, carbon reinforcements and carbon/carbon composites, edition Springer, 1998.
- [GE07] Y.Ge, M.S. Gordon, F. Battaglia, R.O. Fox, Theoretical study of the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the gas phase. 2 : Reaction paths and transition states, J. Phys. Chem. A 111, 1475-1486, 2007.
- [GEO88] P.J. Geoghegan, DuPont ceramics for structural applications – the SEP Novoltex® technology, 3rd Textile Structural Composites Symp., Philadelphia, 1988.
- [GOL95] I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements, Rapid densification of carbon/carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration, Proc. Am. Ceram. Soc., 315-322, 1995.
- [GOL07] L.W. Goldman, Principles of CT: radiation dose and image quality, Journal of Nuclear Medicine Technology 35, 213-225, 2007.
- [GOO03] D.G. Goodwin, An open-source, extensible software suite for CVD process simulation, ECS Proc., 155-162, 2003.
- [GOR70] R. Gordon, R. Bender, G.T. Herman, Algebraic Reconstruction Technique for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography, J. Theor. Biol. 29, 471-481, 1970.

- [GOR74] R. Gordon, A tutorial on ART, IEEE Trans. Nucl. Sci. 21, 78-93, 1974.
- [GOR10] P. Gornier, Généralités sur les matériaux composites, Cours de l'Ecole Centrale de Nantes, 2010.
- [GOU90] S. Goujard, Protection contre l'oxydation de matériaux composites C/C et SiC/SiC par des revêtements réalisés par CVD à base des éléments silicium, bore et carbone, Thèse de doctorat de l'université d'Orléans, 1990.
- [GOY05] J.-M. Goyhénèche, A. Coscolluela, A multiscale model for the effective thermal conductivity tensor of a stratified composite material, Int. J. Thermophys. 26, 191-202, 2005.
- [GRU94] M. Grujicic, An analysis of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration of TiB_2 , Calphad 18, 81-88, 1994.
- [GUP90] S.M. Gupte, J.A. Tsamopoulos, Forced-flow chemical vapor infiltration of porous ceramic materials, J. Electrochem. Soc. 137, 3675-3682, 1990.
- [GUO99] S. Guo, Z. Liu, Relationship between oxidation resistance and structure of B_4C – SiC/C composites with self healing properties, Carbon 37, 33-40, 1999.
- [HAR98] S.J. Harris, J. Kiefer, Q. Zhang, A. Schoene, K.W. Lee, Reaction mechanism for the thermal decomposition of BCl_3/H_2 gas mixtures, J. Electrochem. Soc. 145, 3203-3211, 1998.
- [HID96] Y. Hidaka, T. Higashihara, N. Ninomaya, H. Masaoka, T. Nakamura, H. Kawano, Shock tube and modeling study of 1,3 butadiene pyrolysis, Int. J. Chem. Kin. 28, 138-151, 1996.
- [HIL94] W.B. Hillig, Making ceramic composites by melt infiltration, Am. Ceram. Soc. Bull. 73, 56-62, 1994.
- [HOU81] M. Houdayer, J. Spitz, D.T. Van, Procédé de densification d'une structure poreuse, Brevet français n° 81 22163, 1981.
- [HU01] Z. Hu, K.J. Hüttinger, Chemical Vapor Infiltration of carbon-revised part II: experimental results, Carbon 39, 1023-1032, 2001.
- [HUA09] Y. Hua, L. Zhang, L. Cheng, Z. Li, J. Du, A two-process model for the study of the effect of fiber preform structure on isothermal chemical vapor infiltration of silicon carbide matrix composites, Comp. Mater. Sci. 46, 133-141, 2009.
- [HUT98] B.F. Hutton, A. Osiescki, Correction of partial volume effects in myocardial SPECT, J. Nucl. Cardiol. 5, 402-413, 1998.
- [IBR10] J. Ibrahim, S. Paolucci, The modeling of realistic chemical vapor infiltration/deposition reactors, Int. J. Numer. Methods Fluids 64, 473-516, 2010.
- [IBR11] J. Ibrahim, S. Paolucci, Transient solution of chemical vapor infiltration/deposition in a reactor, Carbon 49, 915-930, 2011.
- [ICH00] H. Ichikawa, Recent advances in Nicalon ceramic fibers including Hi-Nicalon type S, Ann. Chim. Sci. Mat. 25, 523-528, 2000.

- [ICH02] J.C. Ichard, Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 2625, 2002.
- [ICH06] H. Ichikawa, Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing – A review. *J. Ceram. Soc. Jap.* 114, 455-460, 2006.
- [ING95] V.N. Ingal, E.A. Beliaevskaya, X-ray plane wave topography observation of the phase contrast from a non-crystalline object, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28, 2314-2317, 1995.
- [JEU01] D. Jeulin, Homogénéisation en mécanique des matériaux 1: Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques, Edition Hermès, 95-132, 2001.
- [JIN99] S. Jin, X. Wang, T.L. Starr, A model for front evolution with a non-local growth rate, *J. Mater. Res.* 14, 3829-3832, 1999
- [JIN00] S. Jin, X. Wang, T.L. Starr, Robust numerical of porosity evolution in chemical vapor infiltration I: two space dimension, *J. Comp. Phys.* 162, 467-482, 2000.
- [JIN02] S. Jin, X. Wang, Robust numerical of porosity evolution in chemical vapor infiltration II: anisotropic fronts, *J. Comp. Phys.* 179, 570-577, 2002.
- [JIN03] S. Jin, X. Wang, Robust numerical of porosity evolution in chemical vapor infiltration III: three space dimension, *J. Comp. Phys.* 186, 582-595, 2003.
- [JON05] A.J. Jones Jr, Upper and lower bounds for the void fraction during the chemical vapor infiltration process, *Math. Models Methods Appl. Sci.*, 2005.
- [JON06] A.J. Jones Jr, Profile of an unsuccessful process and the criteria for a successful process for the chemical vapor infiltration process, *Appl. Math. Model.* 30, 293-306, 2006.
- [JON07] A.J. Jones Jr, Analysis of the chemical vapor infiltration process computational experiments, *Computers & Mathematics with Applications* 54, 1213-1217, 2007.
- [KAK01] A.C. Kak, M. Slaney, Principles of computerized tomographic imaging, Society of industrial & applied mathematics, 2001.
- [KAT04] Y. Katoh, A. Koyhama, T. Nozawa, M. Sato, SiC/SiC composites through transient eutectic phase route for fusion applications, *J. of Nucl. Mater.* 329-33, 587-591, 2004.
- [KIM03] H.J. Kim, C.C. Swan, Voxel-based meshing and unit-cell analysis of textile composites, *Int. J. Numer. Meth. Eng.* 56, 977-1006, 2003.
- [KIN93] J.H. Kinney, T.M. Breunig, T.L. Starr, D. Haupt, M.C. Nichols, S.R. Stock, M.D. Butts, R.A. Saroyan, X-ray tomographic study of chemical vapor infiltration processing of ceramic composites, *Science* 260, 789-792, 1993.
- [KO97] F.K.Ko, D.W. Whyte, C.M. Pastore, Control of fiber architecture for tough net-shaped structural composites, *MiCon'86: Optimization of Processing, Properties and Service Performance through Microstructural Control*, Philadelphia, 1988.

- [KOC91] R. Kochendörfer, Liquid silicon infiltration — A fast and low cost CMC manufacturing process. In: (8th edn.), Proceedings of the 8th International Conference on Composite Materials, ICCM-8 Vol. 3, Woodhead Publishing Limited, Abington, Cambridge, UK (1991), pp. 23-F-1–23-F-9.
- [KRE00] W. Krenkel, Development of a Cost Efficient Process for the Manufacture of CMC Components, Doctoral Thesis, University of Stuttgart, DLR-Forschungsbericht, 2000.
- [KRE08] W. Krenkel, Ceramic Matrix composites, Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [KRU01] S. Krumdieck, R. Raj, Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD, Surf. Coat. Technol. 141, 7-14, 2001.
- [KUL04] V.I. Kulik, A.V. Kulik, M.S. Ramm, Y.N. Makarov, Modeling of SiC-matrix composite formation by isothermal chemical vapor infiltration, J. Cryst. Growth 266, 333-339, 2004.
- [LAB96a] E. M. LaBolle, G. E. Fogg, A. F. B. Thompson, Random-walk simulation of transport in heterogeneous porous media: Local mass-conservation problem and implementation methods, Water Res. Res. 32, 583-593, 1996.
- [LAB96b] J.C. Labiche, J. Segura-Puchades, D. Van Brussel, J.P. Moy, FRELON camera: Fast Readout Low Noise, ESRF Newsletters 25, 41-43, 1996.
- [LAC08] J. Lachaud, G.L. Vignoles, A Brownian motion simulation technique to simulate gasification and its application to ablation, Comput. Mater. Sci. 44, 1034-1041, 2008.
- [LAC10] R. Lacroix, R. Fournet, I-Ziegler-Devin, P.-M. Marquaire, Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis, Carbon 48, 132-144, 2010.
- [LAF09] A. Laforet, Rupture différée en fatigue statique aux très hautes températures (800°C – 1300°C) des fils Hi-Nicalon, des composites Hi-Nicalon/type PyC/SiC et des composites Hi-Nicalon/type PyC/B₄C, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 3783, 2009.
- [LAN84] K. Lange, R. Carson, EM reconstruction algorithms for emission and transmission tomography, J. Comput. Assist. Tomogr. 8, 306-316, 1984.
- [LAN08] T.-A. Langhoff, E. Schnack, Modelling chemical vapour infiltration of pyrolytic carbon as moving boundary problem, Chem. Eng. Sci. 63, 3948-3959, 2008.
- [LAS04] D. Lasseux, A. Ahmadi, X. Cleis, J. Garnier, A macroscopic model for species transport during in vitro tissue growth obtained by the volume averaging method, Chem. Eng. Sci. 59, 1949-1964, 2004.
- [LAV00] J. Lavenac, CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes nanostructure, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 2274, 2000.
- [LEG92] A. Legendre, Le matériau carbone, Editions Eyrolle, Paris, 1992.

- [LEP03] H. Le Poche, Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 2657, 2003.
- [LEU01] D. Leutard, G.L. Vignoles, F. Lamouroux, B. Bernard, Monitoring density and temperature in C/C composites processing by CVI with inductive heating, *J. Mater. Synth. Proc.* 9, 259-273, 2001.
- [LI03] H. Li, K. Jiang, K. Li, Optimizing parameters of CVI process for manufacturing carbon-carbon composites by genetic algorithms, *Mater. Lett.* 57, 2366-2370, 2003.
- [LI04] H. Li, A. Li, K. Li, Z. Gu Applications of neural networks and genetic algorithms to CVI processes in carbon/carbon composites, *Acta Mater.* 52, 299-305, 2004.
- [LI05] H. Li, A. Li, R. Bai, K. Li, Numerical simulation of chemical vapor infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models, *Carbon* 43, 2937-2950, 2005.
- [LI07] A. Li, O. Deutschmann, Transient modeling of chemical vapor infiltration of methane using multi-step reaction and deposition models, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4976-4982, 2007.
- [LI08] A. Li, K. Norinaga, W. Zhang, O. Deutschmann, Modeling and simulation of materials synthesis : Chemical vapor deposition and infiltration of pyrolytic carbon, *Comp. Sci. Technol.* 68, 1097-1104, 2008.
- [LIE75] M.L. Lieberman, H.O. Pierson, The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers, *Carbon* 13, 159-166, 1975.
- [LOE34] L.B. Loeb, *The kinetic theory of gases*, McGraw-Hill, New York, 1934.
- [LOL76] P. Loll, Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone déposées en phase vapeur, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 240, 1976.
- [LOL77] P. Loll, P. Delhaès, A. Pacault, A. Pierre, Diagramme d'existence et propriétés de composites carbone-carbone, *Carbon* 15, 383-390, 1977.
- [LOM00] S. Lomov, A. Gusakov, G. Huysmans, A. Prodromou, I. Verpoest, Textile geometry preprocessor for meso-mechanical models of woven composites, *Comp. Sci. Technol.* 60, 2083-2095, 2000.
- [LOM06] S. Lomov, I. Verpoest, Model of shear of woven fabric and parametric description of shear resistance of glass woven reinforcements, *Comp. Sci. Technol.* 66, 919-933, 2006.
- [LOR87] W.E. Lorensen, H.E. Cline, "Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm, *ACM SIGGRAPH'87 : Proceedings of the 14th annual conference on computer graphics and interactive techniques*, 163-169, 1987.
- [LOU95a] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{H}_2$ gas precursor, *J. Cryst. Growth* 155, 198-204, 1995.

- [LOU95b] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{H}_2$ gas precursor, *J. Cryst. Growth* 155, 205-213, 1995.
- [LU93] G.Q. Lu, Modelling the densification of porous structures in CVI ceramic composites processing, *J. Mater. Proc. Technol.* 1-4, 487-498, 1993.
- [LUT03] K.L. Luthra, R.N. Singh, M.K. Brun, Toughened Silcomp composites, Process and preliminary properties, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 79-85, 1993.
- [MAR89] D. Marshall, A.G. Evans, The mechanical behaviour of ceramic matrix composites, *Acta Metall.* 37, 2567-2583, 1989.
- [MAR96] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi, S.M. Senkan, Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames, *Combust. Sci. Technol.* 116, 211-287, 1996.
- [MAR07a] J. Martín-Herrero, C. Germain, Microstructure reconstruction of fibrous C/C composites from X-ray microtomography, *Carbon* 45, 1242-1253, 2007.
- [MAR07b] J. Martín-Herrero, Hybrid object labeling in digital images, *Machine Vision & Applications* 18, 1-15, 2007.
- [MAS83] E.A. Mason, A.P. Malinauskas, Gas transport in porous media: the Dusty Gas Model, *Chemical Engineering Monographs*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [MCA93] P. McAllister, E.E. Wolf, Simulation of a multiple substrates reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon with carbon-carbon composites, *AIChE J.* 39, 1196-1209, 1993.
- [MEL90] R.R. Melkote, K.F. Jensen, A model for CVI of fibrous substrates, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 168, 67-72, 1990.
- [MEL92] R.R. Melkote, K.F. Jensen, Computation of transition and molecular diffusivities in fibrous media, *AIChE J.* 38, 56-66, 1992.
- [MIC07] F. Michelet, J.-P. Da Costa, O. Laviolle, Y. Berthoumieu, P. Baylou, C. Germain, *Signal Processing* 87, 1655-1669, 2007.
- [MID89] S. Middleman, The interaction of chemical kinetic and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration, *J. Mater. Res.* 4, 1515-1524, 1989.
- [MID98a] V. Midha, D.J. Economou, A two-dimensional model of chemical vapor infiltration with radio-frequency heating: II. Strategies to achieve complete densification, *J. Electrochem. Soc.* 145, 3569-3580, 1998.
- [MID98b] V. Midha, D.J. Economou, J. Demetre, Effect of geometry on CVI with rf heating, *Ceram. Eng. Sci. Procs.* 19, 527-534, 1998.
- [MOM95] A. Momose, Demonstration of phase contrast X-ray computed tomography using an X-ray interferometer, *Nucl. Inst. Meth. A*, 352, 622-628, 1995.

- [MOR93] J.I. Morell, D.J. Economou, N.R. Amundson, CVI of SiC with microwave heating, *J. Mater. Res.* 8, 1057-1067, 1993.
- [MOT60] H. Motz, H. Wise. Diffusion and heterogeneous reaction. III. Atom recombination at a catalytic boundary. *J. Chem. Phys.* 32, 1893–1894, 1960.
- [MOU04a] A. Mouchon, Mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures et dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I, n° 2916, 2004.
- [MOU04b] S.H. Mousavipour, V. Saheb, S. Ramezani, Kinetics and mechanism of pyrolysis of methyltrichlorosilane, *J. Phys. Chem. A.* 108, 1946-1952, 2004.
- [MUL08] C. Mulat, Détection, caractérisation d'objets 3D et simulation d'évolution morphologique appliqués à l'infiltrabilité de préformes fibreuses, Thèse de l'Université de Bordeaux I n° 3685, 2008.
- [MYE10] G.R. Myers, C.D.L. Thomas, D.M. Paganin, T.E. Gureyev and J.G. Clement, A general few-projection method for tomographic reconstruction of samples consisting of several distinct materials, *Appl. Phys. Lett.* 96, 021105-021108, 2010.
- [NAS85] R. Naslain, Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique, Introduction aux matériaux composites 2-Matrice métalliques et céramiques, Edition CNRS & IMC, 1985.
- [NAS90] R. Naslain, F. Langlais, Fundamental and practical aspects of the chemical vapor infiltration of porous substrates, *High Temp. Sci.* 27, 221-235, 1990.
- [NAS01] R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, F. Lamouroux, Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure pulsed CVI, *Solid State Ionics* 141, 541-548, 2001.
- [NAS04] R. Naslain, Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview, *Comp. Sci. and Technol.* 64, 155-170, 2004.
- [NGU08] D.T. Nguyen, Développement d'algorithmes de reconstruction tomographique pour l'analyse PIXE d'échantillons biologiques, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°3589, 2008.
- [NOR07] K. Norinaga, O. Deutschmann. Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the Chemical Vapor Deposition of carbon from light hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 3547-3557, 2007.
- [OBE84] A. Oberlin, Carbonization and graphitization, *Carbon* 22, 521-541, 1984.
- [OFO96a] J.Y. Ofori, S.V. Sotirchos, Structural model effects on the prediction of CVI models, *J. Electrochem. Soc.* 143, 1962-1973, 1996.
- [OFO96b] J.Y. Ofori, S.V. Sotirchos, Multicomponent mass transport in CVI, *J. Am. Chem. Soc.* 35, 1275-1287, 1996.
- [OST94] T.H. Osterheld, M.D. Allendorf, C.F. Melius, Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculations, *J. Phys. Chem.* 98, 6995-7003, 1994.

- [PAI05] R. Pailler, J. Lamon, A. Guette, I. Martin-Litas, Les fibres céramiques non oxydes. Relation entre nanostructure ou composition et propriétés, *Ann. Chem. Sci. Mat.* 30, 565-578, 2005.
- [PAP94] G.D. Papasouliotis, S.V. Sotirchos, Heterogeneous kinetics of the chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane, *J. Electrochem. Soc.* 141, pp. 1599-1611, 1994.
- [PAR01] O. Paris, H. Peterlik, D. Loidl, C. Rau, T. Weitkamp, Microcracks in Carbon/Carbon composites : a Microtomography investigation using synchrotron radiation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 678, 8.1-8.6, 2001.
- [PEA05] K. Pearson, The problem of the random walk, *Nature* 72, 294-342, 1905.
- [PET57] E.E. Petersen, Reaction of porous solids, *AIChE J.*, 3, 443-448, 1957.
- [PIN10] P. Pineau, Essais virtuels et modèle statistique de multifissuration transverse des fils dans les composites tissés à matrice céramique, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n°4208, 2010.
- [PLA07] M. Placide, Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium, Thèse de doctorat l'Université de Bordeaux I n° 3442, 2007.
- [POL48] W.G. Pollard, R.D. Present, On gaseous self diffusion in long capillary tubes, *The Physical Review* 73, 732-769, 1948.
- [QI06] Direct dynamics investigation on mechanism of reaction between trichloride and H radical, Y. Qi, X. Chen, K. Han, *J. Theor. Comp. Chem.* 5, 51-57, 2006.
- [QUI87] M. Quintard, S. Whitaker, Ecoulement monophasique en milieux poreux : effets des hétérogénéités locales, *J. Méc. Th. Appl.* 6, 691-726, 1987.
- [QUI93] M. Quintard, S. Whitaker, Transport in ordered and disordered porous media: volume averaged equations, closure problems, and comparison with experiment, *Chem. Eng. Sci.* 48, 2537-2564, 1993.
- [RAD17] J. Radon, Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte langs gewisser Mannigfaltigkeiten, *Ber. Verh. Sächs. Akad. Wissenschaft. Leipzig Math. Phys.* 69, 262-267, 1917.
- [RAO93] D. Raoux, Introduction to synchrotron radiation and to physics of storage rings: Neutron and Synchrotron Radiation for condensed matter studies, Edition de Physique and Springer-Verlag, 1993.
- [REI10] G. Reinisch, Etudes théoriques et expérimentales du dépôt CVD de carbures, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 4038, 2010.
- [REU02] N. Reuge, Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie des dépôts de pyrocarbone en CVD/CVI, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux I n° 2533, 2002.

- [REU05] N. Reuge, G.L. Vignoles, Modelling of isobaric-isothermal chemical vapor infiltration: effects of reactor control parameters on a densification, *J. Mater. Proc. Technol.* 166, 15-29, 2005.
- [REZ02] B. Reznik, K.J. Hüttinger, On the terminology of pyrolytic carbon, *Carbon* 40, 617-636, 2002.
- [RIC02] H. Richter, J.B. Howard, Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 41, 2038-2055, 2002.
- [RIK85a] P.A. Rikvold, G. Stell, Porosity and specific surface for interpenetrable-sphere models of two phase random media, *J. Chem. Phys.* 31, 1014-1020, 1985.
- [RIK85b] P.A. Rikvold, G. Stell, D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two phase media: microstructure and an application to chromatography, *J. Col. Int. Sci.* 108, 158-175, 1985.
- [ROS11] W. Ros, G.L. Vignoles, C. Germain, P. Supiot, G. Kokkoris, Simulation of chemical vapor infiltration and deposition based on 3D images: a local scale approach, *Chem. Vap. Dep. J.* 17, 312-320, 2011.
- [ROU08] S. Roux, F. Hild, P. Viot, D. Bernard, Three-dimensional image correlation from X-ray computed tomography of solid foam, *Composites Part A* 39, 1253, 2008.
- [RUD04] J. Rudnick, G. Gaspari, *Elements of the Random Walk - An introduction for Advanced Students and Researchers*, Cambridge University Press, 2004.
- [SAL93] J. Sallès, J.F. Thovert, P.M. Adler, Deposition in porous media and clogging, *Chem. Eng. Sci.* 48, 2839-2858, 1993
- [SAN80] E. Sanchez-Palencia, *Non homogeneous media and vibration theory*, Springer, Berlin, 1980.
- [SAT96] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Second edition, Krieger Publishing Company, 1996.
- [SAU01] C. Sauder, *Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*, Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux 1 n° 2477, 2001.
- [SAV93] G. Savage, *Carbon/Carbon composites*, first ed., Chapman & Hall, London, 1993.
- [SET96] J.A. Sethian, *Level Set Methods*, Cambridge University Press, 1996.
- [SHE87] A. Sherman, *Chemical vapor deposition for microelectronics*, Noyes Publications, 1987.
- [SHO91] G. Shoch, W. Fritz, E. Fitzer, *Ceramic/ceramic composite materials. Modelling of CVI process*, Tech. Rep. EURAM contract MAIE/0018/C, 1991.
- [SHO99] K. Shobu, E. Tani, K. Kishi, S. Umebayashi, *SiC-intermetallics composites fabricated by melt infiltration*, *Key Engin. Mater.* 159, 325-330, 1999.

- [SIJ04] J. Sijbers, A. Postnov, Reduction of ring artefacts in high resolution micro-CT reconstructions, *Phys. Med. Biol.* 49, N247–N253, 2004.
- [SOT90] S.V. Sotirchos, M.M. Tomadakis, Modeling transport, reaction and pore structure evolution during densification of cellular or fibrous structure, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 168, 73-78, 1990.
- [SOT91] S.V. Sotirchos, Dynamic modelling of chemical vapor infiltration, *AIChE J.* 37, 1365-1378, 1991.
- [SPA94] P. Spanne, J.-F. Thovert, C.J. Jacquin, W.B. Lindquist, K.W. Jones, P.M. Adler, Synchrotron computed microtomography of porous media: topology and transports, *Phys. Rev. Lett.* 73, 2001-2004, 1994.
- [STA95] T.L. Starr, Gas transport model for chemical vapor infiltration, *J. Mater. Res.* 10, 2360-2366, 1995.
- [SUG87] K. Sugiyama, T. Nakamura, Pulse CVI of porous carbon, *J. Mater. Sci. Lett.* 6, 331-333, 1987.
- [SUP06] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, F. Boufayed, D. Escaich, P. Raynaud, Z. Stryhal and J. Pavlik, Growth and modification of organosilicon films in PECVD and PACVD reactors, *Plasma Processes and Polymers* 3, 100-109, 2006.
- [SUP10] P. Supiot, C. Vivien, V. Rouessac, S. Roualdes, Dépôts de polymère organosiliciés par PECVD et RPECVD sur substrats structurés, *Acte de congrès, Materiaux 2010, Nantes.*
- [SZE88] S.M. Sze, *VLSI Technology*, 2nd edition, McGraw-Hill International Editions, 1988.
- [SZE09] I. Szelengowicz, *Rapport de Stage*, 2009.
- [TAI88] N.H. Tai, T.W. Chou, Theoretical analyses of chemical vapor infiltration in ceramic/ceramic composites, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 120, 185-192, 1988.
- [TAI89] N.H. Tai, T.W. Chou, Analytical modeling of chemical vapor infiltration in fabrication of ceramic composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 414-420, 1989.
- [TAI10] J. Taine, F. Bellet, V. Leroy, E. Iacona, Generalized radiative transfer equation for porous medium upscaling: Application to the radiative Fourier law, *Int. J. Heat Mass Transfer* 53, 4071-4081, 2010.
- [TAN06] Y.C. Tan, J.A. Elliott, T.W. Clyne, Analysis of tomography images of bonded fibre networks to measure distributions of fibre segments length and fibre orientation, *Adv. Eng. Mater.* 8, 495-500, 2006.
- [TAS92] M. Tassopoulos, D.E. Rosner, Simulation of vapor diffusion in anisotropic particulate deposits, *Chem. Eng. Sci.* 47, 421-443, 1992.
- [THI39] E.W. Thiele, Relation between catalytic activity and size of particle, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 916-920, 1939.

- [TOM91] M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Effective Knudsen diffusivities in structures of randomly overlapping fibers, *AIChE J.* 37, 74-86, 1991.
- [TOM92] M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Effect of fiber orientation and overlapping on Knudsen, transition and ordinary diffusion regime diffusion in fibrous structure, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 250, 221-226, 1992.
- [TOM93] M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Ordinary, transition, and Knudsen regime diffusion in random capillary structures, *Chem. Eng. Sci.* 48, 3323-3333, 1993.
- [TOR02] S. Torquato, *Random heterogeneous materials: microstructure and macroscopic properties*, Springer Edition, 2002.
- [TRA90] J. Trampert, J.-J. Leveque, Simultaneous Iterative Reconstruction Technique: physical interpretation based on the Generalized Least Squares solution, *J. Geophys. Res.* 95, 12553-12559, 1990.
- [TRA95] F. Transvalidou, *Diffusion of gases in structures of multifilamentous fibers*, PhD Thesis, University of Rochester, New York, 1995.
- [TRA96] F. Transvalidou, S.V. Sotirchos, Effective diffusion in square arrays of filament bundles, *AIChE J.* 42, 2426-2438, 1996.
- [TSA92] W. Tsang, Chemical kinetic data base for hydrocarbon pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 3-8, 1992.
- [TSA94] C.Y. Tsai, S.B. Desu, C.C. Chiu, Kinetic study of silicon carbide deposited from methyltrichlorosilane precursor *J. Mater. Res.* 9, 104-111, 1994.
- [TSO96] H.T. Tsou, W. Kowbel, Design of multilayer plasma assisted CVD coatings for the oxidation protection of composite materials, *Surf. Coat. Technol.* 79, 139-150, 1996.
- [VAL06] J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon, Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. *Carbon* 44, 1833-1844, 2006.
- [VAN96] M.H. Van de Voorde, M.R. Neede, CMC's research in Europe and the future potential of CMC's in industry, *TMS Annual Meeting*, 3-21, 1996.
- [VER05] I. Verpoest, S. Lomov, Virtual textile composite software WiseTex: Integration with micro-mechanical, permeability and structural analysis, *Comp. Sci. Technol.* 65, 2563-2574, 2005.
- [VIG95] G.L. Vignoles, Modelling binary, Knudsen and transition regime diffusion inside complex porous media, *J. Phys. IV C5*, 159-166, 1995.
- [VIG00] G.L. Vignoles, *Modélisation multi-échelle de l'élaboration de composites carbone/carbone par infiltration chimique en phase vapeur (CVI)*, HDR, 2000.
- [VIG01] G.L. Vignoles, Image segmentation for phase-contrast hard X-ray CMT of C/C composites, *Carbon* 39, 167-173, 2001.

- [VIG04] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand, CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, *Surf. Coat. Technol.* 188-189, 241-249, 2004.
- [VIG06] G.L. Vignoles, J.M. Goyhénèche, P. S bastian, J.R. Puiggali, J.F. Lines, J. Lachaud, P. Delha s, M. Trinquocoste, The film boiling densification process for C/C composite fabrication: From local scale to overall optimization, *Chem. Eng. Sci.* 61, 5336-5353, 2006.
- [VIG08a] G.L. Vignoles, P. Charrier, C. Preux, B. Dubroca, Rarefied pure gas transport in non-isothermal porous media: effective transport properties from homogeneization of the kinetic equation, *Transp. Porous Med.* 73, 211-232, 2008.
- [VIG08b] G.L. Vignoles, P. Charrier, C. Preux, B. Dubroca, Rarefied pure gas transport in non-isothermal porous media: validation and tests of the model, *Transp. Porous Med.* 75, 295-317, 2008.
- [VIG08c] G.L. Vignoles, C. Gaborieau, S. Delettrez, G. Chollon, F. Langlais, Reinforced carbon foams prepared by chemical vapor infiltration: A process modeling approach, *Surf. Coat. Technol.* 203, 510-515, 2008.
- [VIG11a] G.L. Vignoles, M. Donias, C. Mulat, C. Germain, J.-F. Delesse, Simplified Marching Cubes: an efficient discretization scheme for simulations of deposition/ablation in complex media, *Comp. Mater. Sci.* 50, 893-902, 2011.
- [VIG11b] G.L. Vignoles, W. Ros, C. Mulat, O. Coindreau, C. Germain, Pearson random walk algorithms for fiber-scale modeling of chemical vapor infiltration, *Comp. Mater. Sci.* 50, 1157-1168, 2011.
- [VIG11c] G.L. Vignoles, W. Ros, I. Szelengowicz, C. Germain, A brownian motion algorithm for the tow scale simulation of chemical vapor infiltration, *Comp. Mater. Sci.* 50, 1871-1878, 2011.
- [WEI06] X.We, L. Cheng, L. Zhang, Y. Xu, Q. Zeng, Numerical simulation for fabrication of C/SiC composites in isothermal CVI reactor, *Comp. Mater. Sci.* 38, 245-255, 2006.
- [WEI07] X.We, L. Cheng, L. Zhang, Y. Xu, Q. Zeng, Modeling the effects of reactor wall reaction on isothermal CVI process of C/SiC composites, *Comp. Mater. Sci.* 38, 702-706, 2007.
- [WEI08] X.We, L. Cheng, L. Zhang, Y. Xu, W. Pan, Numerical simulation of effects of reactor dimensions on isothermal CVI process of C/SiC composites, *Comp. Mater. Sci.* 44, 670-677, 2008.
- [WHI67] S. Whitaker, Diffusion and dispersion in porous media, *AIChE J.* 13, 420-427, 1967.
- [WOO00] B.D. Wood, M. Quintard, S. Whitaker, Jump conditions at non-uniform boundaries: the catalytic surface, *Chem. Eng. Sci.* 55, 5231-5245, 2000.
- [YAJ75] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength, *Chem. Lett.* 4, 931- 934, 1975.

[YU03] J.D. Yu, S. Sakai, J.A. Sethian, A coupled level set projection method applied to ink jet simulation, *Interfaces and Free Boundaries* 193, 275-305, 2003.

[ZEN09] X.R Zeng, J.Z. Zou, H.X. Qian, H.B. Xiong, X.H. Li, S.H. Xie, Microwave assisted chemical vapor infiltration for the rapid fabrication of carbon/carbon composites, *New Carbon Materials* 24, 28-32, 2009.

[ZHA01] W. Zhang, K.J. Hüttinger, Chemical Vapor Infiltration of carbon – revised Part I: Model simulations, *Carbon* 39, 1013-1022, 2001.

[ZHA02] W. Zhang, K.J. Hüttinger, Simulation studies on chemical vapor infiltration of carbon, *Comp. Sci. Technol.* 62, 1947-1955, 2002.

[ZHA03] S. Zhang, Y. Zhang, C.Y. Wang, Q. Shu Li, Direct functional theory and ab initio direct dynamics study on the reaction of $\text{BCl}_3 + \text{H} \rightarrow \text{BCL}_2 + \text{HCL}$, *Chem. Phys. Lett.* 373, 1-7, 2003.

[ZEM01] J. Zeman, M. Šejnoha, Numerical evaluation of effective elastic properties of graphite fiber tox impregnated by polymer matrix, *J. Mech. Phys. Solids* 49, 69-90, 2001.

[ZIE05a] I. Ziegler, R. Fournet, P.-M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 73, 212-230, 2005.

[ZIE05b] I. Ziegler, R. Fournet, P.-M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 73, 231-247, 2005.

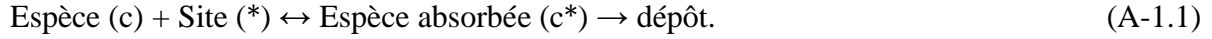
Annexes

Table des Annexes

A-1 : Présentation des cinétiques Langmuir-Hinshelwood.....	173
A-2 : Expression de la probabilité de collage	175
A-3 : Expression du facteur de densification	179
A-4 : Expression du champ de concentration dans le cas de diffusion entre deux plaques réactives	181
A-5 : Expression des propriétés effectives dans le cas de diffusion entre deux plaques réactives.....	185
A-6 : Expression du champ de concentration entre deux plaques réactives dans le cas de cinétiques non linéaires	187
B-1 : Présentation du masque pour le calcul d'orientations	191
B-2 : Expression de la loi d'évolution de la surface volumique	193
B-3 : Expression du champ de concentration initial	195
C : Paramétrage des codes développés.....	197
D-1 : Mécanisme détaillé de décomposition du propane	199
D-2 : Evolution des épaisseurs déposées pour chaque préforme	209
E : Régime de diffusion durant l'I-CVI	213
F : Contributions de l'auteur	215
G : Simulation de dépôts sur des substrats structurés	219
H : Application à la chaîne du matériau virtuel	223

Annexe A-1 : Présentation des cinétiques Langmuir-Hinshelwood

Ce mécanisme repose sur des réactions d'absorption ou désorption d'une espèce c , intervenant sur un site $(*)$:



Par convention, la constante de réaction k_1 est afférente aux réactions de l'espèce et des sites vers l'espèce absorbée, k_{-1} pour la réaction inverse et k_2 pour la réaction de l'espèce absorbée vers le dépôt.

Le bilan de l'espèce formée lors du dépôt est :

$$\frac{\partial [c^*]}{\partial t} = k_1 [c][*] - k_{-1} [c^*] - k_2 [c^*] \quad (\text{A-1.2})$$

L'hypothèse que la réaction est quasi-stationnaire implique :

$$\frac{\partial [c^*]}{\partial t} = 0 \Rightarrow [c^*] = \frac{k_1 [c][*]}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{A-1.3})$$

Le bilan sur les sites mène à :

$$[*]_{tot} = [*] + [c^*] \Rightarrow [*] = [*]_{tot} - [c^*] \quad (\text{A-1.4})$$

Ceci donne la relation (A-1.5) qui fait intervenir le coefficient A :

$$[c^*] = \frac{k_1 [c] ([*]_{tot} - [c^*])}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow [c^*] (1 + A[c]) = A[c] \text{ avec } A = \frac{k_1 [*]_{tot}}{k_{-1} + k_2} \quad (\text{A-1.5})$$

La vitesse de dépôt R est linéaire et égale à $k_2 [c^*]$

$$R = \frac{k_2 A [c]}{1 + A[c]} \Rightarrow R = \frac{k [c]}{1 + A[c]} \text{ avec } k = k_2 A \quad (\text{A-1.6})$$

Annexe A-2 : Expression de la probabilité de collage

Les réactions avec la paroi sont simulées par l'évènement ou non du collage du marcheur contre le solide. Concrètement un nombre entre 0 et 1 est tiré aléatoirement puis comparé à une probabilité de collage P_c . Cette quantité est définie comme le rapport du flux des molécules incorporées par réaction et le flux des molécules incidentes. La démonstration globale (sans hypothèse sur le mécanisme chimique) de l'obtention de son expression est présentée dans cette annexe. Les expressions en fonction des différentes cinétiques sont ensuite détaillées.

- **Définition générale**

Le flux émergent Φ_e est couplé au flux incident Φ_i via la probabilité de collage P_c :

$$\phi_e = (1 - P_c) \phi_i \quad (\text{A-2.1})$$

Or en considérant un gaz à l'équilibre, le flux incident s'écrit à partir du vecteur de vitesse \mathbf{v} , de la normale à la paroi \mathbf{n} et de la fonction de distribution de positions et vitesse f :

$$\phi_i = \int_{\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} < 0} f(\mathbf{v}) |\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| d^3 \mathbf{v} \quad (\text{A-2.2})$$

Le flux émergent s'exprime suivant la même intégrale mais pour des valeurs positives du produit scalaire :

$$\phi_e = \int_{\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} > 0} f(\mathbf{v}) |\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| d^3 \mathbf{v} = (1 - P_c) \phi_i \quad (\text{A-2.3})$$

L'équation (II.12) peut être simplifiée et s'écrire :

$$f(\mathbf{v})_{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) > 0} = \frac{4}{\langle v \rangle} M(v) \left(\int_{(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}) < 0} f(\mathbf{v}) |\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}| d^3 \mathbf{v} \right) (1 - P_c) \quad (\text{A-2.4})$$

L'intégration de la fonction f sur l'espace des vitesses fournit à partir de l'équation (A-2.4) :

$$\int_{(\mathbf{v}' \cdot \mathbf{n}) > 0} f(v') d^3 v' = \frac{2}{\langle v \rangle} (1 - P_c) \phi_i \quad (\text{A-2.5})$$

Cette quantité ne correspond pas à la concentration du gaz c^* , sur la paroi solide mais une concentration plus faible qui lui est reliée par un facteur compris entre 0 et 1 appelé β .

$$\int_{(v' \cdot n) > 0} f(v') d^3 v' = \beta \cdot c^* \quad (\text{A-2.6})$$

Ce facteur β est défini par le ratio entre le flux de molécules réémises et la somme du flux des molécules incidentes et réémises :

$$\beta = \frac{\phi_e}{\phi_e + \phi_i} \quad (\text{A-2.7})$$

Le flux réactif Φ_r s'exprime en fonction de la constante de réaction k et de la concentration aux parois :

$$\phi_r = k \cdot c^* \quad (\text{A-2.8})$$

La combinaison des équations (A-2.5) et (A-2.8) fournit dès lors :

$$\phi_r = k \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{2}{\langle v \rangle} \cdot (1 - P_c) \cdot \phi_i \quad (\text{A-2.9})$$

La définition de la probabilité de collage devient alors :

$$P_c = \frac{\phi_r}{\phi_i} = \left(k \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{2}{\langle v \rangle} \cdot (1 - P_c) \cdot \phi_i \right) \cdot \frac{1}{\phi_i} \quad (\text{A-2.10})$$

Une seconde identification du paramètre β intervient :

$$\beta = \frac{2 \cdot k \cdot (1 - P_c)}{\langle v \rangle \cdot P_c} \quad (\text{A-2.11})$$

La combinaison des deux équations (A-2.7) et (A-2.11) définissant ce paramètre mène à l'expression de la probabilité de collage pour des réactions de premier ordre :

$$P_c = \frac{k}{\frac{\langle v \rangle}{4} + \frac{k}{2}} \quad (\text{A-2.12})$$

La constante de réaction peut à son tour être définie à partir de la probabilité de collage :

$$k = \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{P_c}{1 - \frac{P_c}{2}} \quad (\text{A-2.13})$$

- **Cas des réactions de premier ordre**

La constante de réaction k est égale ici à la constante de réaction hétérogène de premier ordre k_{het} , la probabilité de collage est donc simplement égale à :

$$P_c = \frac{k_{het}}{\frac{\langle v \rangle}{4} + \frac{k_{het}}{2}} \quad (\text{A-2.14})$$

- **Cas des réactions du second ordre**

La constante de réaction devient dépendante de la concentration. Cette dernière est élevée à la puissance α , définissant l'ordre de la réaction :

$$k = k_{het} \cdot c^{\alpha-1} = \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{P_c}{1 - \frac{P_c}{2}} \quad (\text{A-2.15})$$

Par recombinaison de l'égalité (A-2.15), la probabilité de collage s'exprime :

$$P_c = \frac{U}{1 + \frac{U}{2}} \text{ avec } U = \frac{4k_{het} \cdot c^{\alpha-1}}{\langle v \rangle} \quad (\text{A-2.16})$$

- **Cas du mécanisme Langmuir-Hinshelwood**

La constante de réaction possède une nouvelle expression en fonction de la concentration moyenne c_m et du coefficient A évoqué dans l'annexe A-1 :

$$k = \frac{k_{het}}{1 + A \cdot c_m} = \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{P_c}{1 - \frac{P_c}{2}} \quad (\text{A-2.17})$$

Par recombinaison de l'égalité (A-2.17), la probabilité de collage s'exprime :

$$P_c = \frac{U}{1 + \frac{U}{2}} \text{ avec } U = \frac{4}{\langle v \rangle} \cdot \frac{k_{het}}{1 + A \cdot c_m} \quad (\text{A-2.18})$$

Annexe A-3 : Expression du facteur de densification

Une méthode VOF est appliquée : le niveau de gris du voxel correspond à un taux de remplissage, reflet de la quantité de solide en présence. Le volume relatif ΔV de solide formé est décrit à partir du volume d'un voxel V_{vox} et du facteur de densification ΔI :

$$\frac{\Delta V}{V_{vox}} = \frac{\Delta I}{255} \quad (A-3.1)$$

La notion de représentativité ξ doit être introduite. Il s'agit du nombre de molécules de gaz représentées par un seul marcheur aléatoire. Cette grandeur est définie par le volume de fluide V_f et le nombre de marcheurs ndm .

$$C.V_f = ndm.\xi \quad (A-3.2)$$

Le volume supplémentaire de solide dépend également de la représentativité et du volume molaire Ω_s :

$$\Delta V = \Omega_s .\xi \quad (A-3.3)$$

Par combinaison des équations A-6.2 et A-6.3, le facteur de densification ΔI s'exprime dès lors :

$$\Delta I = 255 \frac{\Omega_s .c.V_f}{ndm.V_{vox}} \quad (A-3.4)$$

Annexe A-4 : Expression du champ de concentration dans le cas de la diffusion entre deux plaques réactives

La géométrie du milieu et les notations associées sont rappelées dans la figure A.1. La réalisation numérique du problème traité dans cette annexe se fait par l'ajout de réservoirs en prolongement de la direction x dans les deux plans frontaliers du milieu.

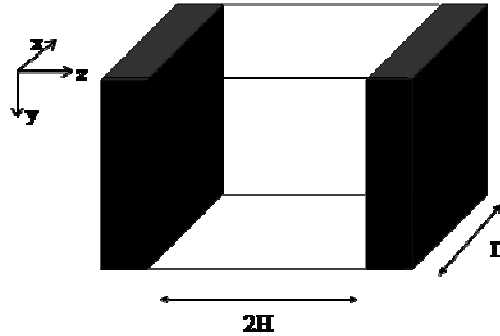


Figure A.1 Géométrie du milieu poreux : pore longitudinal entre deux plaques réactives

L'expression analytique du champ de concentration c est obtenue en considérant un régime stationnaire et des cinétiques du premier ordre. Le problème s'écrit alors :

$$-D \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (\text{A-4.1})$$

La variable D représente le coefficient de diffusion. Les conditions aux limites associées sont notamment de type concentration moyenne fixe c_0 et c_1 sur les faces en contact avec les réservoirs :

$$\begin{cases} -D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=-H} = -k \cdot c(z=-H) \\ -D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=+H} = k \cdot c(z=+H) \\ \bar{c}(x=0) = c_0 \\ \bar{c}(x=L) = c_1 \end{cases} \quad (\text{A-4.2a,b,c,d})$$

La concentration est découpée en deux variables X et Z :

$$c = X(x) \cdot Z(z) \quad (\text{A-4.3})$$

La combinaison des équations (A-4.1) et (A-4.3) introduit la variable α :

$$\frac{\partial X}{X \cdot \partial x} = -\frac{\partial Z}{Z \cdot \partial z} = \alpha \quad (\text{A-4.4})$$

L'intégration de l'expression (A-4.4) fournit une expression générale pour les deux variables X et Z :

$$\begin{cases} X' = \alpha \cdot X \Rightarrow X = \sum_{i=1}^{\infty} k_{1i} \cdot \cosh(\alpha_i x) + k_{2i} \cdot \sinh(\alpha_i x) \\ Z' = -\alpha \cdot Z \Rightarrow Z = \sum_{i=1}^{\infty} k_{3i} \cos(\alpha_i z) \end{cases} \quad (\text{A-4.5})$$

Les coefficients α_i sont les racines de l'équation transcendantale, dans laquelle a été introduite le nombre de Damköhler $Da = 2kH/D$:

$$\cot(\alpha_i H) - \frac{2\alpha_i H}{Da} = 0 \quad (\text{A-4.6})$$

La conservation de la première racine, appelée α , est suffisante pour notre application. Dès lors le système (A-4.5) devient :

$$\begin{cases} X' = \alpha \cdot X \Rightarrow X = k_1 \cdot \cosh(\alpha x) + k_2 \cdot \sinh(\alpha x) \\ Z' = -\alpha \cdot Z \Rightarrow Z = \cos(\alpha z) \end{cases} \quad (\text{A-4.7})$$

La concentration peut maintenant être exprimée par l'identification des trois coefficients k_1 , k_2 et α . Un développement en séries de Taylor est accompli dans deux régimes limitants. Ces régimes interviennent lorsque la diffusion des gaz est négligeable devant la réaction chimique ($Da \rightarrow \infty$), et vice-versa ($Da \rightarrow 0$). Les développements aboutissent à :

Pour $Da \rightarrow 0$:

$$\alpha' \rightarrow \sqrt{\frac{3 \cdot Da}{3 + Da}} \quad (\text{A-4.8a})$$

Pour $Da \rightarrow \infty$:

$$\alpha' \rightarrow \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{1}{Da + 1} \right) \quad (\text{A-4.8b})$$

Une fonction d'interpolation a ensuite été développée entre ces deux cas extrêmes et qui recoupe de manière satisfaisante avec les valeurs numériques sur tout le domaine.

$$\tilde{\alpha} = \frac{(1 + Da^2) \cdot \sqrt{3Da}}{\sqrt{3 + Da} + \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \cdot Da^{3/2} \cdot (Da + 1)} \quad (\text{A-4.9})$$

Les coefficients k_1 et k_2 sont obtenus en combinant les conditions aux limites de concentration moyenne (A-4.2c,d) dans le système (A-4.7) :

$$\begin{cases} k_1 = \frac{c_0 \cdot \alpha H}{\sin(\alpha H)} \\ k_2 = \frac{\alpha H}{\sin(\alpha H) \cdot \sinh(\alpha L)} [(c_1 - c_0) \cdot \cosh(\alpha L)] \end{cases} \quad (\text{A-4.10})$$

Les inconnues de l'expression analytique du champ de concentration sont finalement levées :

$$c = X(x) \cdot Z(z) = [k_1 \cosh(\alpha x) + k_2 \sinh(\alpha x)] \cdot \cos(\alpha z) \quad (\text{A-4.11})$$

Annexe A-5 : Expression des propriétés effectives dans le cas de la diffusion entre deux plaques réactives

Suite aux résultats de l'annexe A-4, le gradient de concentration unidimensionnel est exprimé :

$$\nabla_x c = \frac{\partial c}{\partial x} = \alpha \cos(\alpha z) [k_1 \sinh(\alpha x) + k_2 \cosh(\alpha x)] \quad (\text{A-5.1})$$

L'expression de sa valeur moyenne devient :

$$\langle \nabla_x c \rangle = \frac{1}{2HL} \int_{-H}^{+H} \int_0^L \nabla_x c dx dz = \frac{\sin(\alpha H)}{\alpha HL} [k_1 [\cosh(\alpha L) - 1] + k_2 \sinh(\alpha L)] \quad (\text{A-5.2})$$

Le flux moyen J en découle directement. Son expression fait intervenir la diffusivité effective D^{eff} qui est égale au produit du coefficient de diffusion en milieu mixte D par la porosité ε .

$$\langle J \rangle = \varepsilon D \langle \nabla_x c \rangle = D^{eff} \cdot \langle \nabla_x c \rangle \quad (\text{A-5.3})$$

Une tortuosité unitaire est considérée. Cette hypothèse est vérifiée en régime binaire mais infondée en régime raréfié. Néanmoins, elle est suffisante dans le cadre de cette application. La constante de réaction effective de premier ordre k^{eff} s'exprime alors :

$$k^{eff} = \frac{\nabla \cdot \langle J \rangle}{L \langle c \rangle} = \frac{D \cdot \frac{\sin(\alpha H)}{HL} [k_1 \sinh(\alpha L) + k_2 [\cosh(\alpha L) - 1]]}{\frac{\sin(\alpha H)}{HL \alpha^2} [k_1 \sinh(\alpha L) + k_2 [\cosh(\alpha L) - 1]]} = \alpha^2 \cdot D \quad (\text{A-5.4})$$

En injectant l'expression (A-4.9), on obtient :

$$k^{eff} = \left(\frac{\alpha'}{H} \right)^2 \cdot D = \left(\frac{(1 + Da^2) \sqrt{3Da}}{\sqrt{3 + Da} + \frac{2\sqrt{3}}{\pi} \cdot Da^{3/2} \cdot (Da + 1)} \right)^2 \cdot \frac{D}{H^2} \quad (\text{A-5.5})$$

Annexe A-6 : Expression du champ de concentration entre deux plaques réactives dans le cas de cinétiques non linéaires

Dans ce problème, relativement proche de celui posé en annexe A-4, le régime est considéré comme stationnaire. La géométrie du milieu étudié et les notations associées sont rappelées dans la figure A-1.

L'équation qui gouverne la concentration c dans le fluide entre les plaques est fait intervenir la source S et le coefficient de diffusion D .

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\frac{S}{D} \quad (\text{A-6.1})$$

Les conditions aux limites associées à ce problème font notamment intervenir le terme de réaction hétérogène R_{het} :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial x}(x=0) = 0 \\ D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}(x=L) = R_{het} \end{cases} \quad (\text{A-6-2a,b})$$

La symétrie suivant le plan (yz) étant avérée, la concentration moyenne c_m est définie par l'intégrale suivante :

$$c_m = \frac{1}{L} \int_0^L c(x) dx \quad (\text{A-6.3})$$

L'intégrale double de l'expression (A-6.1) mène au polynôme suivant régissant la concentration entre les plaques. Il fait intervenir deux coefficients A et B. En respect de la condition aux limites (A-6.2a), le coefficient A est nul tandis que l'expression de B diffère suivant le mécanisme cinétique retenu :

$$c(x) = \frac{S}{2D} x^2 + Ax + B \quad (\text{A-6.4})$$

- **Cas des cinétiques de second ordre**

Dans la condition aux limites (A-6.2b), le terme de réaction hétérogène est décrit par la constante de réaction hétérogène de premier ordre k_{het} , la concentration et l'ordre de réaction (égal à 2) α .

$$R_{het} = -k_{het} \cdot c(x=L)^\alpha \quad (\text{A-6.5})$$

Le terme B peut dès lors être déduit de cette relation. Deux solutions sont possibles pour cette constante, le profil de concentration s'écrit alors :

$$c(x) = \frac{S}{2Dk_{het}} \left(-k_{het}x^2 + k_{het}L^2 \pm 2D\sqrt{\frac{k_{het}L}{S}} \right) \quad (\text{A-6.6})$$

Le calcul de la concentration moyenne via l'équation (A-6.3) donne un polynôme du second degré en S . Les racines sont alors :

$$S = \frac{9D^2}{2k_{het}L^3} \left(1 + \frac{2Da}{3} \pm \sqrt{1 + \frac{4Da}{3}} \right) \text{ avec } Da = \frac{k_{het}Lc_m}{D} \quad (\text{A-6.7})$$

La concentration et la position sont adimensionnées :

$$\begin{cases} x = L\tilde{x} \\ c = c_m\tilde{c} \end{cases} \quad (\text{A-6.8a,b})$$

On obtient dès lors :

$$\tilde{c}(x) = 1 + \frac{9}{4Da} \left(1 + \frac{2Da}{3} \pm \sqrt{1 + \frac{4Da}{3}} \right) \left(\frac{1}{3} - \tilde{x}^2 \right) \quad (\text{A-6.9})$$

Le profil de concentration étant forcément parabolique ($A=0$), deux conditions sont imposées :

- la concentration adimensionnée doit être supérieure à c_m en $x=0$
- la concentration adimensionnée doit être positive et inférieure à c_m en $x=1$.

Ceci impose de choisir la racine négative de l'équation (A-6.9). Le profil de concentration devient dès lors :

$$c(x) = c_m \left[1 + \frac{9}{4Da} \left(1 + \frac{2Da}{3} - \sqrt{1 + \frac{4Da}{3}} \right) \left(\frac{1}{3} - \left(\frac{x}{L} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{A-6.10})$$

- **Cas du mécanisme Langmuir-Hinshelwood**

La condition aux limites (A-6.2b) est modifiée. Elle devient une fonction d'un coefficient A :

$$D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}(x=L) = \frac{k_{het}c(x=L)}{1 + A \cdot c(x=L)} \quad (\text{A-6.11})$$

Le profil de concentration devient alors :

$$c(x) = -\frac{S}{2D}(x^2 - L^2) + \frac{1}{\frac{k_{het}}{SL} - A} \quad (\text{A-6.12})$$

On pose :

$$\begin{cases} A = A.c_m \\ Da = \frac{k_{het}L}{D} \end{cases} \quad (\text{A-6.13a,b})$$

La même démarche que pour les cinétiques d'ordre 2 est adoptée. Le terme source devient :

$$S = \frac{k_{het}c_m}{2\tilde{A}L} \left[1 + \frac{3}{Da}(1 + \tilde{A}) - \sqrt{1 + \frac{6}{Da}(1 - \tilde{A}) + \frac{9}{Da}(1 - \tilde{A})^2} \right] \quad (\text{A-6.14})$$

Le profil de concentration s'exprime finalement :

$$S = 1 + \frac{Da}{4\tilde{A}} \left[1 + \frac{3}{Da}(1 + \tilde{A}) - \sqrt{1 + \frac{6}{Da}(1 - \tilde{A}) + \frac{9}{Da}(1 - \tilde{A})^2} \right] \cdot \left(\frac{1}{3} - \left(\frac{x}{L} \right)^2 \right) \quad (\text{A-6.15})$$

Annexe B-1 : Présentation du masque pour le calcul d'orientations

L'orientation des fibres est déterminée par le calcul de la matrice d'Hessien \underline{H} de la porosité. Les coefficients de cette matrice correspondent aux dérivées du second ordre du niveau de gris $I(x,y,z)$. Elle s'écrit dès lors :

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 I}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 I}{\partial x \cdot \partial y} & \frac{\partial^2 I}{\partial x \cdot \partial z} \\ \frac{\partial^2 I}{\partial y \cdot \partial x} & \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 I}{\partial y \cdot \partial z} \\ \frac{\partial^2 I}{\partial z \cdot \partial x} & \frac{\partial^2 I}{\partial z \cdot \partial y} & \frac{\partial^2 I}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (\text{B-1.1})$$

La nature discrète des images ne permet pas de calculer directement les gradients. La solution de repli consiste alors à calculer le produit de convolution de masques tridimensionnels G_x , G_y et G_z avec le niveau de gris de l'image. Ils découlent les uns des autres par une rotation de 90° . Les masques et le détail de leur développement figurent dans une thèse précédente [MUL08]. Les masques possèdent une dimension $5 \times 5 \times 5$. Les 5 matrices dans la troisième direction k du masque G_x , qui servent de base pour la constitution de G_y et G_z , sont :

$$G_{k=1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & -2 & -3 & -2 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad G_{k=2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & -6 & -4 & 0 \\ -2 & -6 & -12 & -6 & -2 \\ 0 & -4 & -6 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$G_{k=3} = (0) ; \quad G_{k=4} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 3 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad G_{k=5} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 6 & 4 & 0 \\ 2 & 6 & 12 & 6 & 2 \\ 0 & 4 & 6 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les produits de convolution se calculent de la façon suivante.

$$\frac{\partial I}{\partial x} = G_x * I(x, y, z) = \sum_{i=-2}^2 \sum_{j=-2}^2 \sum_{k=-2}^2 G_x(i, j, k) I(x+i, y+j, z+k) \quad (\text{B-1.2})$$

On remarque que pour chaque application du masque, l'information est perdue aux frontières de l'image sur une épaisseur de voxels : le calcul de la dérivée en un point demande de connaître la valeur de la fonction dans un cube de côté 5 voxels.

Annexe B-2 : Expression de la loi d'évolution de la surface volumique

Dans le modèle développé par Rikvold et Stell [RIK85a, b] exprime la surface volumique en fonction de la porosité initiale ε_0 , la porosité courante ε , le rayon des fibres r et le facteur d'avancement de l'infiltration δ :

$$\sigma_v = \frac{2 \cdot \varepsilon}{r} \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) \cdot \left(\frac{1 - \delta}{\varepsilon_0} - 1\right) \quad (\text{B-2.1})$$

Ce dernier paramètre au rapport de deux diamètres : celui de l'ensemble fibre+matrice et celui de la fibre nue. Dans le même modèle, la porosité dépend de cette dernière quantité et de la porosité initiale :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \exp \left[(\delta^2 - 1) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) - (\delta - 1)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0}\right)^2 \right] \quad (\text{B-2.2})$$

L'avancement d'infiltration peut être éliminé par combinaison des équations B-2.1 et B-2.2. On obtient alors la nouvelle expression de la surface volumique utilisée dans le code d'infiltration macroscopique :

$$\sigma_v = \frac{2 \cdot \varepsilon}{r} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_0} - 1\right) \cdot \sqrt{1 - \frac{\ln(\varepsilon/\varepsilon_0)}{1 - \varepsilon_0}} \quad (\text{B-2.3})$$

Annexe B-3 : Expression du champ de concentration initial

Une image 3D uniforme et symétrique de demie largeur l_z est considérée. Le régime stationnaire est supposé. L'évolution morphologique n'intervient pas et les conditions aux limites sur 4 faces sont de type périodicité. Le problème de transport et de réaction peut alors être ramené à une étude monodimensionnelle faisant intervenir la concentration C , le coefficient de diffusion effectif D^{eff} et la constante de réaction effective k^{eff} .

$$D^{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = k^{eff} C \quad (\text{B-3.1})$$

Les conditions aux limites sont dès lors des concentrations C_r constantes en $z = \pm l_z$ puis une condition de symétrie.

$$\begin{cases} C(z = -l_z) = C(z = l_z) = C_r \\ \frac{\partial C(z = 0)}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (\text{B-3.2a,b})$$

La résolution de l'équation différentielle du second ordre (B-3.1) mène à une expression du profil de concentration théorique. Elle fait intervenir le module de Thiele local Φ , en respect de l'équation (I.1), où $L = l_z$.

$$C(z) = C_r \frac{\cosh(\Phi \cdot z/l_z)}{\cosh(\Phi)} \quad (\text{B-3.3})$$

Annexe C : Paramétrage des codes développés

Cette annexe comporte deux tableaux, chacun relatif aux paramètres à saisir pour chaque programme.

- **Paramètres pour DMC**

Paramètre	Unité
Taille d'une arête de voxel	m
Nombre de marcheurs	-
Temps alloué à chaque marcheur	udt
Libre parcours moyen	m
Probabilité de collage	-
Ordre de la réaction	
Facteur de densification	-
Concentration dans les réservoirs	marcheurs/voxel

Tableau C.7 Paramètres dans DMC

- **Paramètres pour LIRWa**

Paramètre	Unité
Taille d'une arête de voxel	m
Diamètre des fibres	m
Température	K
Pression	Pa
Constante de réaction hétérogène du premier ordre	m/s
Diamètre de collision	m
Masse molaire matricielle	kg/mol
Masse molaire précurseur	kg/mol
Masse volumique matricielle	kg/m ³
Nombre de marcheurs	-
Constantes <i>a</i> et <i>b</i>	-

Tableau C.2 Paramètres dans LIRWa

Annexe D-1 :

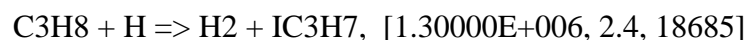
Mécanisme détaillé de décomposition du propane

Le schéma chimique présenté dans cette annexe est le fruit d'une compilation des réactions découvertes au cours de plusieurs travaux. Une description plus aboutie figure notamment dans les travaux de Descamps et de ses collaborateurs [DES99, DES01].

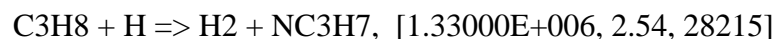
Entre crochets, figurent respectivement trois grandeurs (en unités du système international) utilisées dans la loi d'Arrhenius d'évolution de la constante de réaction en fonction de la température :

- le facteur pré exponentiel
- le coefficient beta
- l'énergie d'activation

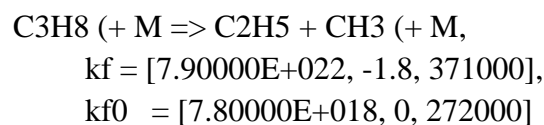
Réaction 1



Réaction 2



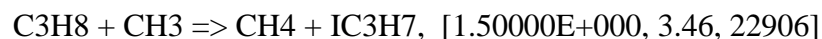
Réaction 4



Réaction 5



Réaction 6



Réaction 7



Réaction 8



Réaction 9



Réaction 10



Réaction 11

$\text{IC}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{NC}_3\text{H}_7$, [1.00000E+013, 0, 158840]

Réaction 12

$\text{NC}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{IC}_3\text{H}_7$, [2.52000E+012, 0, 142120]

Réaction 13

$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{NC}_3\text{H}_7$, [2.50000E+013, 0, 98230]

Réaction 14

$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{SC}_3\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{IC}_3\text{H}_7$, [2.50000E+012, 0, 32604]

Réaction 15

$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{SC}_3\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{NC}_3\text{H}_7$, [7.90000E+012, 0, 32604]

Réaction 16

$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_5\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{NC}_3\text{H}_7$, [2.51000E+013, 0, 135850]

Réaction 17

$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_5\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{IC}_3\text{H}_7$, [7.49000E+012, 0, 135850]

Réaction 18

$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}$, [4.49000E+004, 2.33, 40167]

Réaction 19

$\text{C}_2\text{H}_5 (+ \text{M}) \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} (+ \text{M})$,

$k_f = [8.20000E+013, 0, 167000]$,

$k_{f0} = [3.40000E+017, 0, 139700]$

Réaction 20

$\text{C}_3\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$, [1.20000E+021, 1.2, 408474]

Réaction 21

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$, [1.30000E+006, 2.53, 50996]

Réaction 22

$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$, [3.30000E+000, 3.7, 39710]

Réaction 23

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}$, [6.60000E+011, 0, 66462]

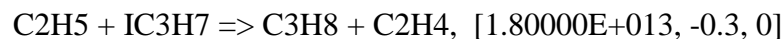
Réaction 24

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{IC}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_3$, [5.60000E-003, 4.2, 33440]

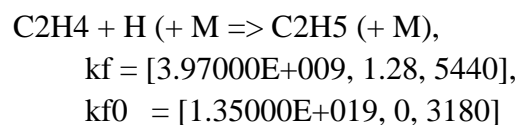
Réaction 25

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{IC}_3\text{H}_7 \Rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_5$, [2.65000E+010, 0, 27588]

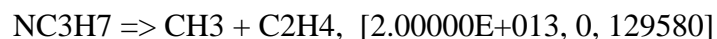
Réaction 26



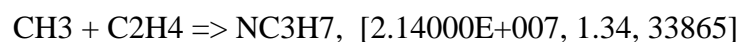
Réaction 27



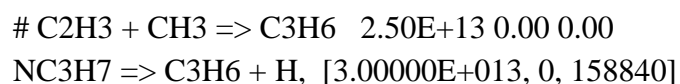
Réaction 28



Réaction 29



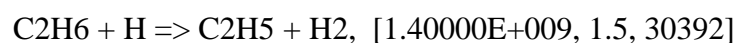
Réactions 30a et 30b



Réaction 31



Réaction 32



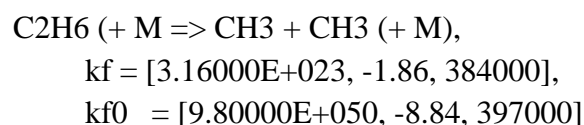
Réaction 33



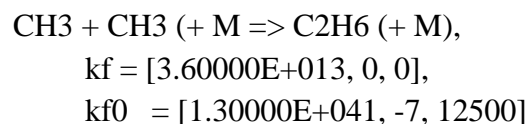
Réaction 34



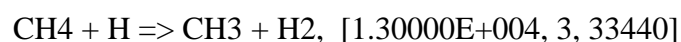
Réaction 35



Réaction 36



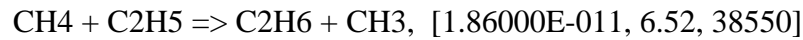
Réaction 37



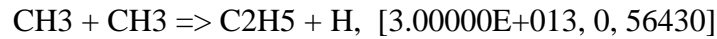
Réaction 38



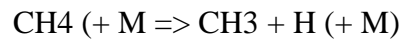
Réaction 39



Réaction 40



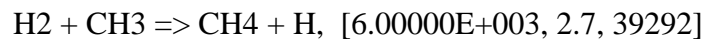
Réaction 41



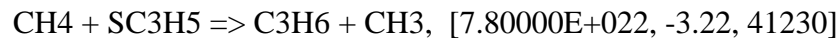
$$k_f = [2.40000\text{E}+016, 0, 440154],$$

$$k_{f0} = [1.29000\text{E}+018, 0, 1590]$$

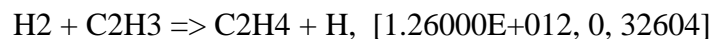
Réaction 42



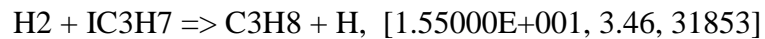
Réaction 43



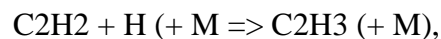
Réaction 44



Réaction 45



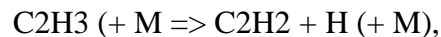
Réaction 46



$$k_f = [8.43000\text{E}+012, 0, 10700],$$

$$k_{f0} = [3.43000\text{E}+018, 0, 6.15]$$

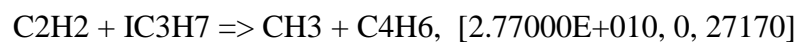
Réaction 47



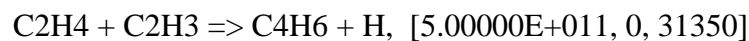
$$k_f = [1.00000\text{E}+014, 0, 166000],$$

$$k_{f0} = [6.00000\text{E}+041, -7.5, 190399]$$

Réaction 48



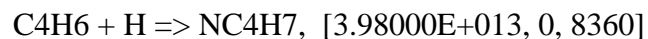
Réaction 49



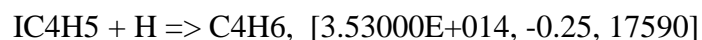
Réaction 50



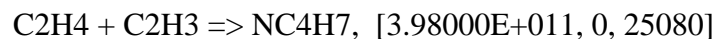
Réaction 51



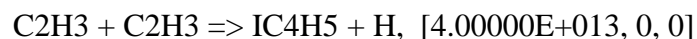
Réaction 52



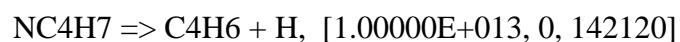
Réaction 53



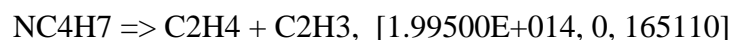
Réaction 54



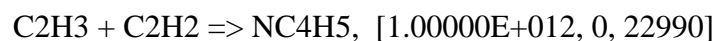
Réaction 55



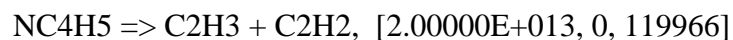
Réaction 56



Réaction 57



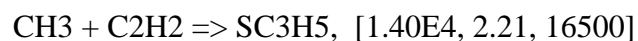
Réaction 58



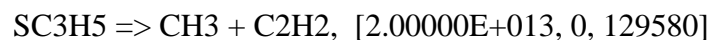
Réaction 59



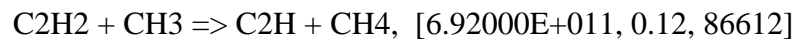
Réaction 60



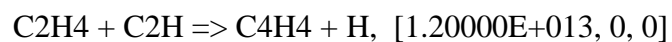
Réaction 61



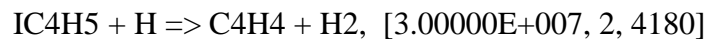
Réaction 62



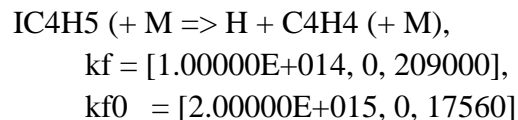
Réaction 63



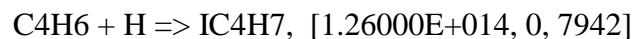
Réaction 64



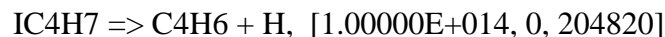
Réaction 65



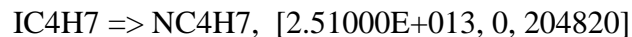
Réaction 66



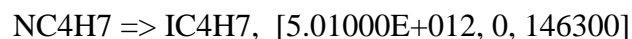
Réaction 67



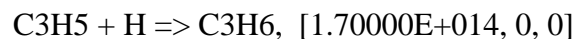
Réaction 68



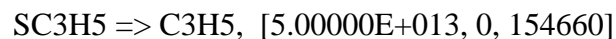
Réaction 69



Réaction 70



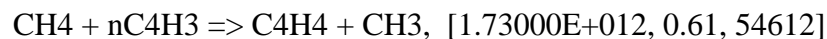
Réaction 71



Réaction 72



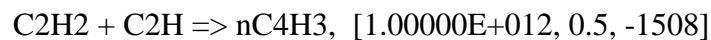
Réaction 73



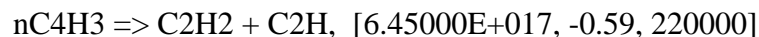
Réaction 74



Réaction 75



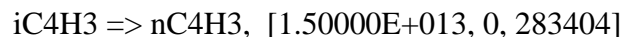
Réaction 76



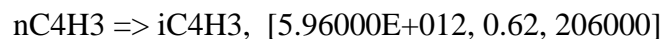
Réaction 77



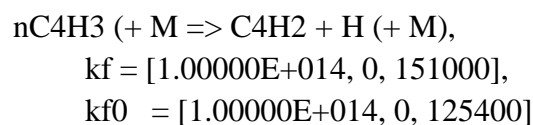
Réaction 78



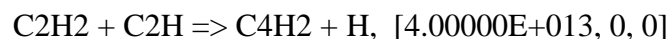
Réaction 79



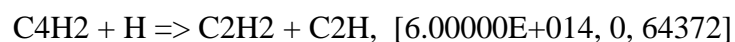
Réaction 80



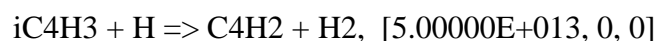
Réaction 81



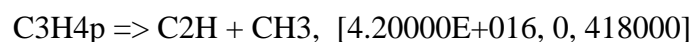
Réaction 82



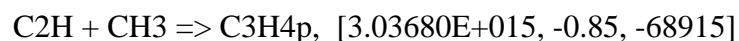
Réaction 83



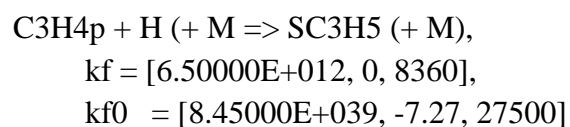
Réaction 84



Réaction 85



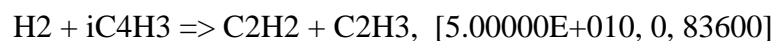
Réaction 86



Réaction 87



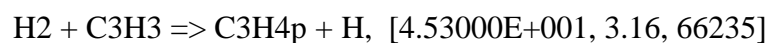
Réaction 88



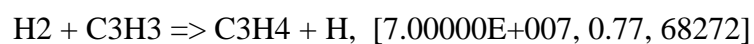
Réaction 89



Réaction 90



Réaction 91



Réaction 92



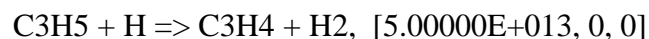
Réaction 93



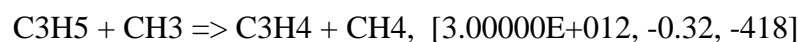
Réaction 94



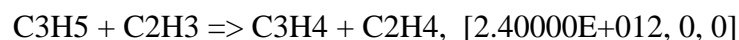
Réaction 95



Réaction 96



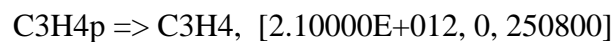
Réaction 97



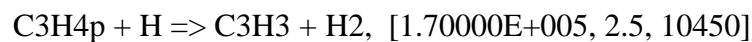
Réaction 98



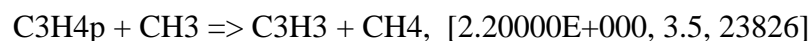
Réaction 99



Réaction 100



Réaction 101



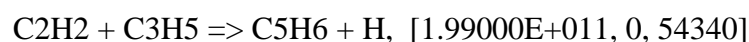
Réaction 102



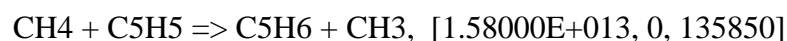
Réaction 103



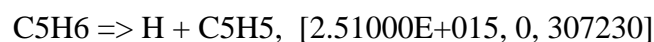
Réaction 104



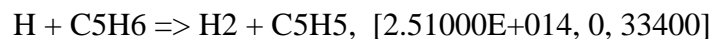
Réaction 105



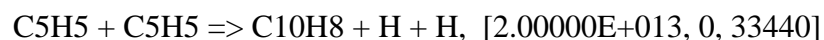
Réaction 106



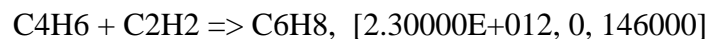
Réaction 107



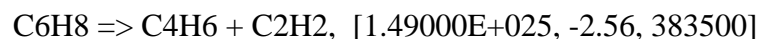
Réaction 108



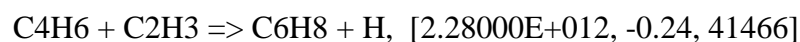
Réaction 109



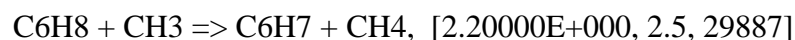
Réaction 110



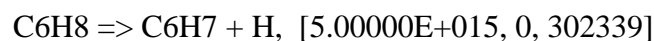
Réaction 111



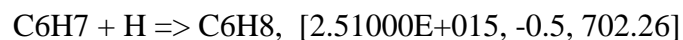
Réaction 112



Réaction 113



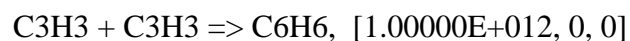
Réaction 114



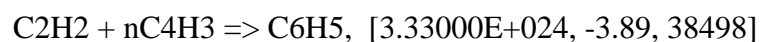
Réaction 115



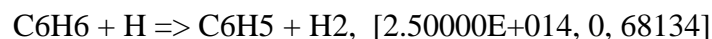
Réaction 116



Réaction 117



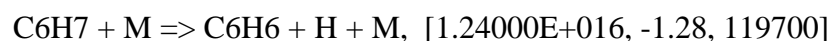
Réaction 118



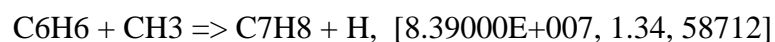
Réaction 119



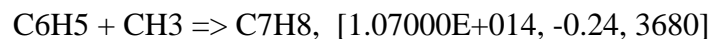
Réaction 120



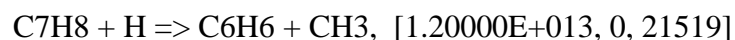
Réaction 121



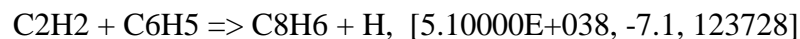
Réaction 122



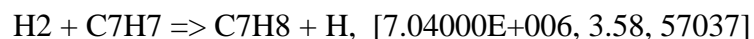
Réaction 123



Réaction 124



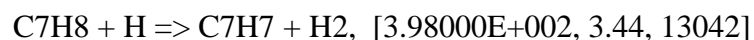
Réaction 125



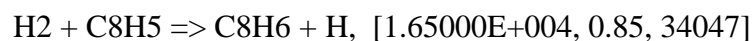
Réaction 126



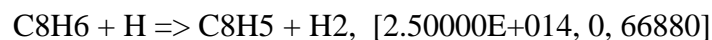
Réaction 127



Réaction 128



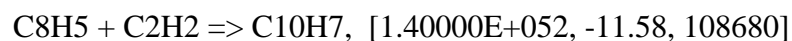
Réaction 129



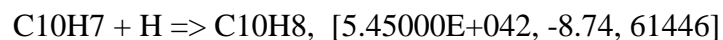
Réaction 130



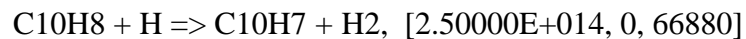
Réaction 131



Réaction 132



Réaction 133



Réaction 134



Annexe D-2 : Evolution des épaisseurs déposées pour chaque préforme

Les graphiques ci-dessous montrent l'évolution des épaisseurs de pyrocarbone déposées pour chaque configuration étudiée. Deux évolutions sont exposées à chaque fois : la jaune correspond à l'épaisseur en surface tandis que la bleue renvoie à l'épaisseur à cœur du matériau (5mm de profondeur). Les points expérimentaux, obtenus pour un même temps d'élaboration, sont mis en évidence pour une comparaison avec les résultats numériques

- **Préforme P5-1 (Pression = 5kPa, Temps de séjour = 0.1s)**

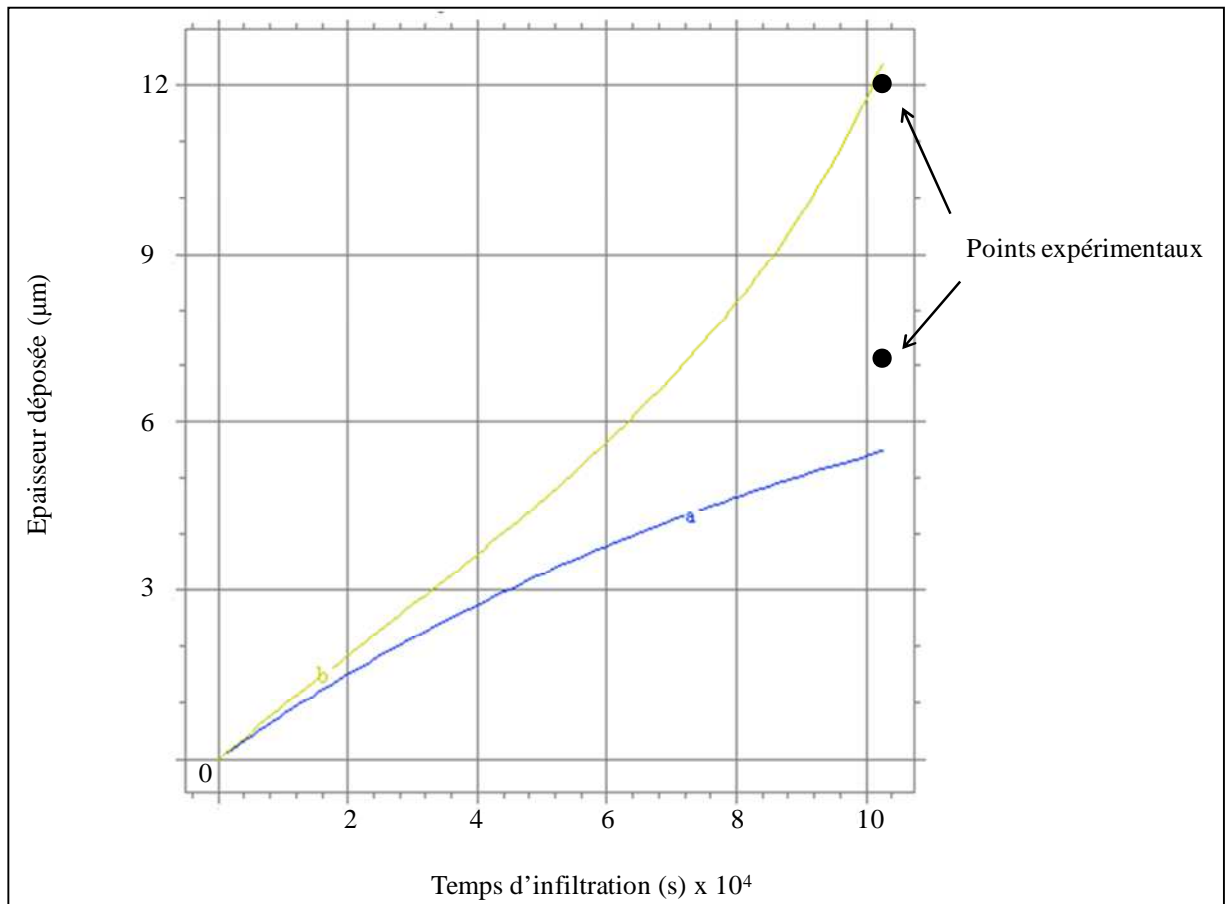


Figure D.1 Evolution du dépôt de pyrocarbone à coeur et en surface du composite : préforme P5-1

- **Préforme P5-2 (Pression = 5kPa, Temps de séjour = 0.35s)**

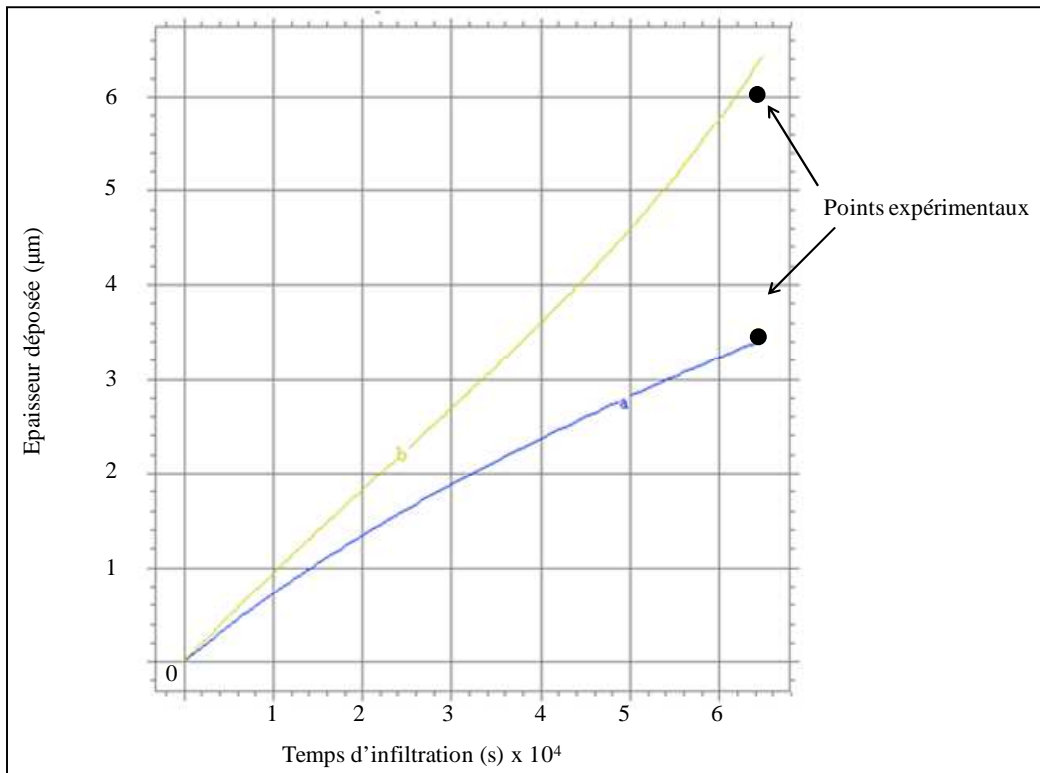


Figure D.2 Evolution du dépôt de pyrocarbone à coeur et en surface du composite : préforme P5-2

- **Préforme P5-3 (Pression = 5kPa, Temps de séjour = 3s)**

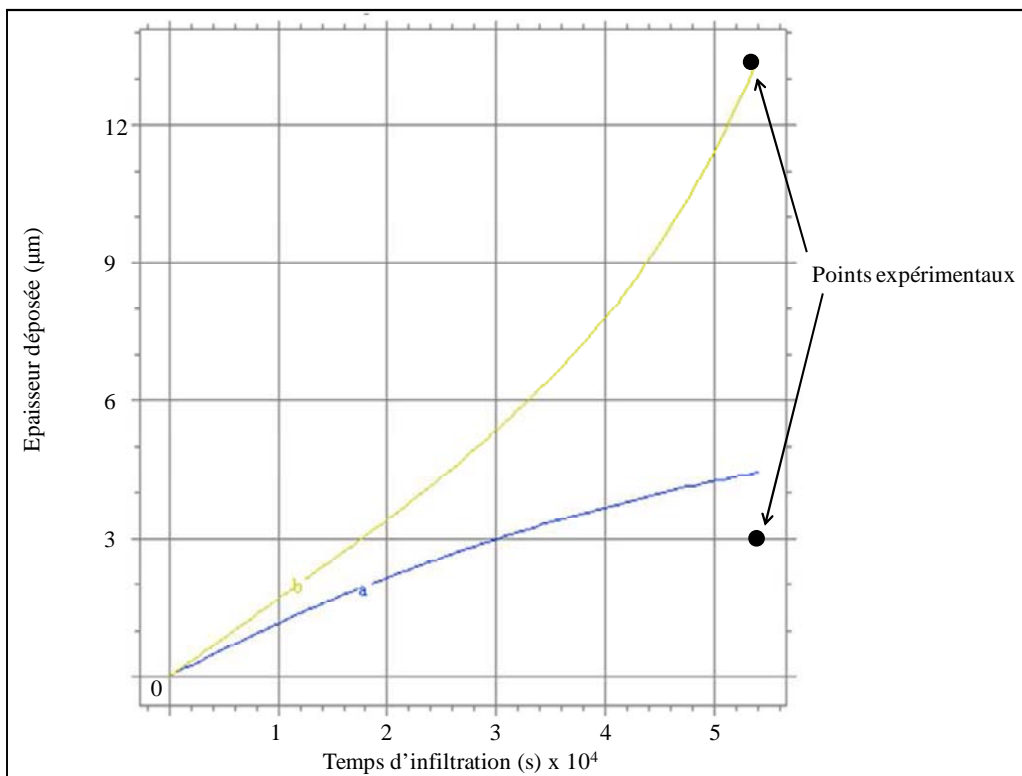


Figure D.3 Evolution du dépôt de pyrocarbone à coeur et en surface du composite : préforme P5-3

- **Préforme P2-3 (Pression = 2kPa, Temps de séjour = 3s)**

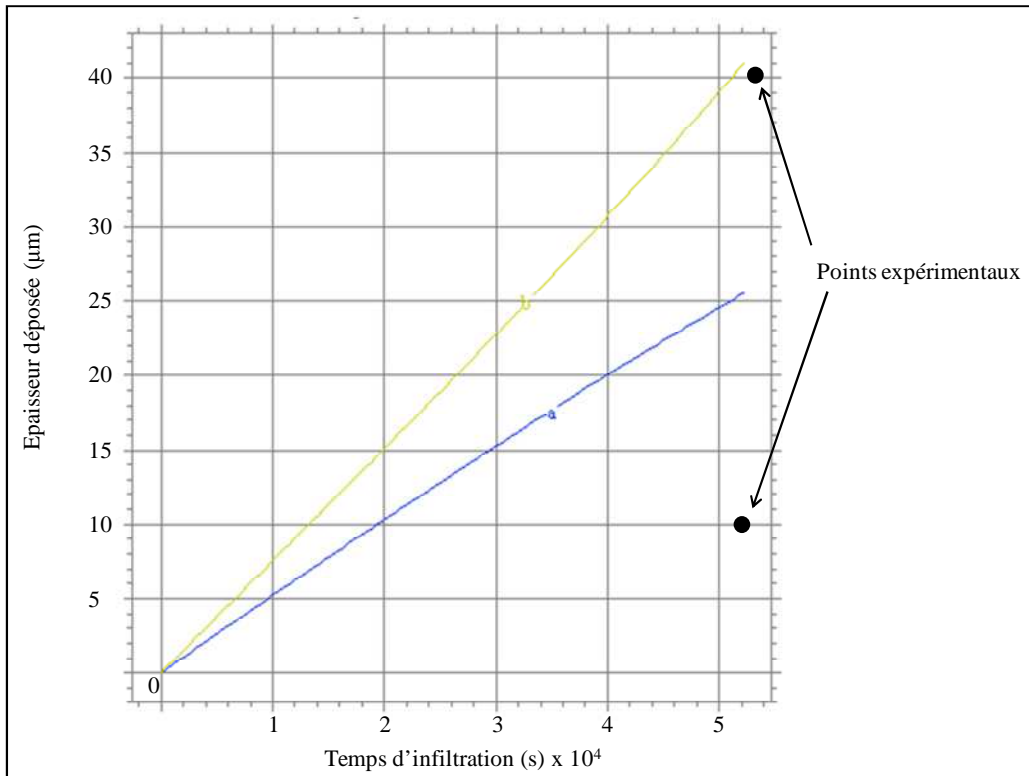


Figure D.4 Evolution du dépôt de pyrocarbone à coeur et en surface du composite : préforme P2-3

- **Préforme P0.5-1 (Pression = 0.5kPa, Temps de séjour = 0.065s)**

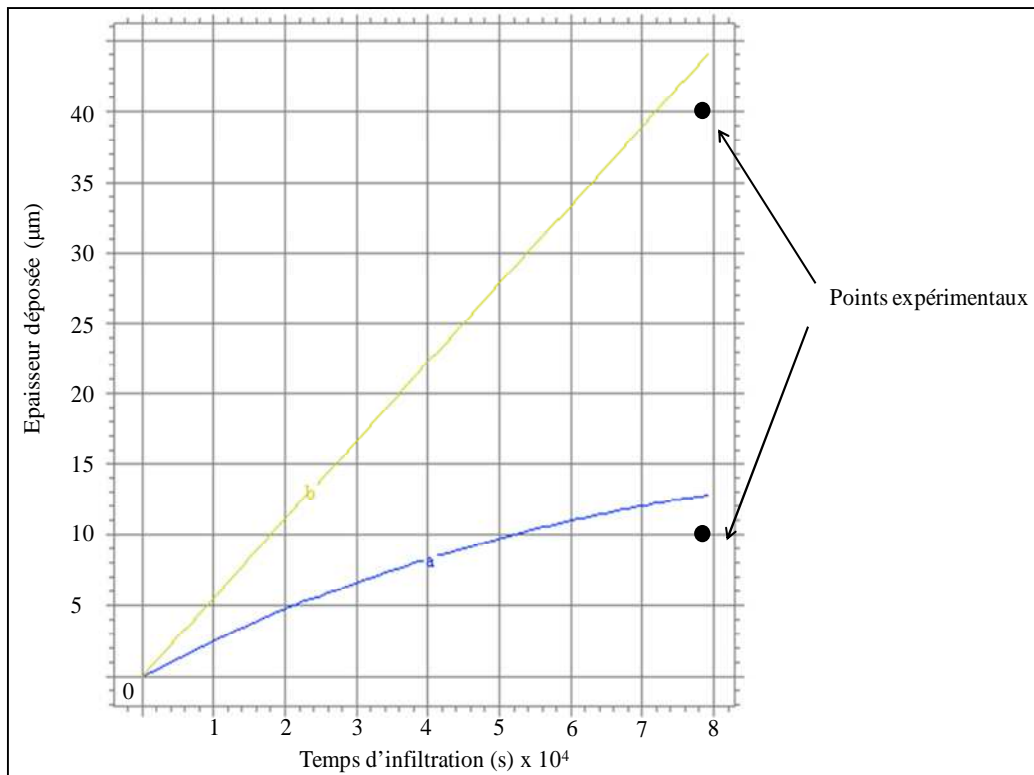


Figure D.5 Evolution du dépôt de pyrocarbone à coeur et en surface du composite : préforme P0.5-1

Annexe E : Régime de diffusion durant l'I-CVI

Cette annexe prouve que les l'élaboration par I-CVI est traditionnellement conduite dans un régime de diffusion binaire. La démonstration est réalisée en considérant les préformes M1 et M2.

Le diamètre de pore est calculé dans chaque préforme à partir des données de la figure V.5. Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau E.1.

Préforme	Diamètre de pores (m)
M1	1.76×10^{-5}
M2	3.43×10^{-5}

Tableau E.1 Diamètre moyen des pores dans les préformes M1 et M2

Des conditions d'élaboration standard sont une température de 1000°C et une pression variant de 2 à 10 kPa. Connaissant ces paramètres, les valeurs du libre parcours moyen et donc du nombre de Knudsen peuvent être évaluées via les relations (II.1) et (II.2). Ces résultats figurent dans le tableau E.2 ainsi que

Pression (kPa)	Libre parcours moyen (m)	Nombre de Knudsen M1	Nombre de Knudsen M2
2	1.18×10^{-5}	0.67	0.34
5	4.71×10^{-6}	0.27	0.14
10	2.35×10^{-6}	0.13	0.07

Tableau E.2 Régimes de diffusion pour des conditions standards d'élaboration par I-CVI

Le régime binaire est donc prédominant. L'influence sur la relation (IV.4) du terme de tortuosité en régime raréfié est donc mineure car pondérée par un nombre inférieur à 1. L'hypothèse émise dans le chapitre V est donc validée.

Annexe F : Contributions de l'auteur

- **Articles publiés dans des revues à comité de lecture**

(ISI) (Scopus) Pearson random walk algorithms for fiber-scale modeling of chemical vapor infiltration, G.L. VIGNOLES, W. ROS, C. MULAT, O. COINDREAU, C. GERMAIN, Computational Materials Science (2011), vol. **50**, pp. 1157-1168

(ISI) (Scopus) A Brownian motion algorithm for tow scale modeling of chemical vapor infiltration, G.L. VIGNOLES, W. ROS, I. SZELENGOWICZ, C. GERMAIN, Computational Materials Science (2011), vol. **50**, pp. 1871-1878.

(Scopus) Simulation of chemical vapor infiltration and deposition based on 3D images: a local scale approach, W. ROS, G.L. VIGNOLES, C. GERMAIN, P. SUPIOT, G. KOKKORIS, CVD Journal.

- **Articles publiés dans des actes de congrès avec comité de lecture**

(Scopus) Fibre-scale modelling of C/C processing by chemical vapour infiltration using X-ray CMT images and random walkers, G. L. VIGNOLES, C. GERMAIN, O. COINDREAU, C. MULAT, W. ROS, ICVD XVII & EuroCVD 17, Vienne, 4-9 Octobre 2009, M. T. Swihart, D. Barreca, R. A. Adomaitis and K. Wörkhoff, eds., ECS Transactions vol. **25** no. 8, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (2009), pp. 1275-1284.

(Scopus) Isothermal chemical vapor infiltration modeling by random walks in CMT 3D images at two scales, G. L. VIGNOLES, I. SZELENGOWICZ, W. ROS, C. MULAT, and C. GERMAIN, in "Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites V", Dileep Singh and Jonathan Salem, Editors; Sanjay Mathur and Tatsuki Ohji, Volume Editors, Ceram. Eng. And Sci. Procs vol. **31**, n° 2, The American Ceramic Society, Westerville, OH (2010), pp. 329-340.

(ISI) (Scopus) An X-Ray tomography based modeling solution for chemical vapor infiltration of ceramic matrix composites, W. ROS, G. L. VIGNOLES, C. GERMAIN, Porous Media and its Applications in Science, Engineering and Industry, K. Vafai, ed., AIP Conf. Procs. (2010) Vol. **1254**, pp. 248-253.

Modeling of infiltration of fiber preforms based on X-ray tomographic imaging, G. L. VIGNOLES, C. GERMAIN, C. MULAT, O. COINDREAU, W. ROS, 12th International Ceramics Congress Part J.", P. Vicenzini, M. Ferrar and M. Singh eds., Adv. Sci. Technol (2010) vol. **71**, pp. 108-117.

Modelling chemical vapour infiltration in C/C composites : numerical tools based on μ -CT images, G. L. VIGNOLES, O. COINDREAU, W. ROS, I. SZELENGOWICZ, C. MULAT, C. GERMAIN, M. DONIAS, HT-CMC 7 – 7th Intl. Conf. On High-Temperature Ceramic-Matrix Composites, W. Krenkel & J. Lamon eds. (2010), pp. 598-606.

- **Communications orales internationales**

Multi-scale infiltration model for ceramic matrix composites using X-ray tomography, W. ROS, G. L. VIGNOLES, C. GERMAIN, 3D-IMS 2010 – 2nd Conference on 3D-Imaging of Materials and Systems, Carcans-Maubuisson, France, 6-10 Septembre 2010 (avec résumés)

Chemical vapor infiltration of Carbon/Carbon composites: multi-scale modeling and experimental validation, W. ROS, G. L. VIGNOLES, C. GERMAIN, Interpore 2011, Bordeaux, 29-31 Mars 2011.

Virtual material approach to self-healing CMCs, G. COUÉGNAT, G. L. VIGNOLES, V. DRÉAN, C. MULAT, W. ROS, G. PERROT, T. HAURAT, J. EL-YAGOUBI, E. MARTIN, M. RICCHIUTO, C. GERMAIN, M. CATALDI, EUCASS 2011 – 4th European Conference on AeroSpace Science, St-Petersbourg, Russie, 4-9 Juillet 2011.

Quantitative validation of a multi-scale model of pyrocarbon chemical vapour infiltration from propane, G. L. VIGNOLES, W. ROS, G. CHOLLON, F. LANGLAIS, C. GERMAIN, ICACC 2012, Daytona Beach 22-27 Janvier 2012.

- **Communications internationales par affiche**

Multi-scale model for the chemical vapor infiltration of pyrocarbon, G. L. VIGNOLES, W. ROS, G. CHOLLON, F. LANGLAIS and C. GERMAIN, *EuroCVD 18*, Kinsale, Irlande, 4-9 Septembre 2011.

Large scale modelling of C/C composites processing by CVI/CVD using X-ray CMT images and random walkers, G. L. VIGNOLES, W. ROS, I. SZELENGOWICZ and C. GERMAIN, *EuroCVD 18*, Kinsale, Irlande, 4-9 Septembre 2011.

- **Communications orales nationales**

Modélisation de l'élaboration d'un CMC à partir de sa représentation tomographique : approche à l'échelle des pores », W. ROS, G. L. VIGNOLES, C. GERMAIN, Journées d'Etudes des Milieux Poreux JEMP 2009, Orsay, 21-22 Octobre 2009.

Modélisation d'infiltration de composites C/C par une méthode de marches aléatoires en milieu anisotrope et hétérogène, G. L. VIGNOLES, I. SZELENGOWICZ, W. ROS, C. GERMAIN, Journées du Groupe Français d'Etudes des Carbones, Gréoux les Bains, 29 Mars -1 Avril 2010.

Modélisation d'infiltration de composites C/C par une méthode de marches aléatoires en milieu anisotrope et hétérogène, G. L. VIGNOLES, W.ROS, I. SZELENGOWICZ, C. GERMAIN, Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.

Simulation de dépôt/infiltration chimique basée sur des images 3D : approche locale, W. ROS, G.L.VIGNOLES, C. GERMAIN, P. SUPIOT, G. KOKKORIS, Matériaux 2010, Nantes, 18-22 Octobre 2010.

Modélisation multi échelle de l'infiltration de pyrocarbones: Validation sur mousses et milieux fibreux, G. L. VIGNOLES, W. ROS, G. CHOLLON, F. LANGLAIS, C. GERMAIN, Journées du Groupe Français d'Etudes des Carbones, Orbey, 4-7 Avril 2011.

Annexe G : Simulation de dépôts sur des substrats structurés

La voie CVI met en jeu des phénomènes physiques similaires au procédé Chemical Vapor Deposition (CVD) dont elle émane. Ce dernier est utilisé dans le secteur de la micro-électronique pour l'élaboration des couches minces isolantes, conductrices ou semi-conductrices de circuits intégrés et de dispositifs optoélectroniques [SHE87, ESS10]. L'outil DMC a été adapté afin de simuler ce type de problématique et comparer qualitativement les morphologies de dépôt obtenues sur des substrats structurés avec des irrégularités de surface. Ces travaux ont été menés dans le cadre du GDR 3184 SurGeCo.

1. Présentation du procédé

La variante du procédé CVD utilisée pour cette application est qualifiée d'assistée par plasma (PECVD) [SZE88]. En effet, les réactions chimiques se déroulent au cours du processus après l'ionisation des molécules d'un précurseur gazeux placées entre deux électrodes. Comme l'indique la figure G.1, ce phénomène est généralement initié à partir de radiofréquences ou par une décharge électrique. Les avantages de la PECVD sont une faible directionnalité (avec la possibilité de revêtir des pièces de forme complexe), des coûts moindres et une grande souplesse.

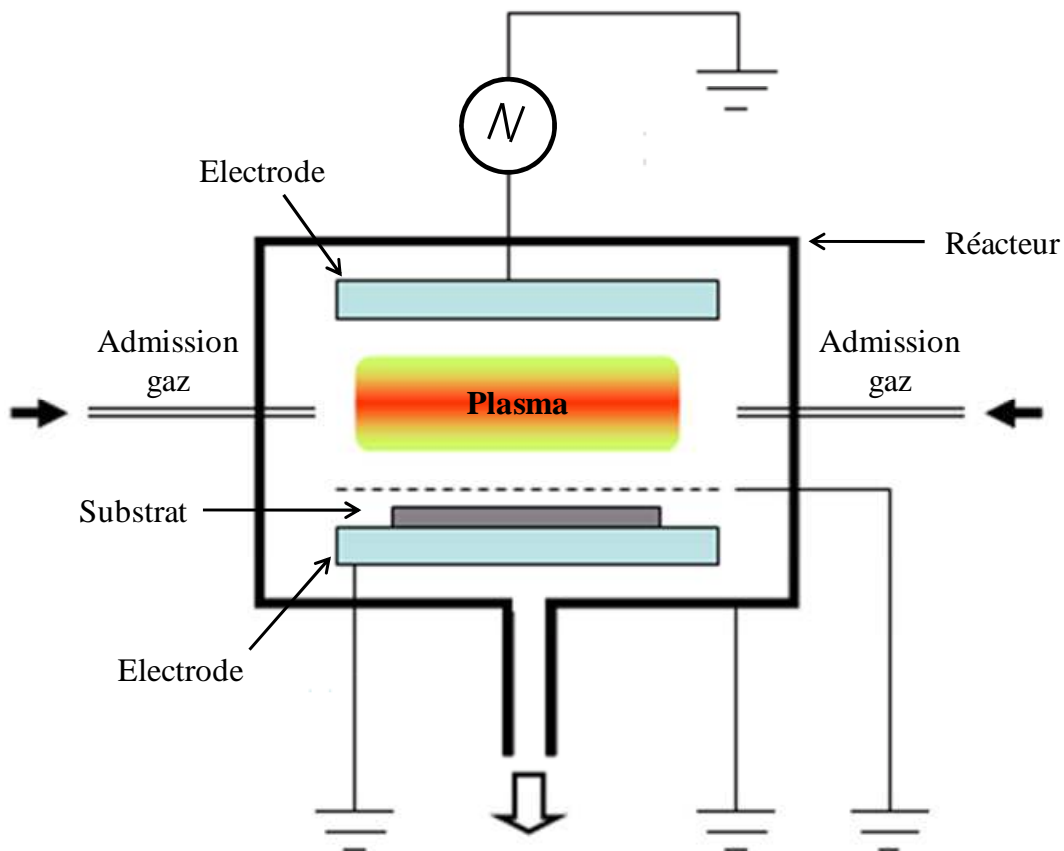


Figure G.1 Schéma du procédé PECVD

2. Comparaison des résultats expérimentaux et numériques

2.1. Dépôt dans des tranchées

Des couches de plusieurs dizaines de microns de SiO_2 ont été déposées sur un substrat présentant des tranchées [SUP10]. Le gaz précurseur utilisé pour ce dépôt est appelé Tetramethyldisiloxane (TMDSO). Les effets de l'appauvrissement de gaz générant l'apparition de gradients d'épaisseur entre les parois latérales et supérieures des tranchées sont nettement visibles sur les clichés en microscopie électronique G.2a,b,c,d.

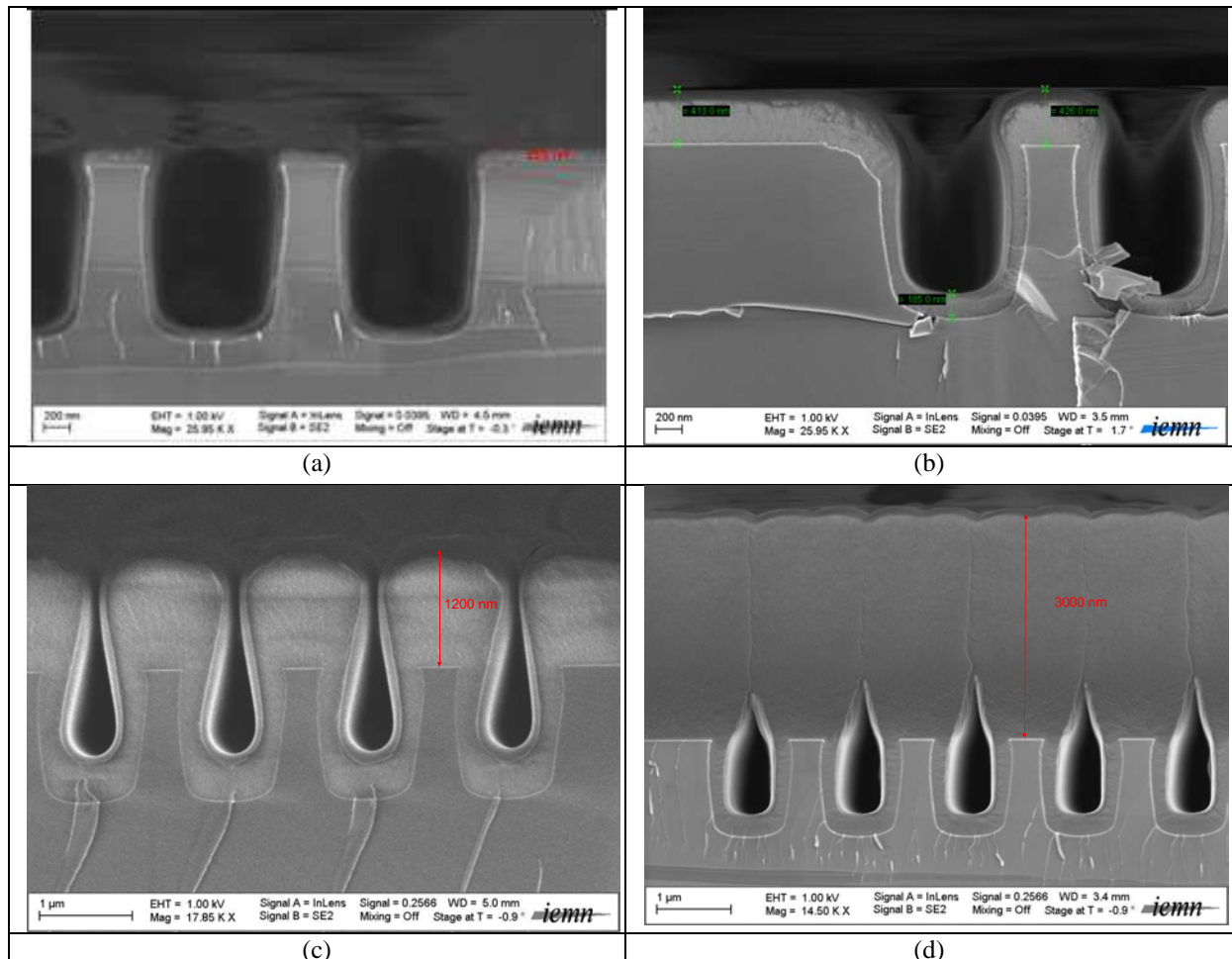


Figure G.2 Clichés en microscopie électronique à balayage de dépôts de silice sur un substrat de silicium. Les épaisseurs valent (a) 250, (b) 415, (c) 1250 et (d) 3000 nm.

Dans la perspective d'une traduction numérique, les conditions opératoires ont été déterminées équivalentes à un nombre de Knudsen de 5 et à une probabilité de collage de 26%. Un motif similaire a été reproduit numériquement en respectant le même rapport entre les grandeurs caractéristiques. Les calculs ont été menés dans la configuration source externe du code DMC : un seul réservoir contient une concentration maintenue constante de marcheurs et des conditions de périodicité sont appliquées aux faces restantes de l'image de taille 100x100x100 voxels. Par ailleurs, l'utilisation des cinétiques de second ordre a été activée pour ce calcul. La figure G.3 expose le résultat de simulation obtenu et dans lequel on peut observer un accord qualitatif entre les morphologies.

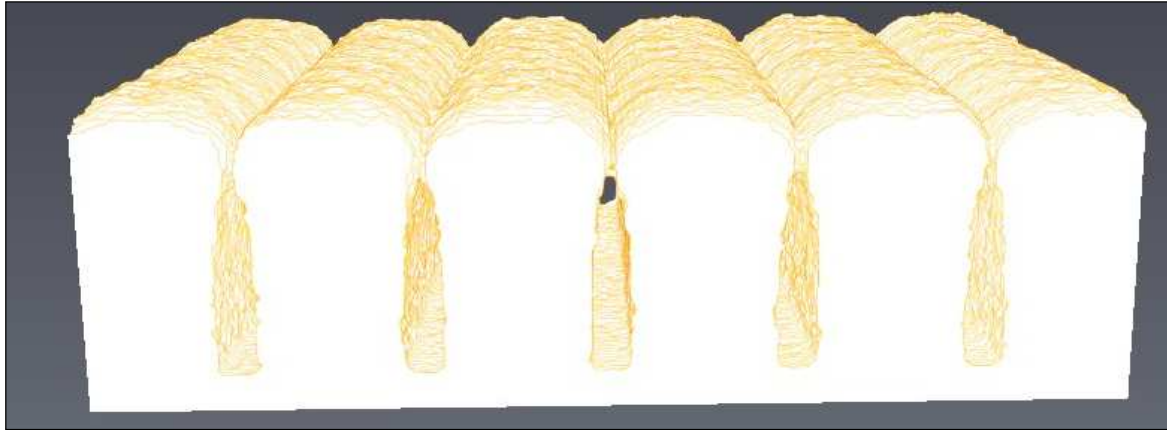


Figure G.3 Résultat de la simulation du dépôt dans des tranchées parallèles

2.2. Dépôt sur une marche

Un dépôt de même nature, obtenu à partir du même précurseur, sur un substrat présentant une marche de $1\mu\text{m}$ de hauteur a généré la morphologie visible en figure G.4a. Des rugosités prononcées sont distinctes ainsi qu'une surcroissance qui se forme pratiquement à la verticale du dénivellement observé dans le substrat. Les conditions opératoires étaient équivalentes à un nombre de Knudsen de 1.5 et une probabilité de collage de 26% [ESS10]. Les simulations, effectuées avec le code DMC en configuration source externe sur une image de taille $100 \times 100 \times 100$ voxels, ont donné des résultats encourageants mais encore éloignés de l'observation expérimentale. La figure G.4b, montrant l'évolution du dépôt sur la marche, met en évidence l'apparition et la conservation d'une proéminence mais qui demeure moins nette. L'écart constaté peut être imputable au fluage que subit le polymère sous l'effet de la température et qui n'est pas intégré ici. Ce phénomène peut intervenir durant le dépôt ou lors du refroidissement.

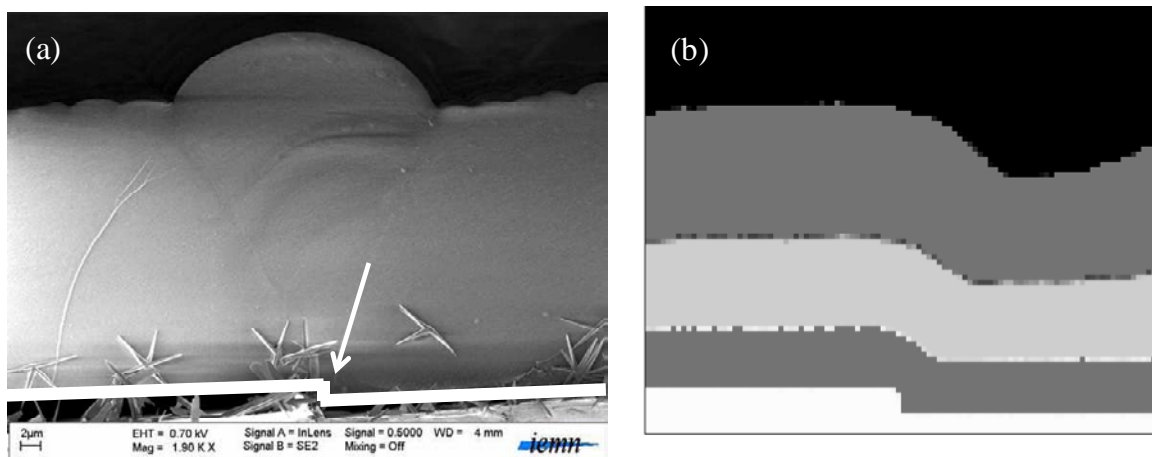


Figure G.4 (a) Dépôt de silice sur un substrat plan présentant une aspérité de type marche. (b) Evolution du dépôt simulé

Annexe H :

Application à la chaîne du matériau virtuel

Le modèle d'infiltration multi-échelle a été intégré à une suite numérique simulant chaque étape d'existence de la vie d'un composite à matrice céramique. Il est couplé à la suite GENTTOOLS, un ensemble d'outils résultant des travaux de Couegnat [COU08] :

- le générateur de textures GENTEX
- le mailleur GENMESH
- l'outil d'analyse morphologique et statistique GENCELL
- des outils d'évaluation multi-échelle de propriétés thermiques et mécaniques GENPROP

Une première étude de faisabilité, en considérant le calcul des propriétés élastiques d'un composite SiC/SiC sans matrice voie liquide a été effectuée et est exposée dans la suite de cette annexe.

1. Stratégie de modélisation

L'approche multi-échelle prônée est illustrée dans la figure H.1. Elle requiert d'abord une représentation bidimensionnelle à l'échelle microscopique de la préforme étudiée. Une zone de la tomographie haute résolution est considérée pour cette opération. Le taux de fibre et la covariance sont extraits et utilisés comme critères pour la génération d'images 2D virtuelles, toutes statistiquement identiques. Ces images sont extrudées dans la troisième direction, maillées (éléments tétraédriques) puis dilatées : des couches matricielles sont générées de manière concentrique autour des fibres. Des lois liant des propriétés mécaniques (module de Young, coefficients de Lamé) ou alors la conductivité thermique au taux de matrice local sont dès lors possible. Le dépôt matriciel est effectué de cette manière afin de disposer de lois d'évolution idéales qui sont utilisées pour le changement d'échelle et l'étude des propriétés macroscopiques. Le calcul des propriétés diffusives et géométriques est effectuée par DMC sur la tomographie haute résolution ou sur les images créées (mais seulement après la voxelisation du maillage).

Une texture virtuelle est générée avec les caractéristiques géométriques souhaitées par l'utilisateur :

- nombre de plis dans la préforme
- pas de tissage des fils
- ratio entre le nombre de fils de chaîne et le nombre de fils de trame
- porosité ou taux de fibre dans un fil.

Cette image est ensuite conformée aux exigences de code d'infiltration macroscopique LIRWa : un outil de conversion du maillage en image 3D est appliqué. La densification sur cette texture est simulée. En fin de calcul, la transformation inverse est opérée. Un outil convertisseur génère un maillage du composite où chaque élément renferme un taux de fibre,

matrice et porosité. Les lois de changement d'échelle sont dès lors exploitables et permettent la détermination des propriétés macroscopiques du composite.

A terme, cette démarche virtuelle doit également permettre d'anticiper la durée de vie des matériaux sous deux aspects : l'endommagement de la structure sous chargement [PIN10] et la tenue à l'oxydation de la matrice [DRE10].

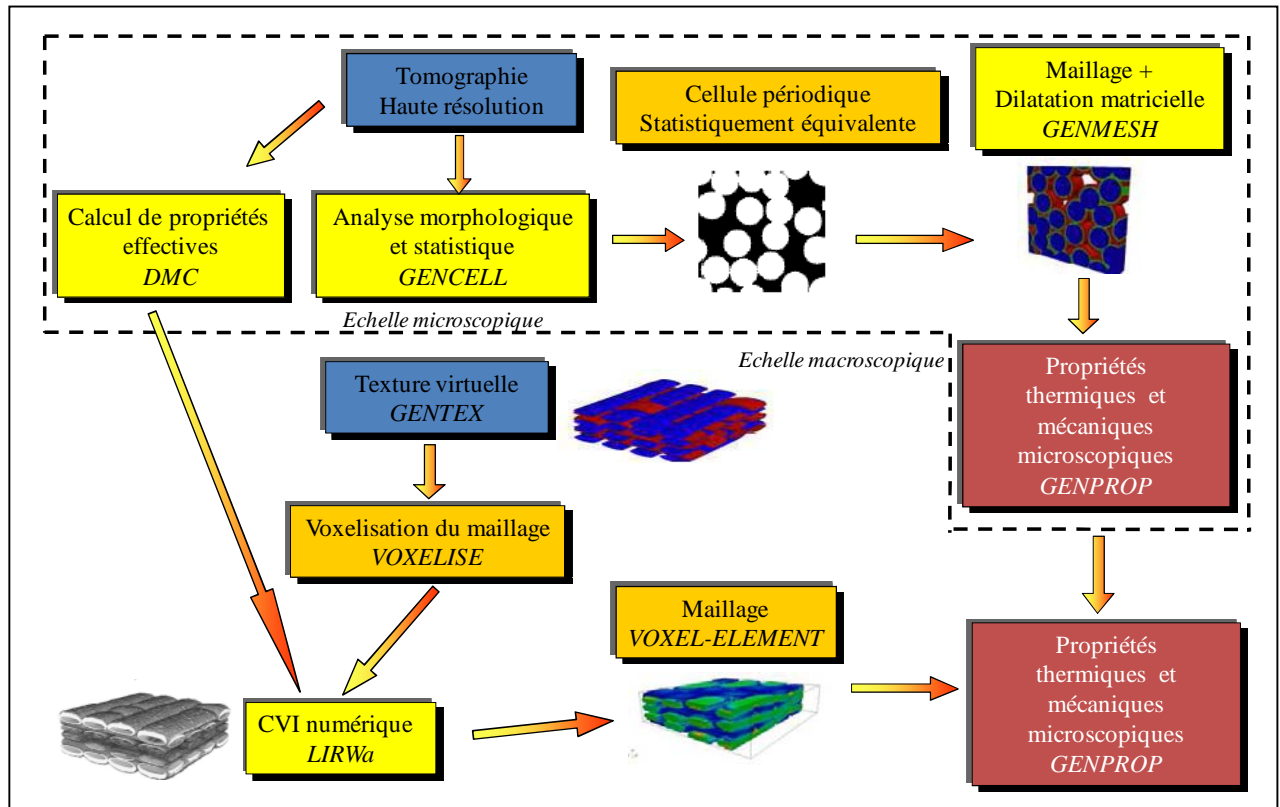


Figure H.1 Méthodologie de modélisation du matériau virtuel

2. Application à un SiC/SiC virtuel

Des représentations tomographiques d'arrangements de fibres de SiC ont été acquise à l'ESRF selon le protocole présenté dans le chapitre III. Cette section présente les résultats des calculs aux deux échelles d'intérêt.

2.1. Echelle microscopique

2.1.1. Génération d'images microscopiques statistiquement équivalentes

Les modélisations basées sur un arrangement idéal ne sont pas capables de prendre en compte la variabilité de la distance inter fibres. Pour pousser le réalisme, il convient de caractériser ce désordre et ainsi estimer la taille minimale d'un volume élémentaire représentatif (VER). La notion de covariance est alors introduite : probabilité que deux points matériels x et $x+h$ séparés d'une distance h appartiennent à la même phase φ [JEU01] :

$$Cov(x, x+h) = P\{x \in \varphi, x+h \in \varphi\} \quad (H.1)$$

Dans une image binarisée, telle que celle illustrée figure H.2, la covariance peut être estimée à partir de la transformée de Fourier de l'image [TOR02]. En pratique, elle se calcule comme la norme de la transformée de Fourier (ou spectre de puissance) de l'image considérée.

L'étude de la covariance d'une microstructure permet donc de caractériser simultanément la fraction volumique moyenne de la phase considérée, son arrangement morphologique, les distances caractéristiques de la microstructure (distance moyenne entre les fibres, distance entre amas locaux de fibres). Elle permet également de définir une taille de VER géométrique à considérer pour être statistiquement représentatif. En effet, la covariance pour $h = 0$ est également à la fraction volumique de la phase φ . La covariance d'un ensemble stationnaire atteint un palier égal au carré de cette fraction volumique. Le VER est atteint si et seulement si la covariance $C(h)$ devient asymptotique pour une distance finie.

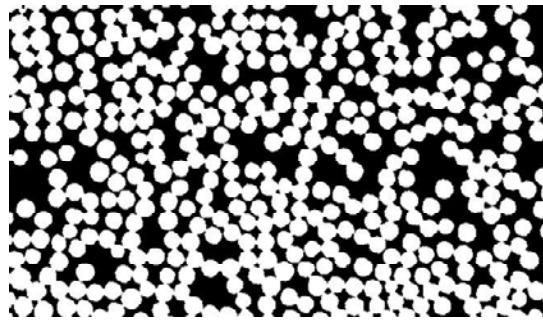


Figure H.2 Image seillée utilisée pour le calcul de covariance

Le calcul de covariance dans les deux directions (la troisième, dans le sens des fibres est inutile) a été appliqué, via une routine programmée sous MATLAB, sur une section d'une image tomographique seillée de fibres de SiC. Les résultats obtenus, illustrés figure H.3 indiquent que la fraction volumique de fibres vaut 54% et que le VER géométrique est composé d'approximativement X fibres.

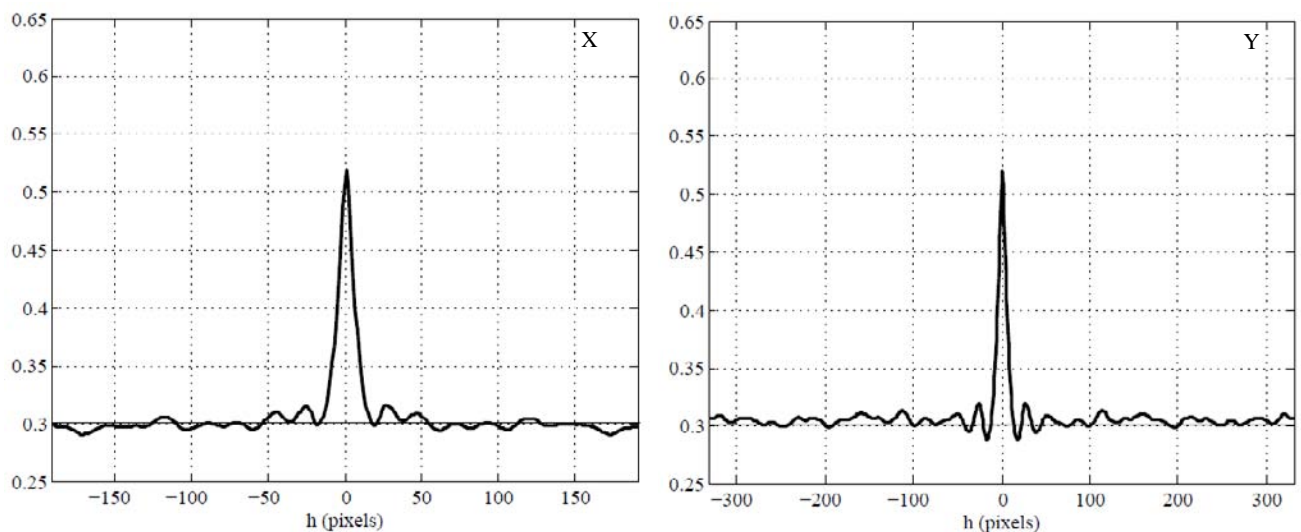


Figure H.3 Covariance de la microstructure dans les directions x et y

Des cellules élémentaires sont reproduites, au moyen de l’outil GENCELL, à partir de ces informations et en considérant que la topologie de la microstructure complète est dictée par la position des fibres. L’approche est un problème d’optimisation de la position de N fibres qui minimiserait l’erreur entre la covariance de la cellule de référence et celle générée [ZEM01]. La figure H.4 est un exemple de résultats obtenus par cette méthode. Au total, 15 cellules équivalentes ont été reproduites pour cette étude.

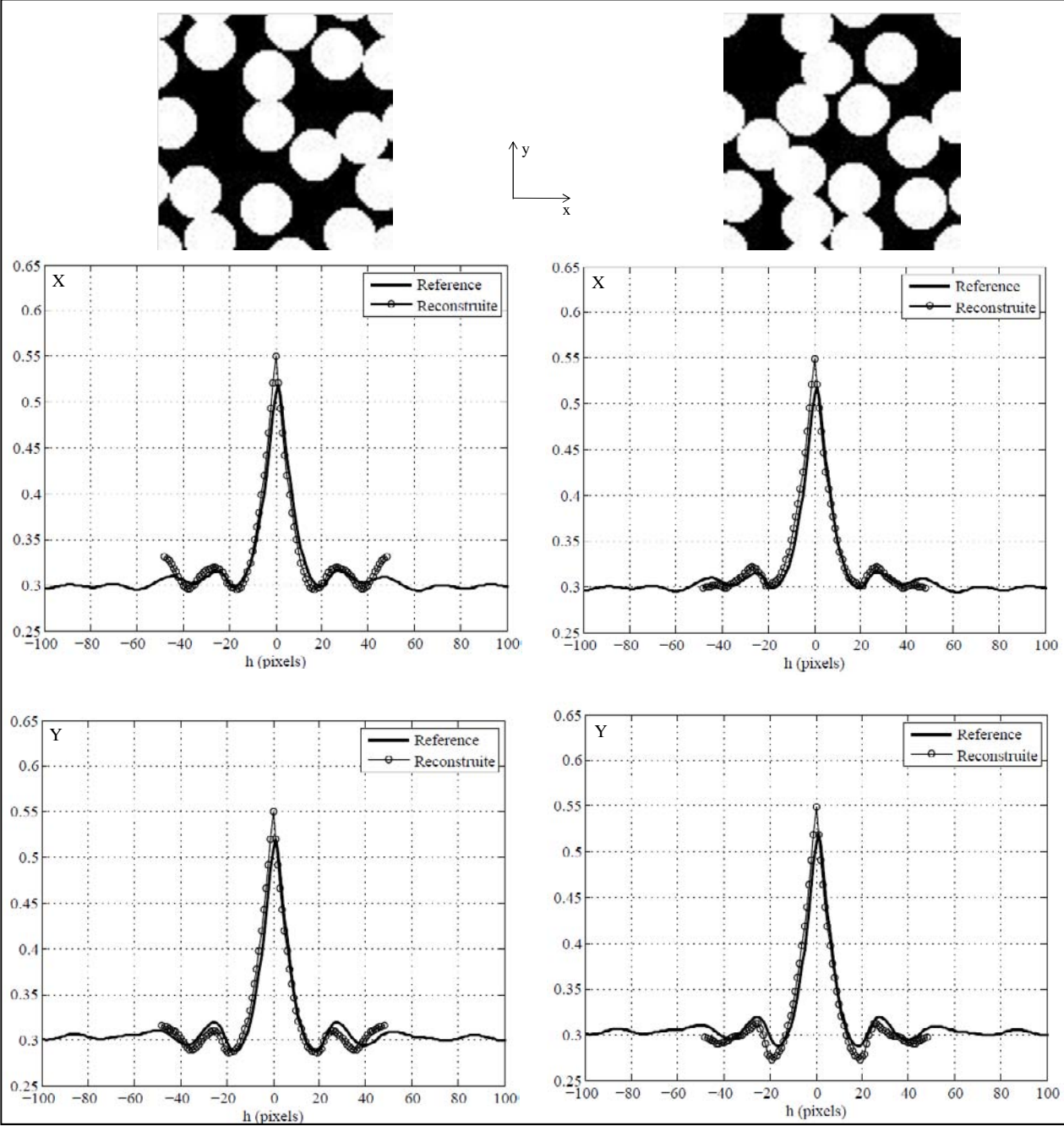


Figure H.4 Exemple de cellules obtenues par optimisation de la covariance

2.1.2. Calcul des propriétés mécaniques microscopiques

Des maillages éléments finis, contenant fibres et matrice, sont créés à partir de ce modèle géométrique à l'aide d'un mailleur bidimensionnel développé par l'INRIA [BOR95]. Ils se distinguent par des épaisseurs matricielles variables et considérées comme concentriques autour des fibres (dilatation). Ce maillage est ensuite extrudé dans la troisième dimension. Pour chaque cellule élémentaire, six configurations, dont certaines sont présentées dans la figure H.5, ont été étudiées.

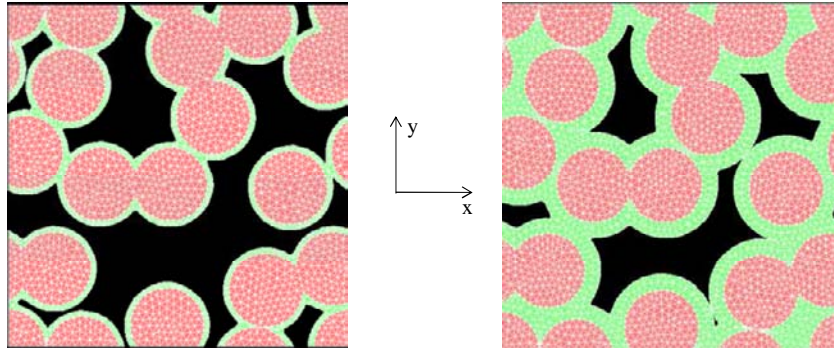


Figure H.5 Exemple de morphologie après des dépôts matriciels par dilatation avec GENMESH

Les propriétés des cellules élémentaires sont maintenant calculées par homogénéisation périodique et par le solveur éléments finis GENPROP. Les propriétés des constituants considérés dans ce calcul sont données dans le Tableau H.1 ci-dessous.

Propriétés élastiques	Fibres	Matrice
Module de Young longitudinal (GPa)	375	400
Coefficient de Poisson	0.15	0.2

Tableau H.1 Propriétés mécaniques des constituants du composite SiC/SiC

Les coefficients du tenseur de rigidité sont obtenus pour toutes les cellules représentatives et pour chaque épaisseur matricielle déposée. Le tenseur obtenu pour chaque calcul est symétrique d'ordre 6. Il est ensuite possible d'identifier leur loi d'évolution en fonction du taux de matrice V_m . Les résultats obtenus sont :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \text{ avec } \begin{cases} C_{11} = 447.8V_m + 210.4 \\ C_{12} = 118.9V_m + 31.72 \\ C_{13} = 120.1V_m + 31.11 \\ C_{22} = 470.9V_m + 193.7 \\ C_{23} = 124V_m + 28.02 \\ C_{33} = 476.9V_m + 190.6 \\ C_{44} = 176.6V_m + 83 \\ C_{55} = 181.5V_m + 80.33 \\ C_{66} = 177.4V_m + 82.74 \end{cases} \quad (\text{H.2})$$

Dans tous les cas, les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 99%. La comparaison entre les différents coefficients permet de qualifier les propriétés élastiques obtenues. Du fait des faibles écarts entre les expressions, les égalités suivantes sont admises :

$$\begin{cases} C_{12} = C_{13} \\ C_{22} = C_{33} \\ C_{55} = C_{66} \end{cases} \quad (\text{H.3})$$

Elles représentent les caractéristiques d'un matériau isotrope transverse [GOR10]. Ce constat paraît logique car le composite étudié présente une direction privilégiée et possède un caractère isotrope dans les directions restantes.

2.1.3. Calcul des propriétés diffusives et géométriques

Les calculs ont été réalisés dans des subdivisions de 100 voxels de côté, par l'outil DMC, suivant la méthode prônée dans le chapitre V. Le résultat de l'évaluation des tortuosités parallèles et transverses dans les deux régimes de diffusion, sur des subdivisions de l'image tomographique, est présenté figure H.6. Le régime de diffusion binaire est reproduit par un nombre de Knudsen $Kn = 0.02$ et le régime raréfié par un nombre de Knudsen infini.

Leur loi d'évolution en fonction de la porosité a été approchée par :

$$\begin{cases} \eta_{//}^{Bin} = 0.48(\varepsilon^{-0.07} + \varepsilon^{-0.16}) \\ \eta_{\perp}^{Bin} = 0.51\varepsilon^{-0.39} + 0.57\varepsilon^{-0.26} \end{cases} \quad \begin{cases} \eta_{//}^{Knu} = 0.064\varepsilon^{-2.23} \\ \eta_{\perp}^{Knu} = 0.77\varepsilon^{-4.19} \end{cases} \quad (\text{H.4})$$

La préforme étant un arrangement de fibres, l'évolution de la surface volumique σ_v est directement fonction de la porosité ε et du rayon des fibres r en respect de la relation :

$$\sigma_v = \frac{2(1 - \varepsilon)}{r} \quad (\text{H.5})$$

Ces lois d'évolution ont été intégrées dans le code LIRWa pour la simulation de l'infiltration sur une image 3D issue du générateur de texture virtuelle GENTEX.

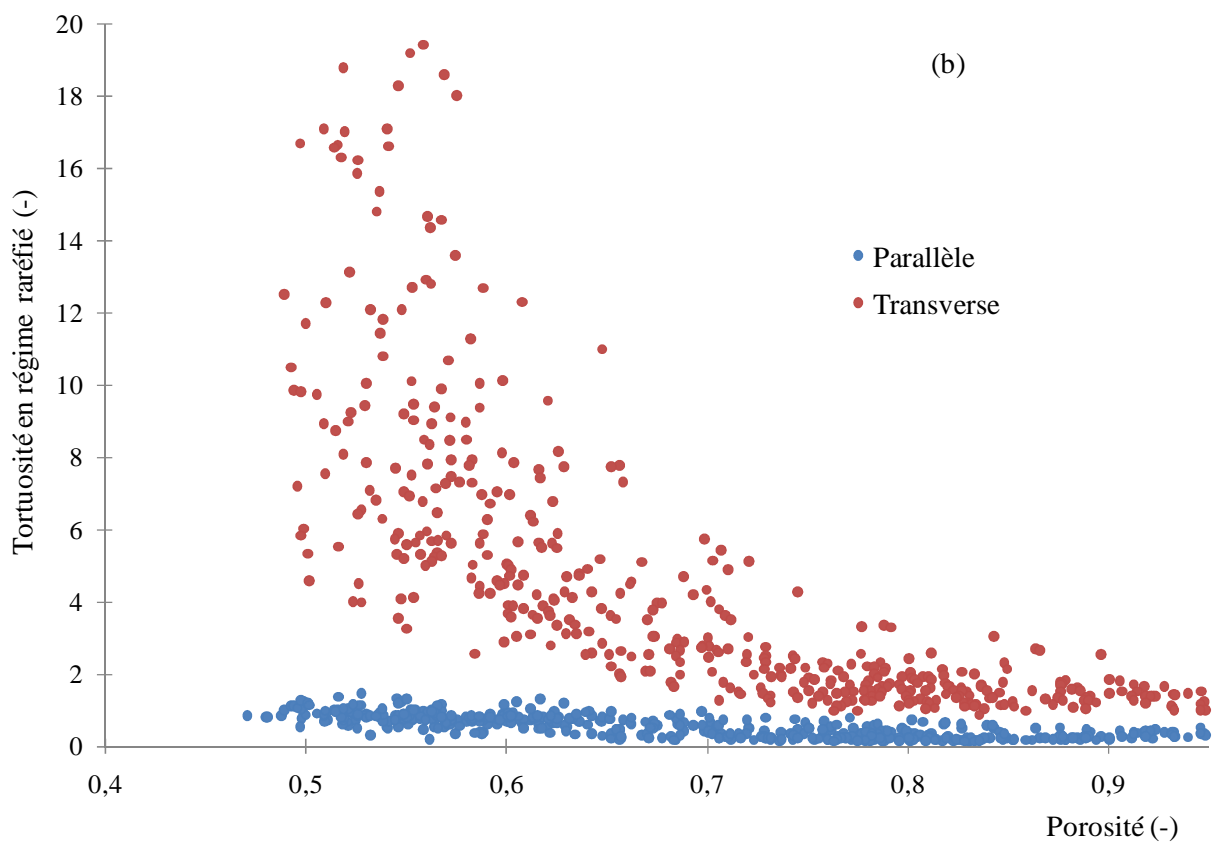
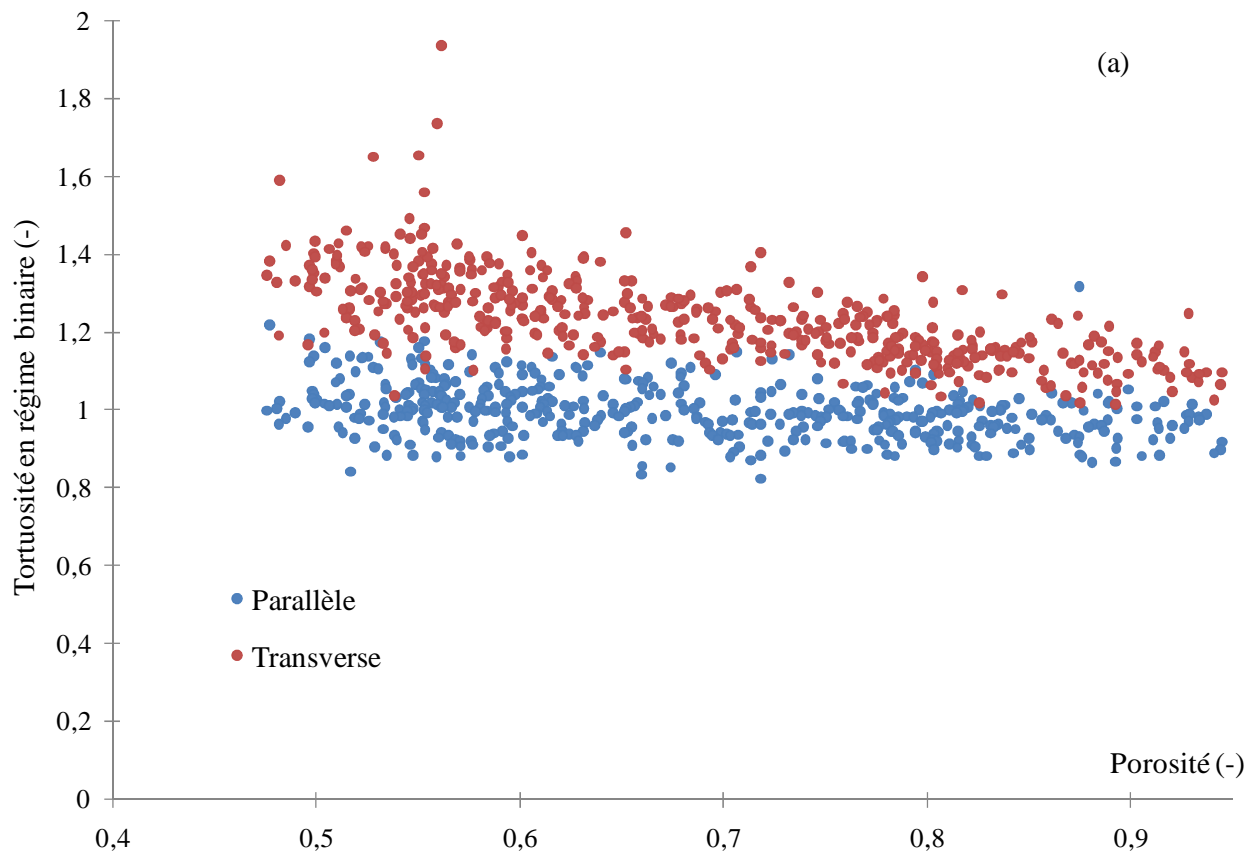


Figure H.6 Evolution de la tortuosité parallèle et transverse. (a) Régime Binaire. (b) Régime raréfié.

2.2. Echelle macroscopique

2.2.1. Génération de la texture

L'outil GENTEX permet de créer des renforts tissés de synthèse. L'algorithme employé est une évolution de travaux antérieurs [LOM00, VER05, LOM06] permettant de définir la séquence de tissage. Différents motifs sont possibles, comme le démontre la figure H.7.

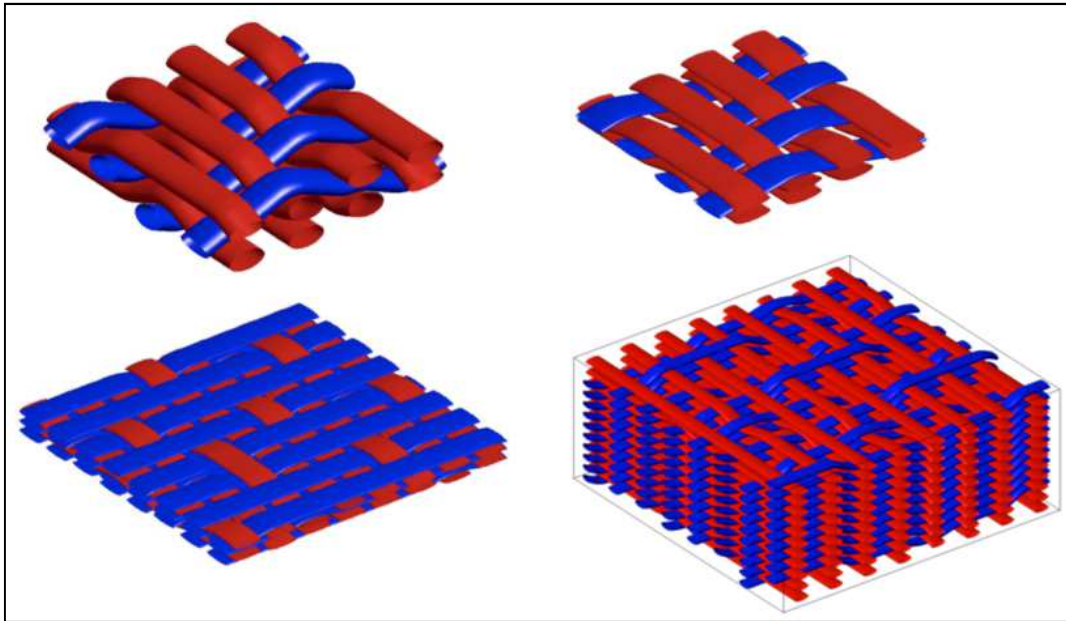


Figure H.7 Exemple de textures tissées par GENTEX [COU08]

Le maillage hexaédrique généré est converti en image voxelisée par l'outil VOXELISE : les propriétés du centroïde de chaque élément sont affectées à un voxel [COU11]. Cette opération sur tous les éléments donnera une image complète.

2.2.2. Infiltration et calcul des propriétés mécaniques macroscopiques

Un exemple d'infiltration résultat de l'infiltration numérique est présenté figure H.8a. Le calcul des propriétés macroscopiques est accompli à partir d'un calcul par éléments finis. Il convient donc de reconvertir l'image voxelisée en un maillage qui intègre le caractère non idéal du dépôt matriciel. L'outil développé s'appuie sur une méthode Voxel Element : chaque voxel est considérée comme un élément fini [KIM03]. Les fractions volumiques de chaque constituant sont ensuite calculées pour chaque voxel, grâce aux niveaux de gris de l'image. Les lois de changement d'échelle peuvent alors être appliquées pour obtenir les propriétés élastiques pour chaque point de l'image infiltrée.

La simulation d'une traction a été effectuée. Pour ce composite partiellement densifié (porosité de 30%), la valeur finale du module de Young obtenue est de 140 GPa, résultat cohérent pour un SiC/SiC. La cartographie des contraintes est présentée dans la figure H.8b.

Son étude montre que les zones de plus fortes contraintes sont autour d'un macropore, confirmant les observations expérimentales et les études théoriques.

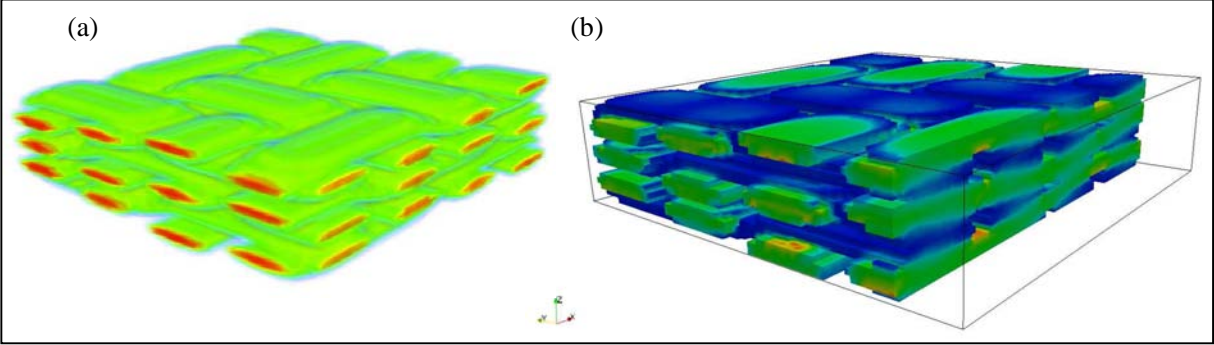


Figure H.8 (a) Evolution du dépôt matriciel (préforme en rouge, dépôt en vert). (b) Cartographie du champ de contrainte sous sollicitation en traction dans la direction x

Résumé

Les composites à matrice céramique ou carbone sont des matériaux de structure pour des applications à haute température. Ils sont constitués d'un renfort fibreux enrobé d'une matrice. Cette dernière est obtenue par infiltration chimique en phase vapeur. Une préforme, fibreuse avec ou sans une première matrice, est placée dans un four dans lequel sont injectés des gaz dit précurseurs. Leur réaction hétérogène avec la préforme est à l'origine de la formation matricielle. Cette thèse a été motivée par la nécessité d'optimiser via une modélisation numérique ce procédé long et coûteux.

Deux programmes ont dès lors été développés puis validés. Chacun est dédié à une échelle spécifique du matériau : microscopique (fibre) et macroscopique (composite). Ils s'appuient tout deux sur des algorithmes de marche aléatoire et requièrent des représentations tridimensionnelles de la préforme. Dans cette optique, des images tomographiques de préformes de composites C/C et SiC/SiC ont été acquises aux deux échelles souhaitées. Le code propre à l'échelle de la fibre a été utilisé pour déterminer les propriétés géométriques, diffusives et réactives dans plusieurs zones de l'image afférente. Des corrélations entre ces propriétés ont été mises en place puis intégrées dans le code afférent à l'échelle du matériau pour infiltration numérique.

Dans le cas des composites C/C, cet outil multi-échelle a été couplé à un modèle chimique permettant d'anticiper, en fonction des conditions opératoires, l'épaisseur ainsi que la microtexture de la matrice déposée. Des prévisions de densification ont également été employées pour qualifier et comparer l'infiltrabilité de plusieurs composites SiC/SiC.

Mots Clés : Céramiques Si-C, infiltration chimique en phase vapeur, modélisation numérique, marche aléatoire, tomographie

Summary

Ceramic matrix composites and carbon fiber reinforced carbon composites are dedicated to high temperature applications. They consist of a stacked fibrous arrangement, woven or not, coated by matrix. Chemical Vapor Infiltration (CVI) is a popular processing route, where a preform (fibers with or without a first matrix) is placed inside a furnace. Precursor gases are then injected, enter the preform and generate matrix formation by heterogeneous chemical reaction. Experimental optimization of CVI is long and costly, triggering the need for a numerical model. The creation of such a tool has been the objective set for this thesis.

Two programs were first developed and validated. Each is linked to a specific material scale: microscopic (fiber scale) and macroscopic (composite scale). Both are based on a random walk algorithm and require three-dimensional representations of the preform. X-ray tomography scans of C/C and SiC/SiC composite preforms were performed at the desired scales. The fiber scale program was used for computation of geometrical, diffusive and reactive properties in several regions of the relevant image. Correlations between these properties are created and inserted into the composite scale program for numerical infiltration.

In the case of C/C composites, this multi-scale tool was coupled to a chemical model for anticipation, under various operating conditions, of matrix thickness and microtexture. Densification previsions on different SiC/SiC composites enabled their direct measure and comparison of their infiltrability.

Keywords: Si-C ceramics, chemical vapor infiltration, numerical modeling, random walks, X-ray tomography