



**HAL**  
open science

**Simulation numérique de la montée capillaire en espace  
confiné, en vue de l'application à des procédés  
d'élaboration de matériaux composites par imprégnation  
non-réactive ou réactive**

Audrey Pons

► **To cite this version:**

Audrey Pons. Simulation numérique de la montée capillaire en espace confiné, en vue de l'application à des procédés d'élaboration de matériaux composites par imprégnation non-réactive ou réactive. Mécanique [physics]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0701 . tel-01661546v2

**HAL Id: tel-01661546**

**<https://theses.hal.science/tel-01661546v2>**

Submitted on 13 Dec 2017

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ : MÉCANIQUE

par **Audrey PONS**

**Simulation numérique de la montée capillaire en  
espace confiné, en vue de l'application à des procédés  
d'élaboration de matériaux composites par  
imprégnation non-réactive ou réactive**

Directeur de thèse : M. ARQUIS Eric  
Co-encadrants de thèse : M. LE BOT Cédric  
M. VALAT Marc

préparée au Laboratoire I2M  
en collaboration avec SAFRAN Ceramics

soutenue le 19 octobre 2017

**Jury :**

Mme	AHMADI Azita	-	Professeur des Universités	-	Arts et Métiers ParisTech	<i>Présidente</i>
M.	BRÉARD Joël	-	Professeur des Universités	-	Université du Havre	<i>Rapporteur</i>
M.	DRAPIER Sylvain	-	Professeur des Universités	-	Ecole des Mines de Saint-Étienne	<i>Rapporteur</i>
M.	DESCAMPS Cédric	-	Expert SAFRAN Ceramics	-	SAFRAN Ceramics, Le Haillan	<i>Examineur</i>
M.	LEGENDRE Dominique	-	Professeur des Universités	-	INP Toulouse	<i>Examineur</i>
M.	ARQUIS Éric	-	Professeur des Universités	-	Bordeaux INP	<i>Examineur</i>
M.	LE BOT Cédric	-	Maître de Conférences, HDR	-	Bordeaux INP	<i>Invité</i>
M.	VALAT Marc	-	Maître de Conférences	-	Université de Bordeaux	<i>Invité</i>



*À mon compagnon.*

*À mes parents, à ma sœur.*

*À la mémoire de ma grand-mère,  
partie quelques semaines plus tôt.*



# Résumé

L'industrie aéronautique a exprimé un besoin en matériaux pour des zones fortement chargées thermiquement et mécaniquement. L'objectif est d'optimiser grâce à ces matériaux, notamment en termes de poids et de rendement, le cœur des turboréacteurs. Un procédé par voie liquide appelé «Reactive Melt Infiltration» est industriellement envisagé pour fabriquer ces matériaux. La densification est tributaire de la compétition entre la montée capillaire et la réaction chimique entre le silicium liquide et la poudre préalablement introduite. Cette concurrence peut conduire à des phénomènes de «choking off» qui doivent être évités. Dans ce travail, l'approche numérique est à la fois macroscopique et microscopique. Des validations numériques, des applications dans le cadre de géométries modèles et des analyses physiques sont présentées pour les deux échelles. Les simulations d'imbibition réactive à l'échelle de la pièce sont effectués avec un outil développé au sein de SAFRAN alors que les simulations de montées capillaires dans des géométries modèles à l'échelle du pore sont réalisées avec le code de calcul Thétis (développé à l'I2M, Bordeaux). Une méthodologie expérimentale pour le suivi et l'analyse de l'imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire constitué de matériaux modèles est également présentée.

Mots clefs : Composites à matrice céramique (CMC), Capillarité, Simulation, Imprégnation, Milieu poreux



# Abstract

The development of ceramic matrix composites (CMCs) to replace certain metal components in internal hot parts of aircraft engines is an active research field for the aeronautical industry. These advanced components may be manufactured with a fluid processing called Reactive Melt Infiltration (RMI). The densification step is the capillary rise of a molten metal such as silicon within a woven preform. The molten metal can react with the previously introduced ceramic powder and lead to a refractory matrix. The competition between capillary rise and the reaction between molten silicon and introduced carbon powder has to be managed. The ambition is to prevent choking off effects and closed pores created by preferential paths. Simulations of two-phase flows at macroscopic scale are undertaken with a homemade code developed in SAFRAN whereas simulations of two-phase flows at microscopic scale were undertaken with CFD code Thétis (developed at I2M, Bordeaux). An experimental methodology for analysis of reactive or not reactive capillary impregnation in granular media is described.

Key words : Ceramic Matrix Composites (CMC), Capillarity, Simulation, Impregnation, Porous medium





# Table des matières

Résumés	i
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xi
Introduction	1
<b>1 Les nouvelles voies de développement de matériaux composites à matrice céramique</b>	<b>5</b>
1.1 Les Composites à Matrice Céramique (CMC)	6
1.1.1 Intérêt porté aux matériaux composites à matrice céramique	6
1.1.2 Structure	6
1.1.3 Procédés de fabrication de matrice	10
1.2 Mouillage, capillarité et ascension capillaire	13
1.2.1 Notions essentielles	14
1.2.2 Mouillage	16
1.2.3 Dynamique d'une ascension capillaire	20
1.3 Écoulements au sein de milieux poreux	23
1.3.1 Généralités	23
1.3.2 Écoulements en milieux poreux saturés : loi de Darcy	25
1.3.3 Écoulements en milieux poreux insaturés	26
1.4 Procédé RMI : propriétés et réactivité du silicium liquide	32
1.4.1 Propriétés du silicium liquide et mouillage	32
1.4.2 Réactivité silicium / carbone	33
1.4.3 Imprégnation capillaire réactive de substrats poreux carbonés	35
1.5 Problématique	37
<b>2 Simulations d'imprégnations capillaires réactives de milieux poreux</b>	<b>39</b>
2.1 Modèle originel d'Einset	40
2.1.1 Équations constitutives du modèle	40
2.1.2 Infiltration d'une plaque rectangulaire	45
2.2 Intégration d'un contrôle cinétique de la réaction	48
2.2.1 Nouvelle écriture de la vitesse de réaction molaire	48
2.2.2 Infiltration d'une plaque rectangulaire	49
2.3 Différents scénarios envisageables	50
2.3.1 $t_{\text{cap}} \ll t_{\text{reac}}$	51
2.3.2 $t_{\text{cap}} \approx t_{\text{reac}}$	51

<b>3 Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles</b>	<b>53</b>
3.1 Équations constitutives et méthodes numériques . . . . .	54
3.1.1 Description de l'écoulement et modèle à un fluide . . . . .	54
3.1.2 Résolution numérique . . . . .	56
3.2 Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes . . . . .	60
3.2.1 Cinétique d'ascension capillaire . . . . .	60
3.2.2 Conditions aux limites et conditions initiales . . . . .	61
3.2.3 Analyse des résultats . . . . .	63
3.3 Analyse d'une montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal . . . . .	69
3.3.1 Modèle analytique instationnaire . . . . .	69
3.3.2 Amélioration de la méthode numérique . . . . .	73
3.3.3 Analyse d'un cas particulier : détermination d'un diamètre apparent . . . . .	76
3.4 Application : montées capillaires au sein de réseaux 2D modèles . . . . .	81
3.4.1 Simulation d'une ascension capillaire dans un réseau de pores modèle . . . . .	81
3.5 Introduction d'une modification structurale du pore au cours de l'écoulement . . . . .	83
3.5.1 Approche à l'échelle du pore . . . . .	83
3.5.2 Modèle d'infiltration dans un canal de section variable par morceaux au cours du temps . . . . .	84
3.5.3 Extension à un modèle de croissance basé sur la diffusion . . . . .	87
<b>4 Étude expérimentale de l'imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire</b>	<b>91</b>
4.1 Moyens et méthodes . . . . .	92
4.1.1 Caractérisation des poudres . . . . .	92
4.1.2 Protocole n°1 : évaluation de la perméabilité d'un milieu granulaire . . . . .	93
4.1.3 Procédure expérimentale n°2 : suivi d'une imprégnation capillaire d'un milieu granulaire . . . . .	97
4.2 Sélection et caractérisation des poudres . . . . .	99
4.2.1 Masse volumique apparente : pycnomètre à hélium . . . . .	100
4.2.2 Analyse granulométrique par diffraction laser (effectuées à l'IFTS <sup>1</sup> ) . . . . .	100
4.2.3 Observations au microscope optique . . . . .	102
4.3 Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif . . . . .	105
4.3.1 Milieu granulaire constitué de microbilles de verre . . . . .	106
4.3.2 Milieu granulaire constitué de microbilles de verre et de particules de cuivre . . . . .	108
4.4 Suivi d'imprégnations capillaires de milieux granulaires . . . . .	113
4.4.1 Milieux granulaires constitués de microbilles de verre . . . . .	113
4.4.2 Milieux granulaires constitués de microbilles de verre et de particules de cuivre . . . . .	118
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>123</b>
<b>A Mise en place des réseaux modèles dans Thétis</b>	<b>127</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>129</b>

1. Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives

# Table des figures

1	Exemples de pièces fabriquées à partir de matériaux composites à matrice céramique . . . . .	1
1.1	(a) Vue simplifiée du moteur LEAP, (b) Représentation schématique d'une aube de turbine (d'après [20]) . . . . .	6
1.2	Quelques armures utilisées pour les CMCs (d'après [54]) . . . . .	8
1.3	Schéma de la structure de l'ensemble élémentaire fibre/interphase/matrice . . . . .	9
1.4	Interphase : «fusible» mécanique . . . . .	9
1.5	Architecture d'un matériau CMC . . . . .	10
1.6	Procédés d'imprégnation par le silicium liquide de General Electric [75] . . . . .	11
1.7	Macro-gamme du procédé . . . . .	12
1.8	Schéma de principe de l'étape APS ou STM . . . . .	12
1.9	Schéma d'une coupe de préforme après l'étape APS . . . . .	13
1.10	Illustration du mouillage et de la capillarité dans la vie quotidienne . . . . .	14
1.11	Interactions entre les particules . . . . .	14
1.12	Surface élémentaire dS courbée . . . . .	15
1.13	Gouttes d'eau de volumes croissants : régime de capillarité et régime de gravité (d'après [51]) . . . . .	16
1.14	Illustration du mouillage . . . . .	16
1.15	Angle de contact statique . . . . .	17
1.16	Représentation schématique de l'effet de rugosité sur l'angle de contact apparent (d'après [116]) . . . . .	17
1.17	Angle d'avancée (gonflement de la goutte) et angle de reculée (aspiration de la goutte) (d'après [51]) . . . . .	18
1.18	Évolution de l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire [9] . . . . .	19
1.19	Comparaison des lois d'évolution de l'angle de contact d'avancée en fonction du nombre capillaire pour $\theta_s = 0^\circ$ et $\ln\left(\frac{L}{l}\right) = 10$ . . . . .	20
1.20	Captures du ménisque de dodécane en cours d'ascension capillaire (a) et à l'équilibre (b) (d'après [117]) . . . . .	22
1.21	Évolution de l'angle de contact apparent en fonction du nombre capillaire pour l'octane ( $\Delta$ ) et le dodécane (+) [117] . . . . .	23
1.22	Évolution de la porosité en fonction du volume de prise de moyenne : définition du VER . . . . .	24
1.23	Pore « tortueux » . . . . .	25
1.24	Courbes expérimentales de pression capillaire sur un grès de Berea [3] . . . . .	27
1.25	Courbe de pression capillaire, équation (1.40) [25] . . . . .	28
1.26	Modèle de Dullien : pores de section variable [34] . . . . .	29
1.27	Schéma illustrant les deux types de mouillages réactifs [62] . . . . .	34
1.28	Diagramme de phase Si-C (d'après [93]) . . . . .	34
1.29	Schémas des mécanismes réactionnels entre le silicium liquide et le carbone . . . . .	35

## Table des figures

1.30 Microscopie à balayage mettant en évidence les trois phases étudiées [78] . . . . .	36
1.31 Méthodologie développée . . . . .	37
2.1 Volume de contrôle du milieu poreux . . . . .	40
2.2 Cinétiques d'imprégnations expérimentales [37, 38] et simulées pour l'acétone et le cyclohexane, $d_1 = 12,7\mu\text{m}$ , $d_2 = 54\mu\text{m}$ . . . . .	43
2.3 Schéma du dispositif utilisé par Einset dans ses travaux [38] . . . . .	44
2.4 Signaux captés par trois thermocouples à 0,2 ; 1,2 et 2,85 cm de la surface d'injection, lors d'une imprégnation capillaire de silicium fondu dans une préforme poreuse carbonée [37] . . . . .	44
2.5 Températures prédites par Einset [38] à 0,2 cm, 1,2 cm et 2,85 cm de la surface d'apport en silicium liquide . . . . .	45
2.6 Volume de contrôle du milieu poreux . . . . .	45
2.7 Évolution de la hauteur du front de silicium en fonction du temps pour différents $\delta_0$ . . . . .	46
2.8 Visualisations des champs de saturation, de porosité et de température . . . . .	46
2.9 Imprégnation de silicium liquide au sein d'un système composé d'un drain et d'une plaque . . . . .	47
2.10 Évolution de la hauteur du front de silicium en fonction du temps . . . . .	49
2.11 Allure des champs de porosité, saturation et de température en cours d'imprégnation pour $k_{rc} = 5 \times 10^{-10} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ à $t = 300 \text{s}$ . . . . .	50
3.1 Grille «Mark And Cell» . . . . .	57
3.2 Domaine de calcul et conditions aux limites . . . . .	62
3.3 Forme du ménisque au cours de l'ascension capillaire d'un fluide parfaitement mouillant . . . . .	62
3.4 Visualisation du champ de vitesse et de la norme du terme de Brackbill à $t = 2,5 \times 10^{-6} \text{s}$ . . . . .	63
3.5 Évolution de la hauteur infiltrée au cours du temps pour différents maillages . . . . .	63
3.6 Évolution de la vitesse d'ascension capillaire $v$ en fonction de la distance d'infiltration $h$ . . . . .	64
3.7 Profils de pression le long de l'axe du canal en cours d'ascension . . . . .	65
3.8 Évolution de l'écart relatif entre la solution numérique et celle de Washburn à iso $\gamma \cos \theta_s$ . . . . .	66
3.9 Évolution de l'écart relatif entre la solution numérique et celle de Washburn pour différents angles de contact statiques . . . . .	66
3.10 Évolution de $\theta$ déterminé à partir de la loi de Laplace pour les différents maillages . . . . .	67
3.11 Courbes $\theta = f(\text{Ca})$ pour les différents maillages en échelle logarithmique . . . . .	68
3.12 Géométrie canal sinusoïdal . . . . .	69
3.13 Description géométrique d'un ménisque sur une paroi inclinée . . . . .	71
3.14 Configuration à courbure d'interface nulle . . . . .	71
3.15 Comparaison entre la formule de Patro et $\cos(\theta + \phi)$ . . . . .	72
3.16 Visualisation des recirculations au dessus du front . . . . .	73
3.17 Visualisation des recirculations au dessus du front à la 1 <sup>ère</sup> itération . . . . .	74
3.18 Champ de vitesse pour une simulation d'un écoulement monophasique . . . . .	74
3.19 Norme du vecteur $\mathbf{F}_{TS}$ . . . . .	74
3.20 Conséquences de l'ajout de la fonction filtre $\Lambda$ . . . . .	75
3.21 Relevés de la hauteur de fluide possibles . . . . .	76
3.22 Conditions aux limites utilisées . . . . .	77
3.23 Profil de pression obtenus avec le système de conditions aux limites n°1 . . . . .	77
3.24 Évolution de la hauteur de fluide au cours du temps . . . . .	78
3.25 Évolution de la vitesse d'ascension en fonction de la hauteur de fluide . . . . .	78
3.26 Illustrations de la forme du ménisque lorsqu'il parcourt une période du canal . . . . .	79
3.27 Relevé de l'angle de contact $\theta$ au cours de la simulation . . . . .	80
3.28 Représentation de la vitesse d'infiltration avec prise en compte d'une fonction $\theta(h)$ . . . . .	80
3.29 Réseaux modèles . . . . .	81
3.30 Infiltration capillaire du motif élémentaire n°1 . . . . .	82
3.31 Schéma d'un canal plan modifié par une réaction . . . . .	84

3.32 Schéma d'un canal de section variable par morceaux . . . . .	85
3.33 Simulation d'une montée capillaire dans un canal de section variable par morceaux . . . . .	86
3.34 Comparaison des cinétiques d'ascension capillaire . . . . .	86
3.35 Évolution du rayon effectif au cours des ascensions capillaires pour différentes valeurs du paramètres $\alpha$ . . . . .	87
3.36 Schéma du modèle diffusionnel 1D . . . . .	87
3.37 Simulation d'une montée capillaire dans un canal de section variable par modèle diffusionnel . . . . .	88
4.1 Schéma de principe du fonctionnement d'un pycnomètre à hélium . . . . .	92
4.2 Vue de la cellule de perméabilité vide . . . . .	93
4.3 Schéma de la position des points de mesure utilisés pour la gammamétrie . . . . .	94
4.4 Cellule étalon permettant la mesure du coefficient d'absorption de la phase liquide . . . . .	95
4.5 Dispositif expérimental de mesure de perméabilité à débit imposé . . . . .	96
4.6 Dispositif expérimental de mesure de perméabilité à charge imposée . . . . .	96
4.7 Schéma de l'extrémité de la pipette . . . . .	97
4.8 Schéma du montage expérimental de suivi d'imprégnation capillaire . . . . .	97
4.9 Distribution relative en volume (%) (poudre de verre <i>Sovitec</i> ) . . . . .	101
4.10 Distribution relative en volume (%) (poudre de verre <i>AGP</i> ) . . . . .	101
4.11 Distribution relative en volume (%) (poudre de cuivre) . . . . .	102
4.12 Image des particules de cuivre, échelle 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	103
4.13 Image n°1 d'un mélange de particules de cuivre et de microbilles de verre <i>AGP</i> , échelle 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	103
4.14 Image n°2 d'un mélange de particules de cuivre et de microbilles de verre <i>AGP</i> , échelle 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	103
4.15 Formation d'un arbre de diane le long d'un fil de cuivre . . . . .	104
4.16 Schéma de la configuration mise en place pour l'observation de l'imprégnation capillaire réactive d'un amas de poudre de cuivre . . . . .	105
4.17 Infiltration d'une solution de nitrate d'argent entre lame et lamelles . . . . .	105
4.18 Profil de porosité mesuré par atténuation gamma . . . . .	106
4.19 Courbes $Q = f(\Delta P)$ . . . . .	107
4.20 Courbes $m=f(t)$ . . . . .	108
4.21 Obstruction du media filtrant lors de l'injection de la solution de nitrate d'argent . . . . .	109
4.22 Représentation schématique de la composition du milieu poreux . . . . .	109
4.23 Profil de porosité mesuré par atténuation gamma . . . . .	110
4.24 Courbes $Q = f(\Delta P)$ . . . . .	110
4.25 Courbes $m=f(t)$ . . . . .	111
4.26 Évolution de la résistance hydraulique de la zone n°2 au cours de l'injection de la solution de nitrate d'argent . . . . .	112
4.27 Cellule de perméabilité après l'injection de la solution de nitrate d'argent . . . . .	112
4.28 Découpe de la zone n° du milieu granulaire après l'injection de la solution de nitrate d'argent . . . . .	113
4.29 Vues de l'imprégnation capillaire d'eau dans un milieu granulaire constitué de microbilles de verre à différents instants . . . . .	114
4.30 Évolution de la hauteur imprégnée en fonction du temps pour les 5 essais de reproductibilité . . . . .	114
4.31 Vues de l'imprégnation capillaire de n-hexane (a) et d'eau (b) . . . . .	115
4.32 Évolution du carré de la hauteur du front de n-hexane en fonction du temps . . . . .	116
4.33 Évolution du carré de la hauteur du front de fluide en fonction du temps pour l'imprégnation de n-hexane et d'eau . . . . .	117

## Table des figures

---

4.34 Vues d'imprégnation capillaire de n-hexane (a) et d'eau (b) dans un milieu granulaire constitué d'un mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre . . . . .	118
4.35 Évolution du carré de la hauteur du front de fluide en fonction du temps pour l'imprégnation de n-hexane et d'eau, $f_{Cu} = 0.02$ . . . . .	119
4.36 Évolution de la hauteur en fonction du temps . . . . .	120
4.37 Évolution du carré de la hauteur du front de fluide en fonction du temps pour l'imprégnation d'eau et solution de nitrate d'argent à différentes concentrations ( $f_{Cu} = 0,02$ ) . . . . .	120
4.38 Vue du dépôt d'argent formé au sein du milieu n°4 en fin d'imprégnation . . . . .	121
4.39 Représentation schématique de deux milieux poreux en série . . . . .	122
A.1 (a) Défaut de placement à l'échelle micrométrique (b) Placement à l'échelle unitaire . . . . .	127
A.2 Fonction de phase régularisée pour un motif élémentaire initialement rempli . . . . .	128
A.3 Décomposition des objets en formes convexes . . . . .	128

# Liste des tableaux

1.1	Propriétés du silicium à la température de fusion . . . . .	33
1.2	Angle de contact entre le silicium et un substrat de carbure de silicium (SiC- $\alpha$ ) . . . . .	33
2.1	Équations constitutives du modèle d'infiltration d'Einset [36] . . . . .	41
2.2	Variables et grandeurs physiques du modèle d'Einset [36] . . . . .	42
2.3	Propriétés de l'acétone et du cyclohexane à température ambiante [37] . . . . .	43
2.4	Propriétés du silicium liquide au point de fusion [37] . . . . .	44
3.1	Coefficients des schémas de discrétisation temporelle . . . . .	56
4.1	Détermination du coefficient d'atténuation de l'eau en fonction du temps de comptage . . . . .	95
4.2	Masse volumique obtenue avec le pycnomètre à gaz . . . . .	100
4.3	Différents diamètres caractéristiques des particules (poudre de verre <i>Sovitec</i> ) . . . . .	101
4.4	Différents diamètres caractéristiques des particules (poudre de verre <i>AGP</i> ) . . . . .	101
4.5	Différents diamètres caractéristiques des particules (poudre de cuivre) . . . . .	102
4.6	Perméabilité absolue à l'eau mesurée à débit imposé (microbilles de verre) . . . . .	107
4.7	Perméabilité absolue à l'eau mesurée à charge imposée (microbilles de verre) . . . . .	108
4.8	Porosités déterminées par pesée des milieux granulaires (microbilles de verre) . . . . .	113
4.9	Propriétés du n-hexane à 20 °C . . . . .	115
4.10	Porosité des milieux granulaires constitués de microbilles de verre pour une imprégnation de n-hexane . . . . .	115
4.11	Diamètres effectifs calculés via la loi de Washburn étendue aux milieux poreux via l'imprégnation de n-hexane . . . . .	116
4.12	Détermination de l'angle de contact d'avancée de l'eau . . . . .	117
4.13	Porosités des milieux constitués de microbilles de verre et de particules de cuivre ( $f_{Cu} = 0,02$ ) . . . . .	118
4.14	Détermination de l'angle de contact d'avancée de l'eau ( $f_{Cu} = 0,02$ ) . . . . .	119
4.15	Détermination des diamètres effectifs, $f_{Cu} = 0,02$ . . . . .	121





# Introduction

Actuellement, un des enjeux majeurs de l'aéronautique civile est l'amélioration des performances des turboréacteurs. Afin de répondre aux objectifs fixés pour 2020 par le conseil consultatif pour la recherche sur l'aéronautique en Europe (ACARE), à savoir une réduction de 50% des émissions de  $\text{CO}_2$ , de 80% des émissions de  $\text{NO}_x$  et une diminution de 50% du bruit, le développement de nouveaux matériaux a été entrepris.

Les matériaux composites à matrice céramique ont été identifiés comme de bons candidats pour répondre à ces besoins. Ils présentent des propriétés spécifiques (*i.e.* rapportées à une unité de masse) plus intéressantes que les matériaux métalliques traditionnels. Ces matériaux permettent d'envisager un gain de masse significatif et une amélioration notable des performances. Par conséquent, une réduction des émissions de gaz polluants ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) et une diminution des nuisances sonores peuvent être escomptées. Ces enjeux écologiques et économiques ont conduit à la création d'un nouveau turboréacteur le LEAP®, successeur du CFM56®.

Ces matériaux composites ont d'ores et déjà été introduits avec succès pour des applications aéronautiques (militaires et civiles). Des pièces externes au moteur comme les volets de tuyère du moteur M88 du Rafale et le cône d'éjection, encore appelé plug ARCOCE (ARrière CORps en composite CERamiques) du CFM56 (*cf.* figure 1) ont déjà été fabriquées et certifiées.



(a) Volets de tuyère en C/SiC du moteur M88 monté sur Rafale



(b) Plug CFM56®, SAFRAN®

Figure 1 – Exemples de pièces fabriquées à partir de matériaux composites à matrice céramique

L'intégration de tels matériaux en lieu et place des alliages métalliques dans les zones fortement chargées thermiquement et mécaniquement au sein du moteur permettrait de découpler les bénéfices précédemment cités. Les pièces visées sont aussi bien des pièces statiques soumises à un fort gradient thermique comme les anneaux de turbines ou les aubages fixes, que des pièces mobiles comme les aubes de turbine. Le niveau de fiabilité exigé pour ces pièces internes au moteur est très élevé car leur rupture aurait de graves conséquences sur le fonctionnement du moteur. Cette intégration constitue

un véritable saut technologique sur lequel les acteurs du marché comme le groupe SAFRAN travaillent.

Afin de répondre aux nombreuses exigences de fiabilité, le matériau visé doit notamment avoir un très faible taux de porosité résiduelle et présenter une bonne conduction thermique. Or les matériaux composites à matrice céramique fabriqués par infiltration chimique en phase vapeur (procédé CVI) possèdent une porosité résiduelle relativement importante de l'ordre de 10 à 15%, ce qui les rend incompatibles avec les applications visées. Les récents développements se sont orientés vers un nouveau procédé d'élaboration basé sur l'imprégnation de silicium liquide. A l'heure actuelle, le groupe SAFRAN travaille sur le développement d'un composite SiC/SiC élaboré par un procédé appelé Slurry Cast (R)MI (Reactive Melt Infiltration). Ce procédé se décompose en plusieurs étapes. En premier lieu, une préforme fibreuse est tissée en trois dimensions à partir de fibres de SiC Hi-Nicalon S®. Une interphase est ensuite déposée par voie gazeuse sur les fibres. Après consolidation, l'étape finale de densification (création de la matrice) se déroule en plusieurs phases, une étape APS (Aspiration de Poudre Submicronique), qui consiste en l'introduction sous pression de fines particules au sein de la texture tissée, suivi d'une étape de séchage et enfin d'une étape d'imprégnation capillaire à haute température de silicium liquide. Le silicium liquide peut potentiellement réagir chimiquement avec les particules préalablement introduites selon la nature de ces dernières. Lors d'une siliciuration réactive, la compétition entre la montée capillaire du silicium et la réaction chimique peut engendrer la fermeture prématurée de la porosité (« choking off ») empêchant ainsi l'avancée ultérieure du silicium liquide. Ces phénomènes, qui conduisent à une porosité résiduelle plus élevée que celle souhaitée, doivent autant que possible être évités. La définition d'une stratégie d'imprégnation adaptée à chaque pièce pourrait limiter ces phénomènes. Ces différentes stratégies peuvent notamment s'appuyer sur des simulations de l'avancée du front de silicium au sein de la pièce.

Les travaux entrepris au cours de cette thèse portent notamment sur la modélisation de l'étape d'imprégnation capillaire du silicium liquide. Le caractère multi-échelle du matériau étudié a conduit à aborder la modélisation des phénomènes mis en jeu lors de l'étape d'imprégnation capillaire à différentes échelles. Ce manuscrit se décompose en quatre chapitres.

Le chapitre 1 replace le sujet dans son contexte en présentant, dans un premier temps, les différents composants d'un matériau composite à matrice céramique et leur fonction. Différents procédés d'élaboration des matériaux sont également exposés. Dans un second temps, les lois fondamentales décrivant les phénomènes de mouillage et d'ascension capillaire dans un tube sont présentées. Ensuite, les notions indispensables à la description des écoulements en milieux poreux saturés et insaturés sont introduites. Enfin, une synthèse des propriétés physico-chimiques du silicium et des possibles mécanismes réactionnels entre le silicium et le carbone est détaillée.

Le chapitre 2 expose un modèle inspiré du modèle d'Einstein pour représenter l'étape de siliciuration réactive à l'échelle de la pièce. La validation de l'outil développé en interne chez SAFRAN est présentée. L'extension du modèle aux matériaux étudiés par SAFRAN est ensuite proposée. Quelques points portant sur l'ensemble des hypothèses utilisées et la représentativité du modèle sont discutés. Cette partie fait apparaître le besoin d'une meilleure description des phénomènes aux échelles inférieures.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude des écoulements capillaires à l'échelle du pore. Dans un premier temps, les méthodes numériques intégrées dans Thétis (code de calcul développé au sein de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie à Bordeaux) pour la résolution des équations du modèle 1-fluide sont présentées. La méthode originale utilisée pour traiter l'angle de contact est également détaillée. De précédents travaux ont approuvé cette méthode pour la modélisation d'étalements de gouttes sur une surface plane ou inclinée et pour la modélisation du déplacement gravitaire d'un pont liquide dans un capillaire. Il a été choisi d'analyser son comportement lors de la simulation d'ascensions capillaires dans différentes géométries. Le premier cas d'étude est l'ascension capillaire d'un fluide entre deux plaques planes. Certaines limites de la méthode sont relevées et discutées. Des simulations de l'ascension capillaire d'un fluide au sein de deux géométries plus complexes sont également analysées. L'étude de ces géométries a entraîné une modification de la méthode numérique utilisée

pour calculer le terme source lié aux forces interfaciales. Au delà de l'évaluation de l'aptitude du code Thétis à simuler des écoulements capillaires à l'échelles du pore, c'est une méthodologie de validation et d'analyse qui est mise en place. Enfin, dans la perspective de modéliser des écoulements capillaires réactifs à l'échelle du pore, l'analyse de cas simples, où des phénomènes capillaires et une modification structurale du pore sont couplés, est présentée.

Le chapitre 4 expose le programme expérimental défini dans le but d'améliorer la compréhension des couplages existants entre les phénomènes lors d'une imprégnation capillaire réactive (à température ambiante) d'un milieu granulaire constitué de matériaux modèles. Les travaux effectués portent à la fois sur la caractérisation des poudres choisies pour constituer les milieux granulaires, l'évaluation de la perméabilité de ces milieux et le suivi de l'imprégnation capillaire de ces milieux. Quelques essais d'imprégnations capillaires réactives sont présentés afin de discuter de l'impact d'une réaction chimique sur la cinétique d'imprégnation selon la cinétique de réaction.



# 1 Les nouvelles voies de développement de matériaux composites à matrice céramique

Ce premier chapitre présente le contexte scientifique et industriel dans lequel s'inscrit ce travail. La structure et les procédés d'élaboration de matériaux composites à matrice céramique sont présentés. Puis, les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'imprégnation d'un milieu poreux et qui interviennent lors de l'étape finale de densification du procédé MI/RMI sont détaillés. Enfin une synthèse des propriétés du silicium liquide et des éléments disponibles pour la description du mécanisme réactionnel entre le silicium liquide et le carbone sont introduits.

---

1.1	Les Composites à Matrice Céramique (CMC) . . . . .	6
1.1.1	Intérêt porté aux matériaux composites à matrice céramique . . . . .	6
1.1.2	Structure . . . . .	6
1.1.3	Procédés de fabrication de matrice . . . . .	10
1.2	Mouillage, capillarité et ascension capillaire . . . . .	13
1.2.1	Notions essentielles . . . . .	14
1.2.2	Mouillage . . . . .	16
1.2.3	Dynamique d'une ascension capillaire . . . . .	20
1.3	Écoulements au sein de milieux poreux . . . . .	23
1.3.1	Généralités . . . . .	23
1.3.2	Écoulements en milieux poreux saturés : loi de Darcy . . . . .	25
1.3.3	Écoulements en milieux poreux insaturés . . . . .	26
1.4	Procédé RMI : propriétés et réactivité du silicium liquide . . . . .	32
1.4.1	Propriétés du silicium liquide et mouillage . . . . .	32
1.4.2	Réactivité silicium / carbone . . . . .	33
1.4.3	Imprégnation capillaire réactive de substrats poreux carbonés . . . . .	35
1.5	Problématique . . . . .	37

---

## 1.1 Les Composites à Matrice Céramique (CMC)

### 1.1.1 Intérêt porté aux matériaux composites à matrice céramique

Les matériaux composites à matrice céramique se distinguent par leurs propriétés mécaniques spécifiques plus intéressantes que celles des matériaux métalliques traditionnels et par leur caractère hautement réfractaire. Ces matériaux composites thermostructuraux, initialement développés pour les activités spatiales et militaires (ex : volets secondaires des moteurs du Rafale), sont aujourd'hui en cours de développement pour des applications aéronautiques civiles et nucléaires. Dans l'industrie aéronautique, un besoin en matériaux pour des zones fortement chargées thermiquement et mécaniquement a été exprimé, ce qui a conduit à de nombreuses études. A l'heure actuelle, l'objectif est d'optimiser grâce à ces matériaux, notamment en termes de poids et de rendement, le cœur des turboréacteurs [31]. Les pièces visées par le groupe SAFRAN sont par exemple les anneaux de turbines, les distributeurs ou encore les aubes de turbine basse pression des nouvelles générations de turboréacteurs (cf Figure 1.1).

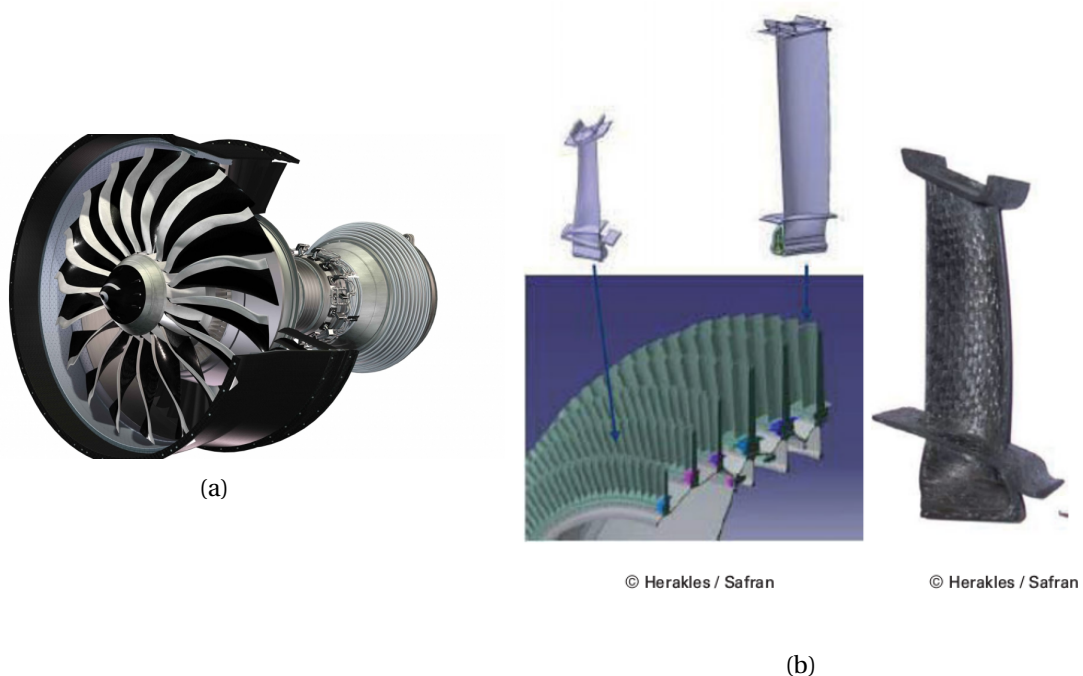


Figure 1.1 – (a) Vue simplifiée du moteur LEAP, (b) Représentation schématique d'une aube de turbine (d'après [20])

Pour ce type d'application à haute température dans un environnement dit sévère, notamment en termes d'oxydation, les études se sont orientées vers les matériaux composites à matrice céramique composés d'un renfort de carbone ou de carbure de silicium [24, 82, 84, 86]. Ces matériaux permettent d'envisager à la fois une optimisation des cycles thermodynamiques et une élévation de la température de fonctionnement au sein des turboréacteurs, améliorant ainsi leur rendement, tout en diminuant le bruit perçu et les émissions polluantes de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{CO}_2$ .

### 1.1.2 Structure

Un matériau Composite à Matrice Céramique est typiquement constitué d'un renfort fibreux, d'une matrice et très souvent d'une interphase. L'assemblage de ces trois éléments octroie à l'ensemble de meilleures propriétés que celles des différents éléments pris individuellement. Mais une bonne

compatibilité entre les différents composants internes doit être assurée, ce qui rend la mise en œuvre de ces matériaux subtile.

### **Le renfort fibreux : squelette du matériau**

Le renfort fibreux du matériau constitue l'armature de ce dernier, il supporte une grande partie des efforts appliqués au matériau et assure donc ses propriétés mécaniques. Il peut être constitué de fibres longues, de fibres courtes ou encore de particules. Les fibres longues présentent un meilleur comportement mécanique notamment dans les directions renforcées par les fibres. Ce sont essentiellement des fibres de carbone ou de carbure de silicium qui constituent les renforts de ces matériaux. Les fibres de carbure de silicium ont été préférées pour les applications visées, car elles présentent à la fois une bonne résistance à l'oxydation et un coefficient de dilatation proche de celui de la matrice SiC, limitant ainsi les micro-fissures à l'issue du procédé de fabrication. Commercialisées pour la première fois à la fin du XX<sup>ème</sup> par la société japonaise Nippon Carbon, les fibres à base de carbure de silicium ont déjà vu leur composition évoluer. Les trois générations Nicalon [137], Hi-Nicalon [92] et Hi-Nicalon S [124] de fibres de la société japonaise contiennent un taux d'oxygène décroissant permettant pour la dernière génération (Hi-Nicalon S) d'avoir une composition très proche du carbure de silicium pur. L'atout principal des générations Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S est leur bonne tenue à haute température (jusqu'à 1500°C). Néanmoins pour la génération Hi-Nicalon S les fibres, de par leur composition, sont très rigides, complexifiant alors la mise en forme de l'armature du matériau. D'autres entreprises comme UBE avec les fibres Tyranno et COI Ceramics avec la fibre Sylramic sont également présentes sur le marché. Ces fibres sont ensuite regroupées pour former un fil pouvant contenir plusieurs centaines de fibres enrobées d'un ensimage. Les renforts de type nappes unidirectionnelles, tissus 2D (satin, sergé...), préformes 3D peuvent être réalisés à partir de ces fils [53, 24]. Différents exemples d'armures sont présentés sur la figure 1.2. L'armure choisie pour le matériau a bien évidemment des conséquences sur l'étape de densification qui suivra. La forme complexe des pièces visées entraîne, à l'issue de l'étape de tissage, l'apparition de nombreuses zones ayant des porosités locales disparates de par les densités respectives de fils différentes. Ces hétérogénéités nécessitent une optimisation du tissage de l'armure ainsi que le développement et la maîtrise d'un procédé complexe pouvant conduire à une densification satisfaisante de l'ensemble de la pièce.



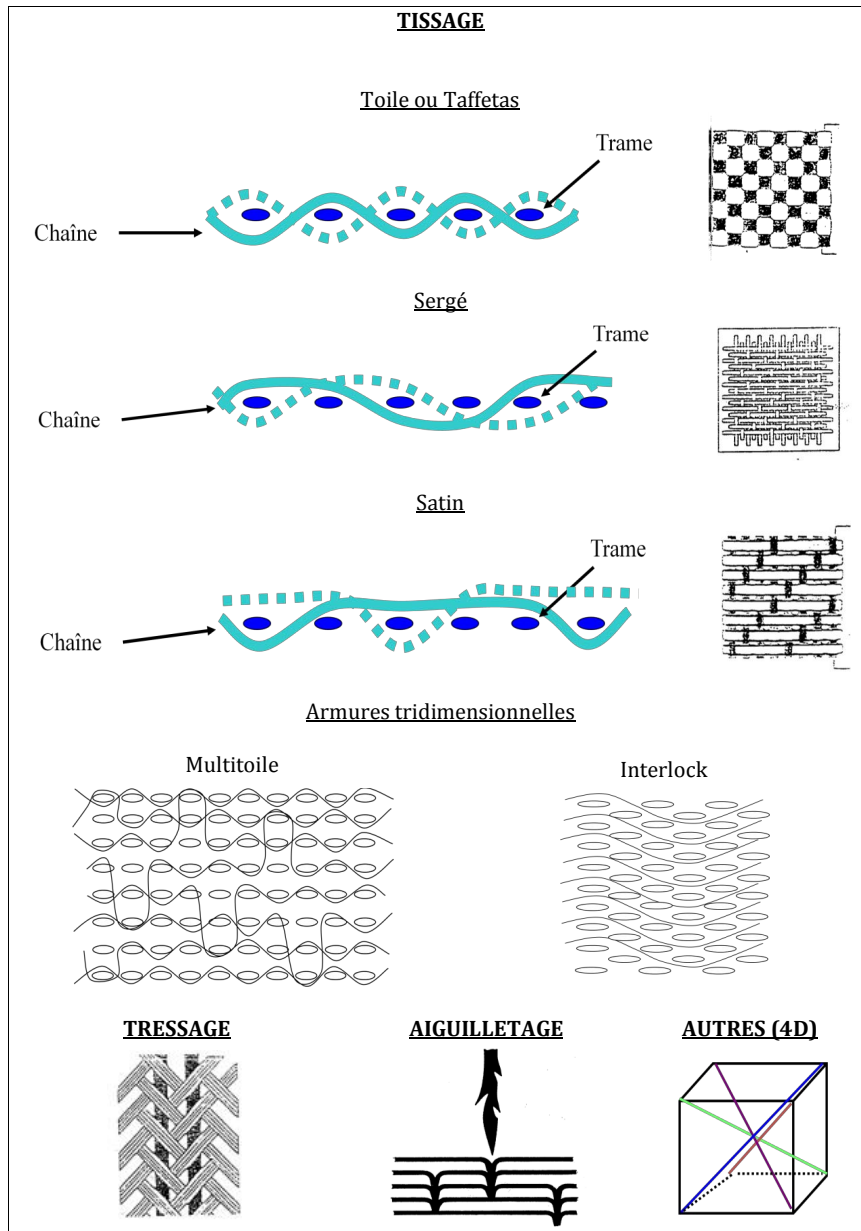


Figure 1.2 – Quelques armures utilisées pour les CMCs (d'après [54])

### L'interphase : «fusible» mécanique

L'interphase est une fine couche d'épaisseur souvent inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , elle est généralement composée de pyrocarbone (PyC) ou de nitrure de bore (BN) déposés par CVI ou CVD (cf. 1.1.3) à la surface des fibres constituant le renfort fibreux (figure 1.3). Le nitrure de bore présente une meilleure résistance à l'oxydation mais ce dernier impose une mise en œuvre plus complexe pour obtenir sa forme cristallisée. Le PyC est plus répandu de par sa structure lamellaire et sa bonne compatibilité chimique avec les fibres SiC et la matrice SiC. Néanmoins sa résistance à l'oxydation est limitée à une gamme de température assez réduite ( $< 450^\circ\text{C}$ ), au-delà, la protection du renfort et de l'interphase doit être assurée par la matrice.

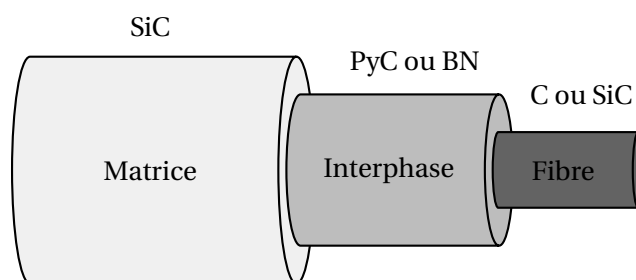


Figure 1.3 – Schéma de la structure de l'ensemble élémentaire fibre/interphase/matrice

Cette fine couche présente une structure en feuillets orientés parallèlement aux fibres. Elle joue le rôle majeur de déviateur de fissures (cf. figure 1.4) lors de la dégradation du matériau [85]. La liaison interphase/fil doit être suffisamment forte pour éviter la propagation de fissures à la surface des fils.

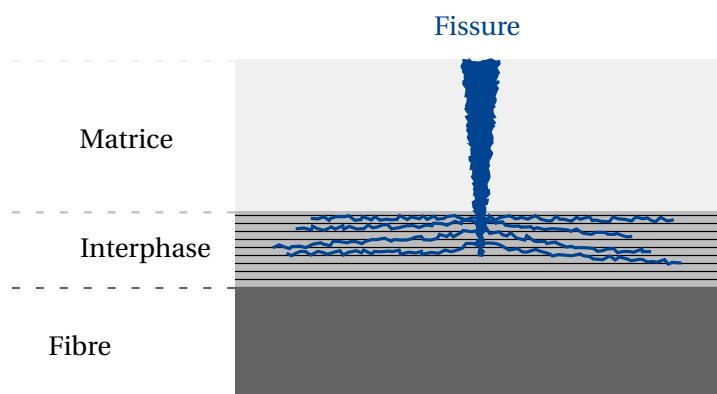


Figure 1.4 – Interphase : « fusible » mécanique

La fissuration de la matrice « fragile » n'entraîne pas la rupture spontanée du matériau, l'interphase rend le matériau plus ductile [107]. Au delà de ce rôle de « fusible » mécanique l'interphase assure également le transfert de charge entre la matrice et le renfort et elle peut également parfois, comme cité précédemment, protéger les fils de l'oxydation. En rendant le matériau endommageable, elle améliore ainsi son comportement mécanique.

### La matrice céramique

La matrice assure la cohésion du matériau, elle permet le transfert des efforts mécaniques appliqués au matériau vers le renfort fibreux via l'interphase. Elle joue également le rôle de protection pour les fibres et l'interphase vis à vis de l'environnement. L'utilisation du matériau final sous atmosphère oxydante à haute température conduit à privilégier une matrice de carbure de silicium puisqu'elle présente une meilleure résistance à l'oxydation qu'une matrice de carbone grâce à la formation d'une couche de silice autour des fibres. Cette protection est uniquement efficace pour des températures de fonctionnement élevées (> 1000°C). Pour pallier ce défaut, certains matériaux composites à matrice auto-cicatrisante ont été développés [5, 9, 14, 70] pour des températures moins élevées.

### Caractère multi-échelles

Un matériau composite présente de manière évidente un caractère multi-échelles (cf. figure 1.5) qu'il est primordial de considérer dans le développement du procédé de fabrication.

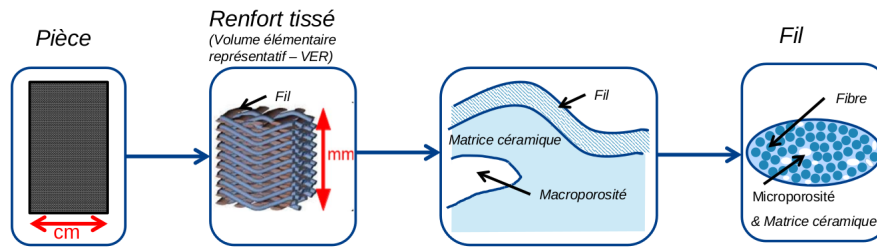


Figure 1.5 – Architecture d'un matériau CMC

### 1.1.3 Procédés de fabrication de matrice

Après le tissage du renfort et le dépôt de l'interphase, la confection du matériau se poursuit. L'élaboration de la matrice SiC ne doit pas endommager le renfort. Différents procédés peuvent être utilisés pour créer cette dernière. On détaillera ici quatre procédés développés pour densifier ces matériaux : la voie gazeuse CVD/CVI, le frittage, les voies liquides PIP et MI/RMI.

#### La voie gazeuse CVD/CVI «Chemical Vapor Deposition/Infiltration»

Classiquement utilisée, la voie gazeuse CVD/CVI consiste en l'introduction d'un précurseur gazeux au sein de la préforme conduisant à la formation d'un dépôt solide sur les surfaces internes et externes de la préforme. Pour une matrice SiC le précurseur généralement utilisé est le methyltrichlorosilane (MTS). Ce procédé se déroule généralement à basse pression et à température modérée. La diffusion des espèces étant plus lente au sein de la préforme il est quasi-systématique que le dépôt externe soit plus important. Une fois les pores de la surface externe bouchés, la densification s'arrête, dans certains cas on peut cependant répéter le cycle si la pièce est retravaillée. La porosité finale du matériau est souvent de l'ordre de 10%-15% [120]. La classe de matériaux visée nécessite de réduire au maximum sa porosité, l'utilisation de ce procédé mènerait à une porosité résiduelle trop importante engendrant des performances éloignées de celles attendues pour les applications convoitées ici. En revanche, ce procédé est couramment utilisé pour déposer l'interphase sur les fibres.

#### Le frittage ou procédé SI-HP «Slurry Infiltration - Hot Pressing»

Le procédé SI-HP consiste en la mise en œuvre d'un matériau composite à matrice céramique à partir de l'incorporation au sein d'une préforme (généralement unidirectionnelle) d'une suspension céramique qui est suivie d'une compression à chaud. Ce procédé se limite aux CMCs à renforts unidirectionnels en raison des fortes contraintes thermiques et mécaniques appliquées au renfort lors de la seconde étape. Quelques travaux ont été menés sur l'ajout d'oxydes [65, 64] pour diminuer la contrainte thermique lors de la compression et ainsi limiter les dégradations du renfort. Néanmoins, ces efforts ne sont pas suffisants pour contrebalancer sa principale limitation : la restriction aux renforts unidirectionnels qui modère le taux de fibres dans le matériau final. L'étape d'infiltration est quant à elle relativement facile à mettre en œuvre, ce qui, combiné à un autre procédé de densification, permet d'envisager pour des CMCs un procédé au coût et au temps de fabrication réduits.

#### La voie liquide PIP Polymer Infiltration and Pyrolysis

Dans un premier temps, un polymère pré-céramique contenant les éléments nécessaires à la création de la matrice de SiC est infiltré dans le renfort, cette étape est suivie par la réticulation et la pyrolyse de la résine afin d'obtenir une matrice céramique. L'injection du polymère peut être spontanée ou forcée. La pyrolyse se fait couramment sous atmosphère neutre (sous Argon par exemple) à une température comprise entre 800°C et 1300°C [67], préservant ainsi le renfort et limitant l'oxydation de la résine. La pyrolyse transforme la résine polymérisée en céramique via un dégagement volatil. Ceci entraîne donc une perte de masse et par conséquent une perte de volume et la formation d'une structure poreuse. Pour obtenir un matériau dense, avec une porosité réduite, l'injection doit être répétée. Le matériau

devenant de moins en moins poreux, la mise en œuvre de l'injection est de plus en plus complexe. Ce procédé itératif, de complexité croissante ne peut être adopté pour la densification des matériaux visés.

### La voie liquide (R)MI (Reactive Melt Infiltration)

Ce procédé dérive des procédés de fabrication des matériaux composites à matrice métallique. L'imprégnation d'une préforme poreuse par un métal fondu (comme par exemple du silicium ou de l'aluminium [79]) conduit à la densification du matériau. Selon la mouillabilité du métal fondu, l'imprégnation peut être spontanée ou forcée. La voie RMI augmente la proportion de céramique dans le matériau final par rapport à la voie MI. Ceci est plus intéressant d'un point de vue des propriétés finales du matériau, mais la voie RMI est bien plus complexe à maîtriser puisqu'elle met en jeu une réaction chimique. Dans la suite de ce paragraphe, les procédés utilisant plus particulièrement du silicium liquide sont détaillés. L'imprégnation de silicium liquide dans une préforme poreuse de carbure de silicium chargée en carbone a été étudiée depuis la fin des années 50 [101], ce procédé conduisant à des matériaux céramiques monolithiques SiC/Si a ensuite été optimisé par divers industriels comme Ford (KT SiC) et Norton Ceramics (NS 435). General Electric a ensuite utilisé ce procédé pour des matériaux céramiques renforcés par des fibres courtes de carbone [58], matériaux commercialement connus sous le nom Silcomp®. Le développement de matériaux denses à conductivité thermique élevée pour les nouvelles générations de turboréacteurs a notamment conduit General Electric dans les années 90 à optimiser ce type de procédé pour un matériau composite à fibres longues [26]. Ces recherches ont conduit à la commercialisation du matériau composite à matrice céramique HiPerComp® [76, 75]. Dans ce procédé, le silicium liquide pénètre par capillarité au sein de la préforme fibreuse et réagit potentiellement avec du carbone préalablement introduit par exemple par un dépôt CVI ou une barbotine. General Electric a breveté plusieurs voies d'apport du silicium, deux voies ont particulièrement été développées pour l'industrialisation du procédé. Il s'agit de la voie pré-imprégnée, dite « prepeg », dans laquelle intervient une pré-imprégnation des fibres et de la voie « slurry cast » pour laquelle le tissage d'une préforme est effectué avant toute imprégnation.

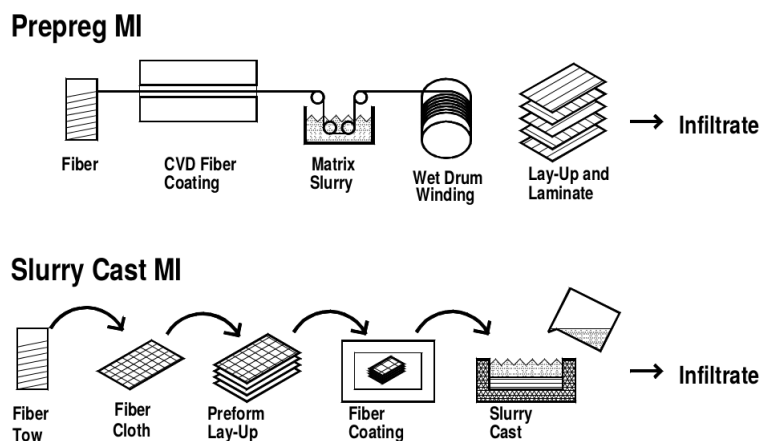


Figure 1.6 – Procédés d'imprégnation par le silicium liquide de General Electric [75]

Dans la voie pré-imprégnée, les fibres protégées par une interphase et un dépôt CVI sont trempées dans une barbotine constituée à partir de particules céramiques, elles sont ensuite bobinées. Puis, les fils sont mis en forme, étalés puis comprimés pour former le renfort du matériau. L'imprégnation du silicium liquide a ensuite lieu. La voie slurry cast fait directement intervenir le tissage du renfort après le dépôt de l'interphase par CVI. La barbotine est dans ce cas infiltrée au sein du renfort, qui est ensuite densifié par l'imprégnation de silicium liquide. L'intérêt porté à ce procédé s'explique par la réduction du temps et des coûts qu'il permet d'envisager. Sa mise en œuvre reste, néanmoins, complexe étant donnée la température de fusion élevée du silicium qui impose l'utilisation de fibres

stables thermiquement. Ce procédé conduit cependant à un matériau final contenant du silicium libre résiduel ce qui dégrade potentiellement ses performances et limite donc son utilisation. Afin d'éviter des interactions chimiques entre le renfort textile et le métal fondu, il est parfois nécessaire de déposer en plus de l'interphase une première couche de SiC par CVI afin de pré-consolider l'ensemble et d'assurer des conditions d'imprégnation optimales.

### Un procédé hybride : Slurry Cast APS/STM - MI/RMI

La voie envisagée pour le développement des futurs matériaux chez SAFRAN Ceramics est un tissage tri-dimensionnel suivi d'un procédé de densification combiné comprenant une étape Slurry Cast APS / STM et une infiltration MI/RMI. La macro-gamme synthétique du procédé global de fabrication est présentée sur la figure 1.7.

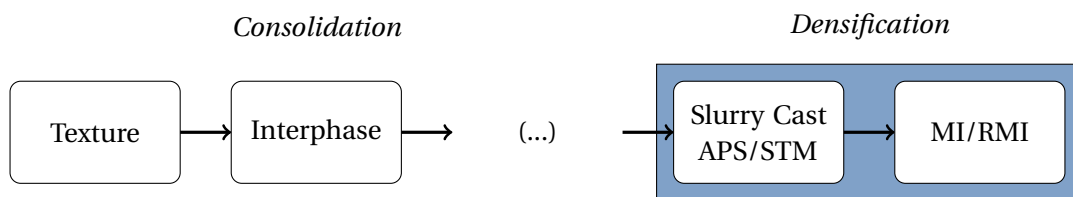


Figure 1.7 – Macro-gamme du procédé

La première étape de la densification consiste en l'introduction des charges au sein de la texture tissée. Les charges utilisées peuvent être soit de la poudre de carbure de silicium soit un mélange entre de la poudre de carbure de silicium et de la poudre de carbone. Ces charges sont dispersées dans une phase aqueuse avec un dispersant, le mélange obtenu est une barbotine («slurry»). Le dispersant est ajouté afin de limiter les forces attractives et électrostatiques, évitant ainsi la formation d'agrégats. La barbotine est ensuite injectée au sein de la texture via un procédé APS (Aspiration de Poudre Submicronique) ou STM (Slurry Transfer Molding) (cf. figure 1.8) [32].

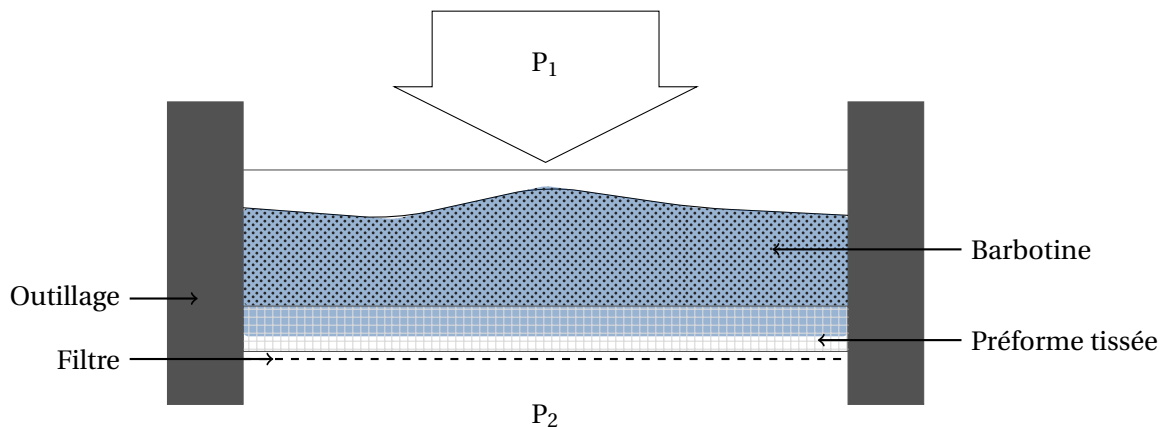


Figure 1.8 – Schéma de principe de l'étape APS ou STM

La préforme est placée sur un filtre adapté aux particules au sein d'un outillage. Dans le cas de pièces à géométrie complexe, le procédé STM avec un moule adapté à la forme de la pièce est utilisé. En pratique, l'infiltration de la barbotine peut se faire soit à pression imposée ou à débit imposé. Il s'agit d'un des paramètres procédé ajustable afin d'optimiser la densification de pièces complexes. Dans tous les cas, la barbotine s'écoule au travers du renfort tissé, le filtre à particules conduit à la formation d'un gâteau particulaire qui s'étend au sein même du renfort dans l'espace inter-fils. La texture est ensuite séchée, ne laissant que les charges dispersées dans l'espace poral présent entre les fils du renfort tissé. Un milieu poreux granulaire est alors constitué au sein même de la préforme (cf. figure 1.9). Ce milieu

n'est cependant pas homogène puisque quelques fissures engendrées par un phénomène de retrait lors de la phase de séchage sont également observées. La maîtrise de chaque étape du procédé est primordiale afin d'aboutir à un matériau aux propriétés souhaitées.

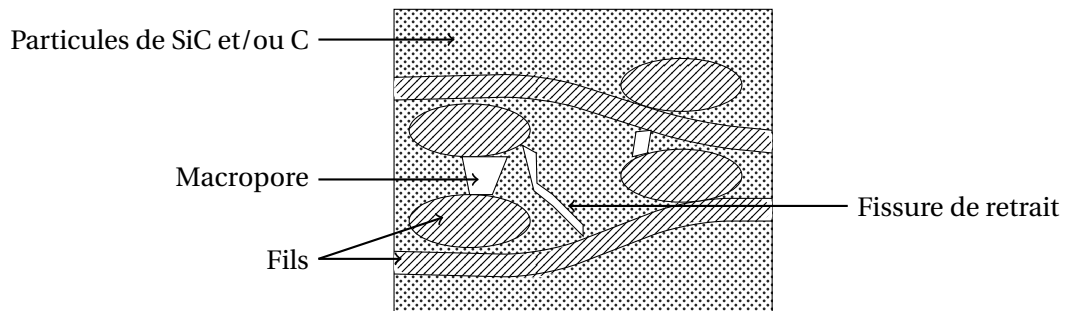


Figure 1.9 – Schéma d'une coupe de préforme après l'étape APS

L'étape suivante est l'imbibition du métal fondu (MI) qui consiste à combler la micro-porosité résiduelle entre les grains en faisant monter par capillarité un métal fondu comme le silicium ou un de ses alliages ; ce métal peut éventuellement réagir avec les charges introduites au préalable (RMI), augmentant ainsi la proportion de céramique dans le matériau final. Cette étape de siliciuration (MI ou RMI) est contrôlée par la répartition des charges dans le renfort fibreux. L'enjeu est alors de maîtriser l'écoulement du métal fondu au sein de la préforme assimilable à un milieu poreux hétérogène. Des études expérimentales de montées capillaires ont été menées à la fois sur des préformes seules, sur des poudres de SiC compactées et sur des préformes ayant subi l'étape d'APS/STM avec de la poudre de carbure de silicium [77]. Ces dernières semblent indiquer que la montée capillaire au sein d'une préforme pré-densifiée est pilotée par la répartition spatiale des charges. Lors d'une siliciuration réactive la compétition entre la montée capillaire du silicium et la réaction chimique peut engendrer des colmatages précoces de la matrice ou « choking off » et des fermetures prématurées de la porosité. Ces phénomènes doivent autant que possible être évités. Les paramètres procédé liés à cette dernière phase de densification sont les granulométries des poudres utilisées, la composition du mélange intégré dans la barbotine, la composition du métal fondu, les voies d'apport du métal fondu.

Ce procédé hybride, au temps de mise en œuvre court (en comparaison avec la voie gazeuse), est intéressant car il permet d'envisager une réduction des coûts de production pour un matériau final ayant une porosité résiduelle très faible de l'ordre de quelques pourcents. Les pièces visées obligent SAFRAN Ceramics à définir des critères santé matière stricts, il est indispensable que le matériau final respecte notamment les trois critères suivants, sans quoi les performances engendrées seraient éloignées de celles attendues :

1. une porosité résiduelle la plus faible possible ;
2. absence de carbone résiduel ;
3. une quantité limitée de silicium résiduel.

Cette section a porté sur les matériaux composites à matrice céramique. La description de la structure complexe d'un tel matériau a notamment été présentée. Différents procédés d'élaboration ont été mis en avant avec leurs avantages et inconvénients. La section suivante s'attache à détailler les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'étape finale de densification du procédé MI/RMI.

## 1.2 Mouillage, capillarité et ascension capillaire

La capillarité étant le moteur de la dernière étape de densification du procédé MI/RMI, cette partie rappelle les notions de base du mouillage et de la capillarité nécessaires à la compréhension des écoulements capillaires et à introduire les notations qui seront utilisées dans le reste de ce document.

### 1.2.1 Notions essentielles

Le mouillage et la capillarité se manifestent au quotidien par des phénomènes communs tels que les gouttes de pluie accrochées sur les vitres, le ménisque qui se forme dans un verre, les gouttes d'eau qui perlent sur certaines feuilles, les gerris qui marchent sur l'eau, ou encore le café qui imbibe un carré de sucre. Ces différents phénomènes sont notamment induits par la tension de surface.



Figure 1.10 – Illustration du mouillage et de la capillarité dans la vie quotidienne

#### Interface liquide/gaz

L'interface correspond à la frontière séparant ici la phase liquide et le gaz. Dans un liquide, les molécules exercent les unes sur les autres des forces dites intermoléculaires d'attraction (forces de Van der Waals, liaisons hydrogène, liaisons halogène) ou de répulsion (forces électrostatiques). Au sein d'un corps pur liquide, les molécules s'attirent, lorsque l'influence de l'agitation thermique est négligée, la résultante des forces d'attraction subies par une molécule est en moyenne nulle. A la surface du liquide, la résultante des forces s'exerçant sur les molécules liquides est orientée vers le liquide (l'attraction des molécules gazeuses étant généralement négligée à cause de la faible densité du gaz devant celle du liquide). Le profil de l'interface est le résultat d'une minimisation de l'énergie de surface.

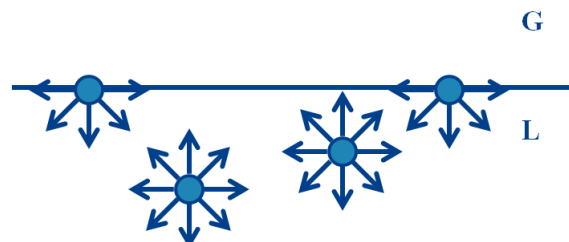


Figure 1.11 – Interactions entre les particules

La création d'une interface est équivalente à la perte d'une partie de l'énergie de cohésion.

#### Tension de surface

La tension de surface est souvent abordée selon deux points de vue : l'un thermodynamique et l'autre mécanique. En thermodynamique, la tension de surface est reliée à la variation d'énergie libre d'Helm-

hertz introduite par l'augmentation unitaire de l'aire de l'interface, ce qui, mathématiquement, se traduit par la dérivée de l'énergie libre d'un système fermé par rapport à l'aire de l'interface A, lorsque la température T, le volume V et la quantité de matière n du système sont maintenus constants. Elle s'écrit alors :

$$\gamma_{LV} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T,N} \quad (1.1)$$

En mécanique des fluides, la tension de surface est préférentiellement vue comme une force par unité de longueur. Cette force tangente à l'interface est induite par l'attraction entre les molécules de la phase condensée et s'oppose à l'augmentation de l'aire de l'interface. Cette tension de surface est fonction de la température, elle est décroissante lorsque cette dernière augmente. Elle peut classiquement se mesurer avec différentes méthodes [1, 10, 51]. Les méthodes couramment utilisées pour mesurer la tension de surface sont : la méthode de Wilhelmy, la méthode de la montée capillaire jusqu'à l'équilibre de Jurin et celle de l'anneau. La première consiste par exemple à plonger une plaque (le plus souvent de platine pour sa bonne capacité de mouillage avec beaucoup de liquides) dans un liquide et à mesurer la force nécessaire à son immersion partielle. Les liquides usuels ont une tension de surface Liquide/Gaz de quelques dizaines de  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$  (par exemple :  $16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  pour l'éther et  $73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  pour l'eau). Les métaux sont par exemple plus cohésifs et leur tension est en général de quelques centaines de  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . La tension de surface est dépendante des deux milieux présents de part et d'autre de l'interface : liquide/vapeur  $\gamma_{LV}$  (noté  $\gamma$  dans la suite du manuscrit), solide/liquide  $\gamma_{SL}$  ou solide/vapeur  $\gamma_{SV}$ .

### Loi de Laplace

Une des conséquences de la minimisation de l'énergie de surface, est le saut de pression existant à la traversée d'une interface courbée. On considère, un élément d'interface courbée  $dS$  à l'équilibre séparant deux phases fluides, caractérisé par ses deux rayons de courbures selon deux directions orthogonales  $R_1$  et  $R_2$  (cf. figure 1.12). De chaque côté de l'interface la pression vaut  $P_{\text{int}}$  et  $P_{\text{ext}}$ , la différence de pression  $P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}$  est notée  $\Delta P$ .

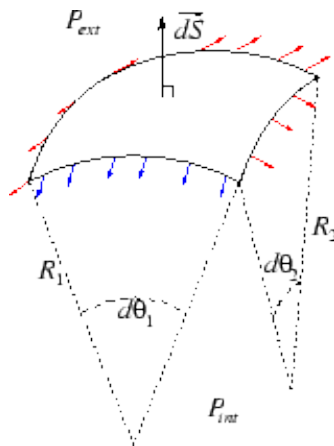


Figure 1.12 – Surface élémentaire  $dS$  courbée

Le bilan des forces en situation d'équilibre conduit à la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \gamma \times \kappa \quad (1.2)$$

avec  $\kappa$  la courbure moyenne, indépendante des axes choisis. Pour une goutte sphérique de rayon R, l'équation (1.2) se simplifie de la manière suivante :

$$\Delta P = 2 \frac{\gamma}{R} \quad (1.3)$$



**Longueur capillaire**

A petite échelle, en l'absence de pesanteur, la tension de surface pilote les phénomènes capillaires. Pour un liquide les forces de surface tendent toujours à minimiser l'aire interfaciale, pourtant il est fréquent d'observer à l'œil nu des étendues d'eau assez importantes comme des flaques, des mares ou des lacs. Il s'agit là d'une question d'échelle. Il existe une longueur caractéristique dite longueur capillaire (notée  $L_c$ ) qui correspond à une longueur de coupure entre les effets capillaires et ceux de la pesanteur. Cette longueur est notamment caractéristique de la taille d'une goutte lorsqu'elle s'étale jusqu'à devenir une flaque. Sur une flaque, les effets capillaires se concentrent uniquement sur les bords et déterminent la hauteur de la flaque. Elle est obtenue en égalant les pressions de Laplace et hydrostatique :

$$\Delta\rho g = \frac{\gamma}{L_c^2} \tag{1.4}$$

où  $\Delta\rho$  est la différence de densité entre les deux fluides et  $\gamma$  la tension de surface liquide/vapeur. Pour des rayons de gouttes  $R \ll L_c$ , le régime est dit de capillarité, la goutte sera sphérique et s'appuiera sur un substrat modèle avec un angle de contact statique, alors que pour des rayons  $R \gg L_c$ , le régime est dit de gravité et la goutte sera aplatie. Des longueurs capillaires sur Terre de l'ordre du millimètre sont communément connues, la longueur capillaire de l'eau est de 2,7 mm et proche de 1,5 mm pour une huile silicone à température ambiante.

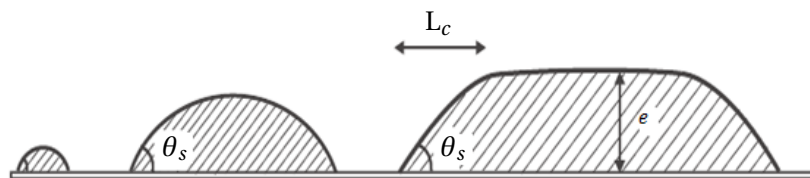


Figure 1.13 – Gouttes d'eau de volumes croissants : régime de capillarité et régime de gravité (d'après [51])

**1.2.2 Mouillage**

Lorsque trois phases sont en contact, il apparaît une ligne de contact nommée ligne triple. A cette ligne triple on associe un angle, cet angle est dépendant des tensions de surface mises en jeu.

**Angle de contact statique  $\theta_s$**

L'aptitude d'une goutte de liquide à s'étaler sur un solide plan parfaitement lisse et homogène est caractérisée par l'angle de contact statique  $\theta_s$  formé au niveau de la ligne triple du système composé d'un liquide (L), d'un solide (S) et d'un gaz (V). Si l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  le liquide est dit non-mouillant tandis que dans le cas contraire il est dit mouillant.

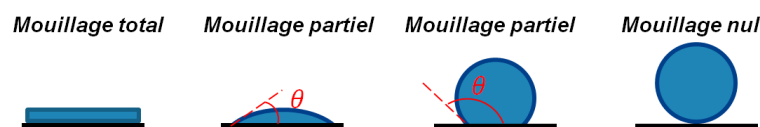


Figure 1.14 – Illustration du mouillage

En pratique, l'angle de contact observé prend différentes valeurs selon la propreté et l'état de surface du substrat solide, ce point sera développé dans le paragraphe suivant. Le paramètre d'étalement  $S$  permet de caractériser l'étalement d'un système composé d'un liquide (L), d'un solide (S) et d'un

gaz (V). Il est défini par l'équation de Marangoni (équation (1.5)). Il compare les contributions des différentes énergies de surface du solide sec et du solide mouillé.

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma + \gamma_{SL}) \tag{1.5}$$

Le signe de S est un indicateur de la configuration observée. Si S est positif, le mouillage est total, le liquide forme un film sur le substrat solide. Dans l'autre cas ( $S < 0$ ), le mouillage n'est que partiel et le liquide forme une goutte avec un angle de contact statique  $\theta_s$ . La projection sur le plan du solide (lisse, homogène et non réactif), de l'équilibre des forces au niveau de la ligne triple conduit à la loi d'Young (équation (1.6)).

$$\gamma_{SL} + \gamma \cos(\theta_s) = \gamma_{SV} \tag{1.6}$$

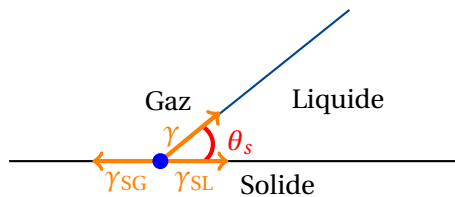


Figure 1.15 – Angle de contact statique

Cet équilibre permet de remonter à la valeur de l'angle de contact statique  $\theta_s$  caractéristique du système étudié.

$$\cos(\theta_s) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \tag{1.7}$$

Le mouillage dans un système où trois phases (S, L et V) sont en contact est finalement le résultat de la compétition entre les forces d'adhésion entre le liquide et le solide (favorisant l'étalement) et les forces de cohésion du liquide (qui par minimisation de l'aire de l'interface liquide/gaz tendent à défavoriser l'étalement). Les énergies interfaciales  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma_{SV}$  ne sont pas facilement mesurables, contrairement aux angles de contact statiques et à la tension de surface pour lesquelles différentes méthodes de mesure existent.

### Hystérésis de l'angle de contact

Sur un substrat réel, la surface présente des défauts qui peuvent être chimiques ou physiques (irrégularités, rugosité).

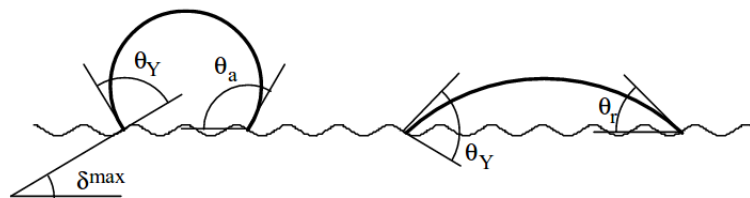


Figure 1.16 – Représentation schématique de l'effet de rugosité sur l'angle de contact apparent (d'après [116])

L'angle de contact observé dépend de la façon dont la goutte est déposée. Une façon simple de constater cela est de déposer une goutte à l'aide d'une seringue. Sans provoquer de déplacement de la ligne triple. L'angle de contact observé est susceptible d'être plus important que l'angle de contact statique  $\theta_s$ , lorsque l'on gonfle la goutte. L'angle d'avancé est donné par la valeur limite  $\theta_a$  obtenue avant le déplacement de la ligne triple. Au contraire, par aspiration de la goutte, la valeur seuil atteinte

est l'angle de reculée  $\theta_r$ . On appelle hystérésis de l'angle la différence entre ces deux angles limites  $\theta_a$  et  $\theta_r$ .

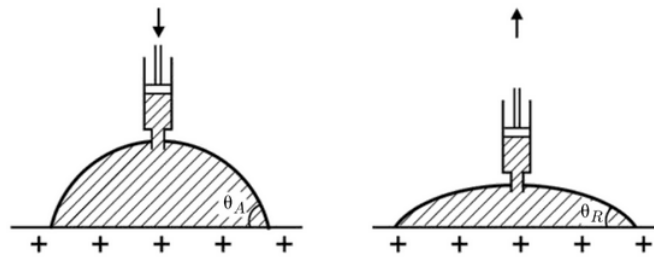


Figure 1.17 – Angle d'avancée (gonflement de la goutte) et angle de reculée (aspiration de la goutte) (d'après [51])

Les imperfections de surface du support permettent un phénomène d'ancrage au niveau de la ligne triple. Ces imperfections modifient aussi l'angle de contact moyen, l'état de surface du substrat solide a alors été parfois modifié afin d'obtenir volontairement certaines propriétés de mouillage comme la superhydrophobie. Dans le cas d'une surface hydrophile rugueuse, de nombreux travaux ont été menés pour comprendre l'influence de la rugosité sur l'angle apparent. On citera notamment deux modèles couramment considérés dans la littérature, le modèle de Wenzel [131] et le modèle de Cassie-Baxter [22].

### Angle de contact dynamique : définition et modèles

À partir de la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle quelques équipes ont porté leur attention sur la dynamique du mouillage. Assez rapidement, il a été observé l'existence d'une corrélation entre l'angle de contact dynamique et la vitesse du liquide. Si aucune approche modèle universelle n'a été développée à l'heure actuelle, il existe néanmoins deux approches théoriques connues. L'une s'intéresse, à l'échelle du film lubrifiant, à la dissipation d'énergie au voisinage de la ligne triple [12, 11]. La seconde approche est basée sur la cinétique hydrodynamique qui considère que la dissipation d'énergie est engendrée par l'écoulement visqueux du fluide [60, 128, 35, 125, 28, 27]. Par ailleurs, certains tentent de coupler ces deux approches dans un modèle unique [29, 99]. Ces approches théoriques tiennent compte des forces visqueuses, des interactions liquide/solide au niveau de la ligne triple et de la nature du substrat solide. Dans le cas de l'approche hydrodynamique, les phénomènes de dissipation visqueuse sont considérés comme prédominants et moteur du mouvement de la ligne triple. Les relations établies définissent l'évolution de l'angle de contact dynamique  $\theta_d$  en fonction de l'angle de contact statique  $\theta_s$  et le nombre capillaire. Le nombre capillaire est défini comme le rapport des effets visqueux sur les forces interfaciales par la relation suivante :

$$Ca = \frac{\mu V}{\gamma} \quad (1.8)$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide,  $\gamma$  la tension de surface liquide/gaz et  $V$  la vitesse du front de fluide. Hoffman a constaté expérimentalement que l'angle de contact dynamique apparent pouvait être exprimé en fonction du nombre capillaire à la puissance 1/3. Voinov [128] et de Gennes [28] proposent les expressions suivantes cohérentes avec les observations d'Hoffman [60] :

1. Voinov [128] :

$$\theta_d^3 = \theta_s^3 + 9Ca \ln \left( \frac{L}{l} \right) \quad (1.9)$$

où  $\theta_d$  est l'angle de contact dynamique macroscopique observé à une certaine échelle  $L$  et  $\theta_s$  est l'angle d'équilibre imposé comme condition aux limites au niveau microscopique, à l'échelle  $l$ . Cette relation est valable pour  $L \gg l$

2. De Gennes [28] :

$$\theta_d (\theta_d^2 - \theta_s^2) = 6 \ln \left( \frac{L}{l} \right) Ca \quad (1.10)$$

où  $l$  et  $L$  correspondent respectivement aux longueurs de coupure microscopique et macroscopique.

Cette approche Hoffman-Tanner-De Gennes se révèle être une bonne approximation pour des angles de contact statiques faibles. Dans le cas de fluides partiellement mouillants, Voinov [128] a mené un développement analytique proche conduisant à la relation (1.9). Ces deux modèles se ressemblent beaucoup, dans les deux cas un polynôme d'ordre 3 dépendant de l'angle de contact dynamique  $\theta_d$  est proportionnel au nombre capillaire. En considérant, une longueur de coupure microscopique de l'ordre de quelques molécules et une longueur de coupure macroscopique proche d'une longueur capillaire, il est courant d'estimer un rapport d'échelle tel que  $\ln \left( \frac{L}{l} \right) \approx 10$ . Les prédictions de ces modèles sont très proches (cf. figure 1.19) pour de faibles variations du nombre capillaire. Ces deux modèles prévoient une transition de mouillage pour un nombre capillaire critique  $Ca_c$ . Pour des nombres capillaires négatifs (équivalent à une ligne de contact qui recule), la transition se repère par une tangente infinie de la courbe  $\theta_d = f(Ca)$  (cf. figure 1.18).

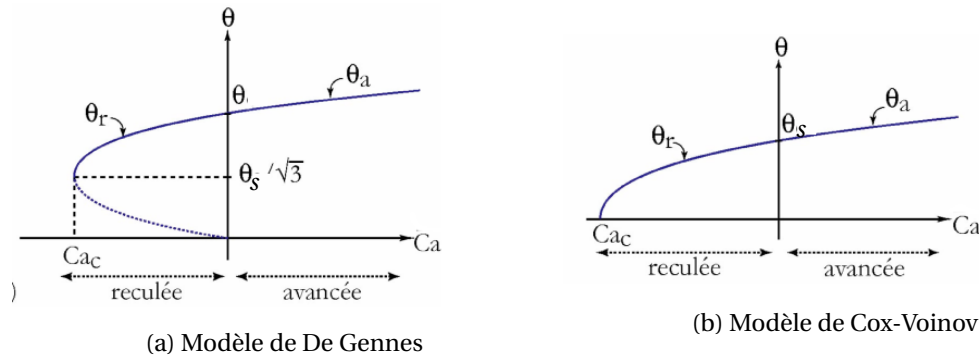


Figure 1.18 – Évolution de l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire [9]

De nombreuses corrélations expérimentales ont également été proposées pour prédire l'évolution de l'angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire [16, 63].

1. Jiang [63] propose la corrélation suivante établie pour 5 fluides sur du verre :

$$\frac{\cos \theta_s - \cos \theta_d}{\cos \theta_s + 1} = \tanh (4,96 Ca^{0,702}) \quad (1.11)$$

2. Bracke [16] :

$$\cos \theta_d = \cos \theta_s - 2(1 + \cos \theta_s) Ca^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Le domaine d'application de ces corrélations est limité à de faibles nombres capillaires. Le comportement de ces différentes approches pour  $\theta_s = 0^\circ$  et  $\ln \left( \frac{L}{l} \right) = 10$  est reporté sur la figure 1.19.

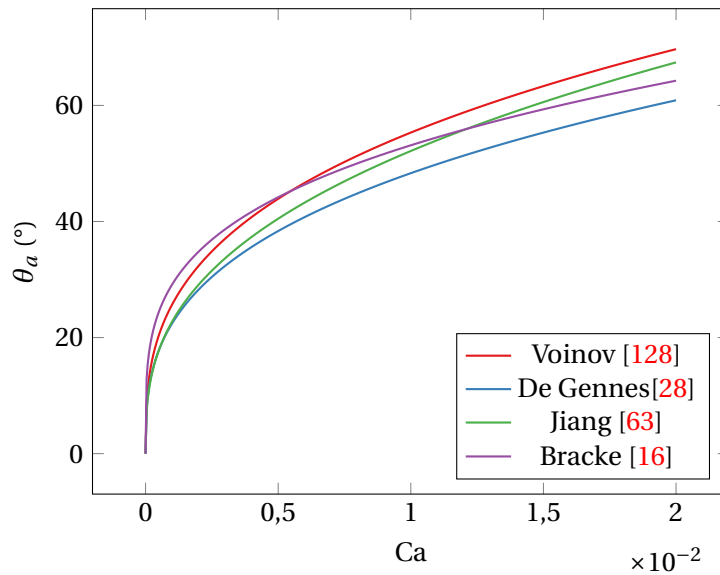


Figure 1.19 – Comparaison des lois d'évolution de l'angle de contact d'avancée en fonction du nombre capillaire pour  $\theta_s = 0^\circ$  et  $\ln\left(\frac{L}{\gamma}\right) = 10$

Dans cette situation ( $\theta_s = 0^\circ$  et  $\ln\left(\frac{L}{\gamma}\right) = 10$ ), les différents modèles conduisent à de fortes variations de l'angle dynamique et sont tous cohérents entre eux.

Finalement, la description de l'étalement d'une goutte sur une surface, qui est un phénomène a priori ordinaire, demeure visiblement encore aujourd'hui incomplète. La définition des différentes échelles considérées dans les modèles comme ceux de Cox-Voinov [128] et de De Gennes [28] et du transfert entre ces échelles reste aujourd'hui un problème ouvert. La valeur de l'angle de contact à l'échelle microscopique, bien que souvent considérée comme égale à celle prédite par Young, pose elle aussi un problème dès lors que l'on considère la notion d'hystérésis. Cet angle sert pourtant bien souvent de condition à la limite lorsque l'on souhaite modéliser ces phénomènes. Ces difficultés théoriques suscitent quelques interrogations sur la nature de l'angle mesuré expérimentalement macroscopiquement. Même si l'augmentation de l'angle de contact avec le nombre Capillaire est observée, sa prédiction théorique reste délicate.

### 1.2.3 Dynamique d'une ascension capillaire

Les premières observations d'ascensions capillaires remontent aux XVII<sup>ème</sup> et XVIII<sup>ème</sup> siècle.

#### Loi de Jurin

Borelli [13] et Hauskbee [57] ont conduit de larges études expérimentales sur des ascensions capillaires dans un tube. Ils ont démontré expérimentalement que la hauteur d'équilibre atteinte par le fluide était proportionnelle à l'inverse du rayon du tube. Ces observations ont par la suite été confirmées théoriquement et la hauteur d'équilibre appelée hauteur de Jurin est donnée par la relation (1.13).

$$h_{eq} = \frac{2\gamma \cos\theta_s}{\rho g r} \quad (1.13)$$

où  $\theta_s$  est l'angle de contact statique,  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $r$  le rayon du capillaire. Cette loi est définie pour un rayon de tube inférieur à la longueur capillaire définie par l'équation (1.4).

#### Régimes de montée capillaire dans un tube

La cinétique d'ascension spontanée dans un tube de rayon  $r$  inférieur à la longueur capillaire a été étudiée par de nombreux auteurs comme Washburn [130], Bosanquet [17], Quéré [104] et Fries [48].

Ils ont mis en exergue différents régimes au cours d'une ascension capillaire et défini des temps de transition entre ces différents régimes. Fries [46] écrit un bilan de quantité de mouvement sur le système composé d'un tube de rayon  $r$  et d'un réservoir contenant un fluide ayant pour caractéristiques une masse volumique  $\rho$ , une viscosité dynamique  $\mu$ , une tension de surface liquide/gaz  $\gamma$  et un angle de contact statique entre le fluide et la paroi solide  $\theta_s$ . Ce bilan conduit à une équation complexe qui le plus souvent est simplifiée. Dans le cas de tubes de faibles diamètres, il est commun de négliger l'influence des termes liés aux phénomènes se déroulant à l'entrée du tube et dans le réservoir. Ces simplifications conduisent à l'équation suivante :

$$\frac{d}{dt}(\rho h \dot{h}) = -\frac{8\mu}{r^2} h \dot{h} + \frac{2\gamma \cos\theta}{r} - \rho g h \quad (1.14)$$

Lucas et Washburn ont été les premiers à proposer une solution analytique pour le suivi de la hauteur du front au cours d'une ascension capillaire. Ils établissent cette solution pour un régime où les forces d'inertie et les forces gravitationnelles sont négligées. La comparaison entre cette solution analytique et certains résultats expérimentaux a montré une bonne cohérence mais aussi certaines limites. C'est pourquoi, d'autres équipes se sont ensuite attachées à résoudre l'équation sous d'autres hypothèses. Une ascension capillaire peut ainsi être successivement décrite par : un régime inertiel, un régime visco-inertiel, un régime visqueux et un régime visco-gravitationnel.

**Régime inertiel** Quéré [104] a étudié en détail le régime inertiel d'une ascension capillaire. Il correspond aux premiers instants après la mise en contact du tube avec le réservoir. Pour établir la solution associée à ce régime, les termes liés aux forces visqueuses et gravitationnelles sont négligés dans l'équation différentielle (1.14), il obtient la solution suivante :

$$h(t) = t \sqrt{\frac{2\gamma \cos\theta}{\rho r}} \quad (1.15)$$

Dans ce cas, la vitesse d'ascension est constante. Cette loi reste correcte pour un intervalle de temps limité au-delà duquel les forces visqueuses ne sont plus raisonnablement négligeables. Fries [48] définit des temps de transition entre régimes correspondant aux instants au-delà desquels la déviation entre les solutions propres à chaque régime est supérieure à 3%. Le temps de transition  $t_1$  entre le régime inertiel et le régime visco-inertiel est ainsi défini par la relation suivante :

$$t_1 = 0,1856 \times \tau \quad (1.16)$$

où  $\tau = \frac{\rho r^2}{8\mu}$  est communément défini comme le temps caractéristique de transition entre le régime inertiel et le régime visqueux [117].

**Régime visco-inertiel** Dans ce cadre, seule l'influence de la gravité est négligée, Bosanquet [17] obtient la solution suivante :

$$h(t) = \sqrt{\frac{\gamma r \cos\theta}{2\mu} \left( t - \frac{\rho r^2}{8\mu} \left( 1 - \exp\left(-\frac{8\mu}{\rho r^2} t\right) \right) \right)} \quad (1.17)$$

Le temps de transition  $t_2$  entre le régime visco-inertiel et le régime purement visqueux est défini par Fries [48] par la relation suivante :

$$t_2 = 16,921 \times \tau \quad (1.18)$$

**Régime visqueux** Washburn [130] propose une solution connue sous le nom de loi de Washburn de la forme suivante :

$$h(t) = \sqrt{\frac{\gamma r \cos\theta}{2\mu} t} \quad (1.19)$$

Il est évident que la solution donnée par cette loi aux instants courts n'est pas représentative de la physique réelle, puisque quand  $t \rightarrow 0$ , la vitesse d'imprégnation tend alors vers l'infini. Il est primordial pour les temps très courts de considérer les effets inertiels et donc de se rattacher à l'analyse proposée par Quéré [104].

**Régime visco-gravitationnel** Fries et Dreyer [49] définissent une hauteur de fluide limite au-delà de laquelle il est indispensable de considérer les effets gravitationnels. Cette hauteur de fluide limite correspond à 10% de la hauteur d'équilibre donnée par la loi de Jurin. Washburn [130] a déterminé une solution analytique sous forme implicite :

$$t(h) = -\frac{8\mu}{\rho gr^2}h - \frac{\gamma \cos\theta}{r} \frac{16\mu}{(\rho gr)^2} \ln\left(1 - \frac{\rho gr}{2\gamma \cos\theta}h\right) \quad (1.20)$$

Fries [48, 47] propose, lui, une solution explicite de la forme :

$$h(t) = \frac{\alpha}{\beta} \left[ 1 + W\left(-\exp\left(-1 - \frac{\beta^2}{\alpha}t\right)\right) \right] \quad (1.21)$$

Où  $\alpha = \frac{\gamma r \cos\theta}{4\mu}$  et  $\beta = \frac{\rho gr^2}{8\mu}$  et  $W$  est la fonction de Lambert. A la fin de ce régime visco-gravitationnel, l'équilibre entre la pression capillaire et la pression hydrostatique est atteint, la hauteur d'équilibre est donnée par la loi de Jurin (1.13).

Une limite, souvent discutée, de ces modèles concerne l'angle de contact considéré. Dans toutes ces lois, il s'agit de l'angle de contact statique  $\theta_s$ . Ce choix peut être remis en cause surtout dans les premiers instants d'une ascension capillaire. Il peut s'avérer judicieux de coupler ces modèles avec les lois exprimant un angle de contact dynamique en fonction du nombre capillaire (cf. 1.2.2). Néanmoins, dès lors que le nombre capillaire est assez faible, l'approximation  $\theta_d \approx \theta_s$  est la plupart du temps admise. Siebold [117] a notamment analysé ce point dans ces travaux et a constaté d'importantes variations de l'angle de contact au cours d'une ascension capillaire dans un tube. Une série d'essais d'ascensions capillaires dans un tube de verre est menée avec différents alcanes, choisis pour leur bonne mouillabilité sur le verre. L'angle de contact apparent en cours d'ascension capillaire évolue jusqu'à atteindre la valeur attendue à l'équilibre,  $0^\circ$  ici. Il s'est avéré que l'angle de contact apparent observé pouvait atteindre d'importantes valeurs ( $\approx 50^\circ$ ). Siebold [117] compare notamment deux captures (cf. figure 1.20) du ménisque lors d'une ascension capillaire de dodécane.

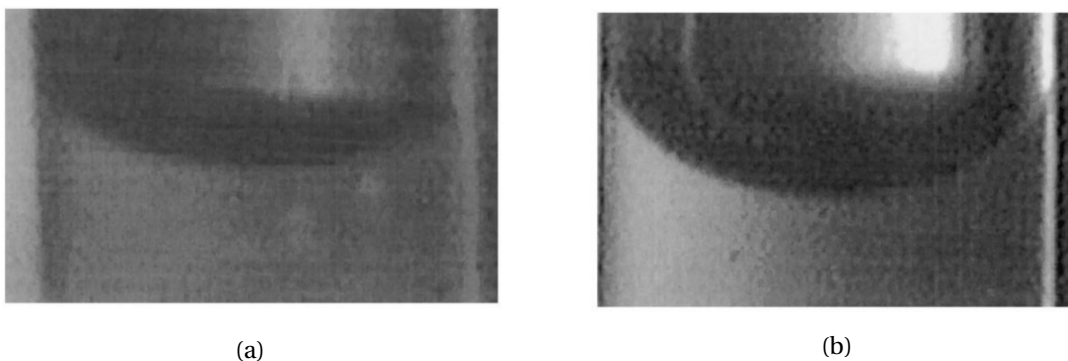


Figure 1.20 – Captures du ménisque de dodécane en cours d'ascension capillaire (a) et à l'équilibre (b) (d'après [117])

Pour déterminer l'angle de contact apparent, il est admis que le ménisque est assimilable à une portion de sphère. Le traitement de la première capture (figure 1.20 (a)) conduit à un angle de contact de  $33^\circ$ , alors que la seconde permet de bien vérifier que l'angle de contact statique obtenu à l'équilibre

est proche de  $0^\circ$ . Siebold [117] constate de manière évidente que l'angle de contact dynamique varie en fonction de la vitesse d'ascension capillaire. Il a donc analysé l'évolution de l'angle de contact en fonction du nombre capillaire (*cf.* figure 1.21).

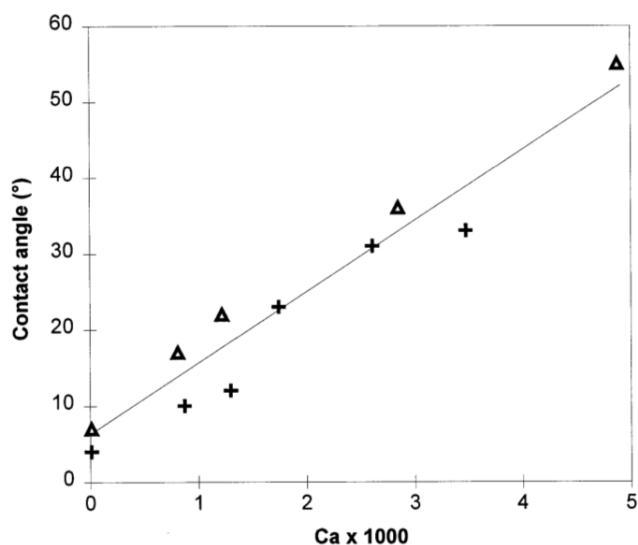


Figure 1.21 – Évolution de l'angle de contact apparent en fonction du nombre capillaire pour l'octane ( $\Delta$ ) et le dodécane (+) [117]

La relation linéaire qu'il obtient est en contradiction avec les différentes lois présentées précédemment (*cf.* 1.2.2). Ngan et Dussan [89] avaient également déjà mis en avant certaines limites à l'approche hydrodynamique notamment proposée par Hoffman [60]. L'évolution de l'angle de contact dynamique au cours d'une ascension capillaire dans un tube reste aujourd'hui sujette à discussion.

Cette section contient une description des différents modèles associés à la cinétique d'une ascension capillaire dans un tube. Elle met également en avant certaines limites qui concernent notamment l'évolution de l'angle de contact dynamique au cours d'une ascension capillaire. Ces modèles descriptifs sont parfois étendus et adaptés à l'étude d'imprégnations capillaires de milieux poreux. Ces écoulements vont être décrits dans la section suivante, ils mettent en jeu des phénomènes complexes à différentes échelles.

## 1.3 Écoulements au sein de milieux poreux

### 1.3.1 Généralités

Les milieux poreux sont très nombreux dans notre environnement quotidien : le sol, les roches, les coraux, les filtres de nos appareils, les éponges, le papier, bien d'autres éléments pourraient encore compléter cette liste. Ils sont constitués d'une matrice solide et d'un espace poral. Les pores composant le réseau de pores peuvent être distingués en deux classes : les pores isolés qui constituent des volumes «morts» et les pores interconnectés. Les pores isolés (pores fermés au sein du milieu ou pores uniquement ouverts sur une surface du milieu) ne participent pas au transport de matière au sein du milieu contrairement aux pores interconnectés. Ces milieux ont beaucoup été étudiés, mais de par leur structure complexe ils nécessitent encore des études complémentaires pour mieux comprendre leurs propriétés mécaniques et les phénomènes de transport qui se produisent en leur sein. L'analyse de l'écoulement au sein d'un milieu poreux peut être abordée selon différentes échelles comme notamment : l'échelle du pore, l'échelle locale ou aussi appelée échelle de Darcy et l'échelle macroscopique. Cette distinction d'échelles fait résonance avec le caractère multi-échelles des matériaux composites



envisagés pour l'application industrielle (cf. figure 1.5).

À l'échelle du pore, les grains constitutifs du milieu se distinguent, les équations régissant alors l'écoulement sont selon le régime, les équations de Navier-Stokes ou les équations de Stokes. Ces équations seront introduites ultérieurement. A l'échelle macroscopique, le milieu poreux est étudié comme un milieu continu et homogène. L'écoulement à cette échelle est décrit par la loi de Darcy pour les écoulements monophasiques et la loi de Darcy généralisée pour les écoulements polyphasiques. Ces équations seront également détaillées par la suite. Elles sont obtenues par des méthodes de changement d'échelle comme la prise de moyenne volumique. Le passage à cette échelle nécessite alors la définition d'un volume élémentaire représentatif (VER). Ce choix est crucial pour une bonne représentativité des phénomènes. Un milieu poreux est notamment caractérisé par une grandeur appelée porosité. En considérant, à l'échelle du pore, une fonction indicatrice de phase  $\phi$  qui est nulle pour la phase solide et égale à 1 dans l'espace poral la porosité  $\varepsilon$  du milieu est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{1}{V} \int_V \phi dV \quad (1.22)$$

où  $V$  est le volume de prise de moyenne. La porosité  $\varepsilon$  évolue en fonction du volume  $V$  d'intégration considéré. Comme illustré sur la figure 1.22, à partir d'un certain volume  $V$  la porosité atteint un plateau. Le volume élémentaire représentatif (VER) doit être défini sur ce plateau, c'est à dire entre  $V_{\min}$  et  $V_{\max}$ .

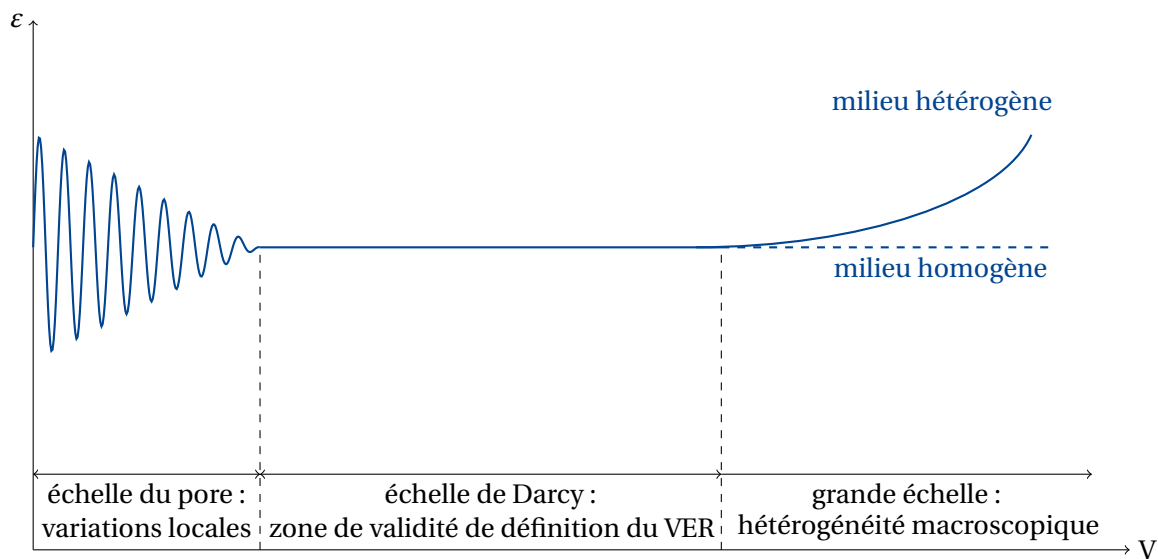


Figure 1.22 – Évolution de la porosité en fonction du volume de prise de moyenne : définition du VER

Le VER doit être largement supérieur à la taille des pores et largement inférieur à la longueur caractéristique de l'échelle macroscopique du milieu poreux. La porosité est alors classiquement définie comme le rapport du volume de pore sur le volume total du milieu. Cette grandeur s'exprime généralement en pourcentage.

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} \quad (1.23)$$

Le passage de l'échelle du pore à l'échelle de Darcy s'effectue alors via la méthode de prise de moyenne sur le VER. La zone de validité du VER, précédemment définie, peut varier selon la grandeur physique considérée (vitesse, pression, porosité, ...). Ce qui implique un travail important à effectuer pour déterminer le VER valable pour toutes les variables du problème physique étudié.

### 1.3.2 Écoulements en milieux poreux saturés : loi de Darcy

Henry Darcy connu pour ses travaux sur l’approvisionnement en eau potable s’est particulièrement intéressé vers la moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle à l’écoulement d’eau au travers d’une colonne de sable. L’objectif de son étude expérimentale est d’évaluer la perte de charge générée par la couche de sable qui joue le rôle de filtre. La loi phénoménologique à laquelle il aboutit permet d’exprimer le débit  $Q$  en fonction de la section de la zone d’écoulement  $S$ , de la différence de pression entre les bornes de la colonne et de la longueur de la colonne  $L$ .

$$Q = -KS \frac{\Delta P}{L} \quad (1.24)$$

$K$  est un coefficient défini dans ses écrits comme la conductivité hydraulique, ce n’est pas une propriété intrinsèque du milieu, il dépend de la perméabilité  $k$  du milieu et de la viscosité  $\mu$  du fluide traversant.

$$K = \frac{k}{\mu} \quad (1.25)$$

La perméabilité  $k$  est, elle, une caractéristique propre du milieu étudié, elle est homogène à une surface. Elle s’exprime couramment en darcy ( $1 \text{ darcy} \approx 0,987 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ). Cette grandeur quantifie l’aptitude d’un écoulement monophasique d’un fluide incompressible à traverser un milieu poreux. La loi établie par Darcy exhibe la proportionnalité qui existe entre le débit de l’écoulement traversant le milieu poreux et le gradient de pression aux bornes du milieu. Cette loi vérifiée expérimentalement pour un écoulement monodimensionnel a été formalisée pour un écoulement tridimensionnel dans un matériau anisotrope (équation (1.26)) par des méthodes de changement d’échelle [111, 132] à partir des équations de Stokes qui régissent l’écoulement du fluide à l’échelle du pore.

$$\vec{v} = -\frac{\bar{k}}{\mu} (\nabla p - \rho \vec{g}) \quad (1.26)$$

où  $\vec{v}$  est la vitesse de Darcy (ou vitesse de filtration),  $\bar{k}$  est le tenseur de perméabilité,  $p$  la pression et  $\vec{g}$  l’accélération de la pesanteur. Dans la plupart des cas ce tenseur est très difficile à évaluer, une estimation numérique peut parfois être calculée sous réserve d’une bonne description de la topologie du milieu. L’étude d’un milieu poreux isotrope ou d’un écoulement unidirectionnel permet de réduire le tenseur à une seule composante scalaire  $k$ . Cette perméabilité peut être déterminée expérimentalement soit par une mesure de perte de charge pour un écoulement à débit imposé, soit par une mesure de débit à perte de charge fixe. La perméabilité est alors identifiée à partir de la loi de Darcy. Elle peut également être estimée à partir de paramètres structuraux caractéristiques du milieu poreux. Une corrélation fréquemment utilisée est la relation de Kozeny-Carman donnée par :

$$k = \frac{\varepsilon^3}{F T S^2 (1 - \varepsilon)^2} \quad (1.27)$$

où  $F$  est un facteur de forme,  $S$  la surface spécifique et  $T$  la tortuosité. La tortuosité est parfois définie comme le rapport entre la longueur  $L$  d’une ligne de courant séparant deux points et la distance  $L'$  entre ces deux points (cf. figure 1.23).

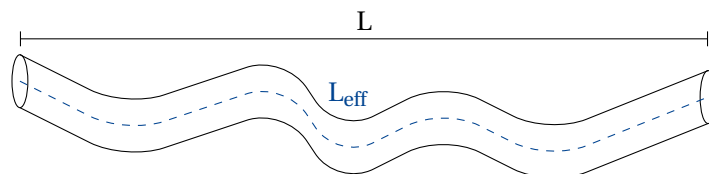


Figure 1.23 – Pore « tortueux »

Pour un milieu poreux composé de grains sphériques de dimension caractéristique  $d_g$ , l'équation (1.27) se simplifie :

$$k = \frac{d_g^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (1.28)$$

Après ce paragraphe sur les écoulements en milieux poreux saturés, il est important de détailler les modèles associés à l'imprégnation capillaire d'un milieu poreux puisque cela correspond à une partie des phénomènes gouvernant l'étape de densification du procédé d'élaboration du matériau composite étudié.

### 1.3.3 Écoulements en milieux poreux insaturés

#### Équation de Richards

Le caractère multi-échelles du matériau considéré (*cf.* figure 1.5) est traité via la méthode de prise de moyenne. Cette dernière, appliquée aux équations de Stokes conduit à la loi de Darcy généralisée (équation (1.29)) [111, 132, 71]. Les tenseurs couplés rendant compte du couplage visqueux entre les phases, qui apparaissent lors de la prise de moyenne des équations de Stokes [71], sont dans la plupart des cas négligeables comme les travaux de Zarcone [143] l'illustrent. Seul l'écoulement de la phase liquide est considéré ici, la seconde phase étant un gaz de mobilité telle que sa pression peut être considérée comme uniforme

$$\langle \mathbf{v}_l \rangle = -\frac{\overline{k}_l}{\mu_l} \left( \nabla \langle p_l \rangle^l - \rho_l \mathbf{g} \right) \quad (1.29)$$

où  $\overline{k}_l$  est le tenseur de perméabilité effective à la phase liquide qui se réduit à la grandeur scalaire  $k_l$  dans le cas d'un milieu isotrope,  $\langle \mathbf{v}_l \rangle$  est la vitesse moyenne de la phase liquide,  $\langle p_l \rangle^l$  la pression moyenne intrinsèque de la phase liquide respectivement définies par :

$$\langle \mathbf{v}_l \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_l} \mathbf{v}_l dV \quad (1.30)$$

$$\langle p_l \rangle^l = \frac{1}{V_l} \int_{V_l} p_l dV \quad (1.31)$$

où  $V$  est le volume élémentaire représentatif (précédemment défini) choisi pour la prise de moyenne et  $V_l$  le volume de la phase liquide. Dans la suite du manuscrit, les notations sont simplifiées :  $\mathbf{v}_l = \langle \mathbf{v}_l \rangle$ ,  $p_l = \langle p_l \rangle^l$  et  $p_g = \langle p_g \rangle^g$ . La saturation  $S_l$  en phase liquide est définie localement comme le rapport entre le volume de liquide et le volume de pore :

$$S_l = \frac{\varepsilon_l}{\varepsilon} \quad (1.32)$$

où  $\varepsilon_l$  est la fraction volumique de la phase liquide et  $\varepsilon$  la porosité. Le modèle est complété par l'équation de continuité appliquée à la phase liquide :

$$\frac{\partial (\varepsilon S_l)}{\partial t} + \nabla \cdot \langle \mathbf{v}_l \rangle = 0 \quad (1.33)$$

L'équation générale de l'écoulement d'un fluide au sein d'un milieu poreux non saturé est l'équation de Richards (équation (1.34)), elle est obtenue en combinant les équations (1.33) et (1.29).

$$\frac{\partial (\varepsilon S_l)}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\frac{k_l}{\mu_l} (\nabla p_l - \rho_l \mathbf{g}) \right) = 0 \quad (1.34)$$

La résolution complète du problème de fermeture lors du changement d'échelle nécessiterait une description très précise à toutes les échelles. Ce travail n'a pas été abordé dans ce projet. Le modèle est donc complété par des lois phénoménologiques.

### 1.3. Écoulements au sein de milieux poreux

La perméabilité relative est définie comme le rapport entre la perméabilité effective à la phase liquide et la perméabilité absolue du milieu poreux aussi appelée perméabilité géométrique ou encore perméabilité intrinsèque. Elle est donc définie par la relation (1.35) pour un milieu isotrope.

$$k_r = \frac{k_l}{k} \quad (1.35)$$

Cette perméabilité relative est une fonction de la saturation en liquide  $S_l$ . La pression capillaire est définie comme la différence de pression entre la phase gazeuse et la phase liquide. C'est aussi une fonction de la saturation en liquide  $S_l$ .

$$p_c = p_g - p_l \quad (1.36)$$

Sous l'hypothèse d'une pression dans la phase gazeuse constante et égale à  $p_0$  la pression atmosphérique, les équations (1.34) peuvent alors s'écrire :

$$\frac{\partial \varepsilon S_l}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\frac{k_r(S_l) k}{\mu_l} \left( \frac{\partial p_c(S_l)}{\partial S_l} \nabla S_l - \rho_l \mathbf{g} \right) \right) = 0 \quad (1.37)$$

Il est nécessaire d'introduire des lois phénoménologiques pour décrire la perméabilité relative et la pression capillaire en fonction de la saturation en phase liquide,  $S_l$ . En pratique, un incrément de pression est imposé, une fois l'équilibre atteint, la saturation est mesurée, ce qui permet d'établir les courbes de pression capillaire. La courbe obtenue à partir d'une croissance de la saturation de la phase mouillante est appelée courbe d'imbibition, celle obtenue avec une décroissance de la saturation de la phase mouillante est appelée courbe de drainage (cf. figure 1.24).

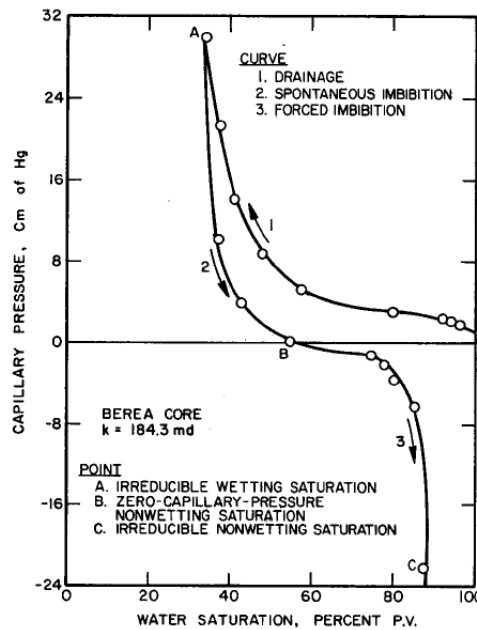


Figure 1.24 – Courbes expérimentales de pression capillaire sur un grès de Berea [3]

Pour une saturation en fluide mouillant donnée, les deux phases peuvent être réparties différemment. La pression capillaire pour un état d'équilibre dépend donc de la manière dont cet état a été atteint, elle dépend également de la mouillabilité et de la structure des pores [3]. Les courbes de drainage et d'imbibition ne sont donc pas superposées. On parle d'hystérésis de la pression capillaire. Cette hystérésis est alimentée par des phénomènes de mouillabilité et de piégeage d'une quantité de fluide déplacé. Il existe alors une saturation irréductible en phase mouillante  $S_{li}$  (donnée par l'abscisse du point A sur la figure 1.24) et une saturation résiduelle en phase non mouillante  $S_{nr}$  (calculée à partir de l'abscisse du point C). De nombreux modèles empiriques reliant la pression capillaire à

## Chapitre 1. Les nouvelles voies de développement de matériaux composites à matrice céramique

la saturation ont été développés pour l'industrie pétrolière ou l'hydrogéologie. Malgré leurs limites, ces modèles fournissent une bonne base pour analyser des résultats expérimentaux. Parmi tous les modèles existants dans la littérature, trois sont couramment utilisés :

- l'équation de Garner [45] :

$$S_l = \frac{1}{1 + c_1 p_c^{c_2}} \quad (1.38)$$

avec  $c_1$  et  $c_2$  des constantes à déterminer

- la relation de Van Genuchten [52]

$$S_l = \left( \frac{1}{1 + c_1 p_c^{c_2}} \right)^{c_3} \quad (1.39)$$

avec  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  des constantes à déterminer

- les équations de Brooks et Corey [25]

$$S_l^* = \frac{S_l - S_{li}}{1 - S_{li}} = \left( \frac{p_b}{p_c} \right)^\lambda \quad (1.40)$$

où  $S_l^*$  est la saturation réduite,  $p_b$  est la pression d'entrée et  $\lambda$  est l'indice de distribution de taille de pores. Plus la taille des pores du milieu poreux sera uniforme plus l'indice sera élevé. C'est une propriété du milieu qui doit être déterminée expérimentalement, il est par exemple commun d'utiliser un indice de l'ordre de 2 pour des grès consolidés [25].

La courbe de pression capillaire proposée par Brooks et Corey [25] (équation (1.40)) est représentée sur la figure 1.25.

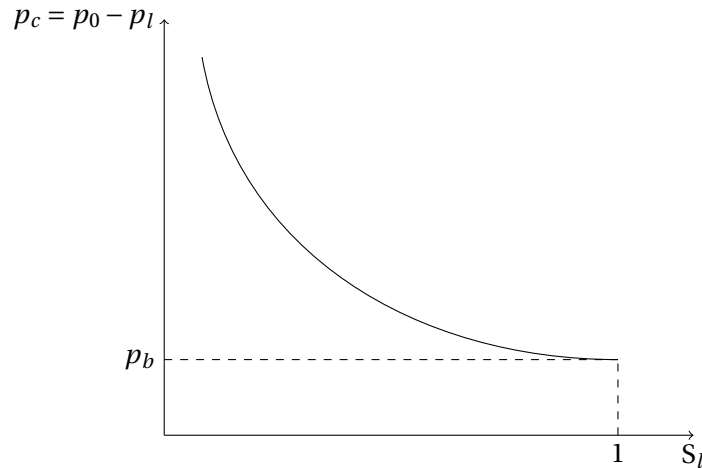


Figure 1.25 – Courbe de pression capillaire, équation (1.40) [25]

Comme l'illustre la figure 1.25 pour une saturation en phase liquide égale à 1, la pression capillaire est fixée et égale à la pression d'entrée  $p_b$ . Ce qui rend la pression liquide constante dans une zone saturée et revient à négliger l'ensemble des pertes visqueuses dans cette zone. Cette formulation n'est donc pas adaptée pour ce cas là [90]. C'est pourquoi, une formulation en pression liquide de l'équation de Richards est parfois privilégiée (équation (1.41)) en inversant la relation entre la pression capillaire et la saturation en phase liquide.

$$\frac{\partial (\varepsilon S_l)}{\partial p_l} \frac{\partial p_l}{\partial t} + \nabla \cdot \left( - \frac{k_r(S_l) k}{\mu_l} (\nabla p_l - \rho_l \mathbf{g}) \right) = 0 \quad (1.41)$$

La pression liquide reste ainsi correctement définie dans les zones saturées. La relation entre la perméabilité relative et la saturation en phase liquide peut, elle, être appréhendée par différents modèles semi-empiriques que décrivent les auteurs suivants :

— Brooks et Corey [25] :

$$k_r = S_l^{\left(\frac{2+3\lambda}{\lambda}\right)} \quad (1.42)$$

— Van Genuchten [52] :

$$k_r = S_l^{1/2} \left[ 1 - \left( 1 - S_l^{1/c_3} \right)^{c_3} \right]^2 \quad (1.43)$$

avec  $c_3$  la constante apparaissant dans l'équation (1.39)

— Irmay [61] :

$$k_r = S_l^3 \quad (1.44)$$

Cette formulation est équivalente à celle de Brooks et Corey dans le cas d'un milieu où la distribution de la taille des pores est uniforme.

L'équation de Richards est une description possible de l'imprégnation d'un milieu poreux mais ce n'est pas la seule. À l'échelle macroscopique, il est courant de retrouver une loi dont la forme est proche de la loi de Washburn définie pour un tube capillaire (équation (1.19)). Différentes formes de cette loi sont présentées dans le paragraphe suivant.

### Loi de Washburn pour un milieu poreux

La description de l'imprégnation d'un milieu poreux par une loi similaire à la loi de Washburn pour un capillaire est couramment utilisée. Le diamètre du tube capillaire est substitué dans l'équation (1.19) par un diamètre apparent noté  $d_{\text{eff}}$  caractéristique de l'imprégnation capillaire du milieu poreux étudié.

$$h(t) = \sqrt{\frac{\gamma d_{\text{eff}} \cos \theta}{4\mu} t} \quad (1.45)$$

Cette grandeur  $d_{\text{eff}}$  retranscrit toute la structure complexe du milieu poreux, elle n'est a priori pas mesurable au sens d'une longueur. L'angle de contact  $\theta$  à considérer reste encore un problème ouvert, beaucoup de travaux considèrent l'angle de contact statique, mais en réalité il faut considérer l'angle de contact d'avancée. Cependant, comme illustré dans le cas du capillaire, c'est une donnée difficile d'accès et le lien avec la vitesse de d'imprégnation n'est pas parfaitement connu. Dullien [34] propose un modèle pour le calcul du diamètre effectif, ce modèle est adapté aux écoulements au sein d'arrangements denses de sable. Dullien décrit dans ses travaux à la fois le calcul d'un diamètre effectif  $d_{\text{eff}}$  caractéristique de l'imprégnation de ces milieux et le calcul d'une perméabilité géométrique  $k$  pour ce type d'arrangement qui sera introduite par la suite. Dullien [34] assimile les sables consolidés, pour le calcul du diamètre effectif  $d_{\text{eff}}$ , à un enchaînement de tubes de différentes sections, dans lequel l'écoulement respectif obéit à une loi de Poiseuille (cf figure 1.26).

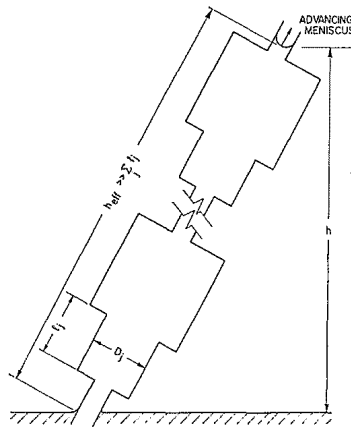


Figure 1.26 – Modèle de Dullien : pores de section variable [34]

## Chapitre 1. Les nouvelles voies de développement de matériaux composites à matrice céramique

Une écriture généralisée de la conservation du débit à  $n$  unités de base composées chacune de  $j$  segments conduit à :

$$Q = \frac{\pi}{128\mu} \frac{\sum_j l_j}{\sum_j \frac{l_j}{D_j^4}} \frac{\Delta P}{h_{\text{eff}}} \quad (1.46)$$

où  $h_{\text{eff}}$  est la distance effective parcourue par le fluide ( $h_{\text{eff}} = \sum_j l_j$ ). Le saut de pression  $\Delta P$  peut s'exprimer en régime visqueux par l'intermédiaire de la loi de Laplace (1.2) et dépend du diamètre du segment dans lequel se trouve le menisque. On se place par ailleurs dans le cadre d'une situation idéale d'un mouillage total ( $\cos\theta = 1$ ). Ce qui est une hypothèse forte lorsque l'on se réfère aux phénomènes de mouillage dynamique précédemment présentés. Les variations locales brutales de largeur de tube ne sont pas sans conséquence sur le débit qui est alors noté  $Q_m$  où  $m \in 1, 2, \dots, n$ .

$$Q_m = \frac{\pi}{128\mu} \frac{\sum_j l_j}{\sum_j \frac{l_j}{D_j^4}} \frac{4\gamma/D_m}{h_{\text{eff}}} \quad (1.47)$$

Le débit au sein d'un pore  $m$  s'exprime également de la manière suivante :

$$Q_m = \frac{l_m}{t_m} \times \frac{\pi D_m^2}{4} \quad (1.48)$$

où  $t_m$  est le temps nécessaire au fluide pour parcourir le segment  $m$ . La vitesse d'infiltration du fluide notée  $v_{\text{moy}}$  du milieu étudié s'écrit :

$$v_{\text{moy}} = \frac{dh_{\text{eff}}}{dt} = \frac{\sum_m l_m}{\sum_m t_m} = \left( \sum_m l_m \right)^2 \times \left[ 32\mu h_{\text{eff}} \sum_m \frac{l_m \sum_j (l_j/D_j) (D_m/D_j)^3}{4\gamma} \right]^{-1} \quad (1.49)$$

Dullien exprime la vitesse d'infiltration du fluide à partir de la loi de Washburn :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{\gamma d_{\text{eff}}}{8\mu h} \quad (1.50)$$

La combinaison de ces différentes équations, amène Dullien [34] à définir le diamètre apparent caractéristique du milieu imprégné par la relation suivante :

$$d_{\text{eff}} = \frac{hdh}{h_{\text{eff}} dh_{\text{eff}}} \left( \sum_m l_m \right)^2 \times \left[ \sum_m l_m \sum_j (l_j/D_j) (D_m/D_j)^3 \right]^{-1} \quad (1.51)$$

Dans son modèle, il précise que le pré-facteur  $\frac{hdh}{h_{\text{eff}} dh_{\text{eff}}}$  est assimilable à l'inverse de la tortuosité  $T$ . Dans le cas d'écoulements tridimensionnels il a été montré que cette tortuosité était égale à 3 [33]. A l'heure actuelle, en l'absence de données complémentaires sur matériaux réels cette valeur de tortuosité est acceptée. L'introduction d'un facteur normalisant  $a_j = \frac{l_j}{D_j}$  permet de simplifier l'expression du diamètre apparent. Suite à une étude expérimentale, Dullien a observé que les résultats obtenus pour le calcul du diamètre apparent étaient presque identiques à des valeurs calculées avec des coefficients  $a_j$  tous égaux à 1. L'expression du diamètre apparent est alors donnée par l'équation (1.52).

$$d_{\text{eff}} = \frac{1}{3} \left( \sum_m D_m \right)^2 \left( \sum_m D_m \sum_j \left( \frac{D_m}{D_j} \right)^3 \right)^{-1} \quad (1.52)$$

Il a été démontré qu'utiliser 3 diamètres de pores caractéristiques pour le calcul de  $d_{\text{eff}}$  est nécessaire à l'obtention d'un résultat précis. L'analyse de ce modèle révèle que le diamètre de pore effectif ne

correspond pas à une moyenne des diamètres de pores caractéristiques puisqu'il est au moins un ordre de grandeur inférieur aux caractéristiques géométriques observables par porosimétrie au mercure par exemple. Ceci a été confirmé par différentes études expérimentales, car s'il on considère un diamètre effectif de l'ordre du diamètre moyen calculé à partir de la distribution des pores cela conduit à des ordres de grandeurs de vitesse deux à trois fois plus élevés que ceux observés expérimentalement. Cet écart entre le diamètre effectif et le diamètre moyen peut s'expliquer par la dépendance à la structure du milieu, des forces visqueuses et capillaires. Dans le cas des pores de petit diamètre les forces de résistances visqueuses limitent l'ascension alors que dans les pores de diamètre plus important c'est la norme de la force capillaire qui limite l'ascension du liquide.

Il est alors possible d'évaluer la cinétique d'imprégnation d'un milieu poreux en intégrant ce diamètre apparent  $d_{\text{eff}}$  à l'équation (1.45). Patro [98] a également construit un modèle structural à partir d'une géométrie modèle descriptive d'un milieu poreux, proche de celle de Dullien. Il considère le modèle de Washburn (1.45) et soulève la complexité associée à la détermination de ce diamètre apparent  $d_{\text{eff}}$ . Dans son travail, il considère un enchaînement de sections convergentes et divergentes caractérisées par deux rayons distincts  $r_{\text{min}}$  et  $r_{\text{max}}$ . Il aboutit à une expression du rayon apparent ( $r_{\text{eff}} = \frac{d_{\text{eff}}}{2}$ ) donnée par la relation suivante :

$$r_{\text{eff}} = \frac{r_{\text{min}}^4}{r_{\text{max}}^3} \quad (1.53)$$

Afin de donner une interprétation physique à ce rayon apparent, il le décompose de la manière suivante :

$$r_{\text{eff}} = \left( \frac{1/r_{\text{max}}}{1/r_{\text{min}}^2} \right) \times \left( \frac{r_{\text{min}}^2}{r_{\text{max}}^2} \right) \quad (1.54)$$

où le premier terme est assimilable au rapport entre la force capillaire et la force de résistance visqueuse et le second au quotient des aires des différentes sections. En parallèle de ces développements basés sur des écoulements de Poiseuille dans des motifs modèles, White [133] propose une expression du rayon de pore apparent basée sur un raisonnement thermodynamique. Cette expression est établie pour un assemblage monodisperse de particules sphériques, ce rayon est calculé à partir de paramètres caractéristiques du milieu poreux via la relation suivante :

$$r_{\text{eff}} = \frac{2\varepsilon}{(1-\varepsilon)\rho_p S'} \quad (1.55)$$

avec  $\varepsilon$  la porosité du milieu,  $\rho_p$  la masse volumique des particules solides et  $S'$  l'aire spécifique exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Cette aire spécifique peut être rapportée au volume et s'exprimer en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . La surface spécifique  $s$  du milieu est alors définie comme le rapport entre la surface de l'aire interfaciale et le volume du milieu, elle peut être calculée pour un arrangement monodisperse de particules sphériques de la manière suivante :

$$s = \rho S' = \Sigma/V_T = \frac{6(1-\varepsilon)}{d} \quad (1.56)$$

avec  $d$  le diamètre des particules constituant l'empilement. Ces relations sont basées sur des représentations modèles du réseau de pores, néanmoins elles permettent de corréler ces estimations avec des rayons apparents issus de l'exploitation des cinétiques d'imprégnation expérimentales. Il est également possible d'écrire une loi de type Washburn pour un milieu poreux à partir de la loi de Darcy (équation (1.29)). On suppose ici (pour que l'intégration soit possible), un seul niveau de pression capillaire et la zone balayée par le front est supposée totalement saturée ( $k_l = k$ ).

$$h(t) = \sqrt{\frac{2k_l p_c}{\varepsilon \mu} t} \quad (1.57)$$



Dans ce cas, le diamètre effectif est, par identification, donné par l'équation (1.58).

$$d_{\text{eff}} = \frac{8kp_c}{\varepsilon\gamma \cos\theta} \quad (1.58)$$

Sous réserve d'avoir évalué le diamètre effectif et la perméabilité  $k$ , il est possible à partir d'imprégnation de remonter au niveau de pression capillaire [103]. Néanmoins, dans le cas de milieux partiellement saturés, les travaux de Dullien [34] ou encore ceux de Patro [98] ont montré que les corrélations usuelles décrivant la perméabilité d'un milieu poreux lors d'un écoulement forcé comme la relation de Kozeny-Carman (équation (1.27)) ou la théorie du rayon hydraulique ne sont pas adaptées à la description d'une imprégnation de milieux poreux. Leurs travaux contiennent une nouvelle forme de loi de perméabilité, distincte de la perméabilité de Darcy, établissant le lien entre les forces de résistance visqueuse et la force capillaire. Dullien a également travaillé à la définition d'un modèle de perméabilité géométrique pour ces arrangements de sable. Dullien [33] considère le motif illustré sur la figure 1.26, avec des interconnexions entre différentes «branches». Sous l'hypothèse que les variations de taille de l'espace poral ne se situent pas au niveau des interconnexions, il aboutit à l'expression suivante :

$$k = \frac{\varepsilon}{96} \frac{(d_1 + d_2)^2}{(d_1^3 + d_2^3) \left( \frac{1}{d_1^3} + \frac{1}{d_2^3} \right)} \quad (1.59)$$

Cette section introduisant les modèles associés aux écoulements au sein de milieux poreux saturés et insaturés a mis en avant la complexité d'élaborer des modèles décrivant correctement l'imprégnation capillaire. Ces écoulements couramment rencontrés dans des secteurs comme l'industrie pétrolière, l'hydrogéologie ou encore l'élaboration de matériaux composites sont encore aujourd'hui souvent discutés d'un point de vue de la modélisation. Les modèles les décrivant nécessitent, à la fois, une bonne connaissance des propriétés du fluide et du matériau. Néanmoins ces dernières ne sont pas toujours facilement accessibles. L'équation de Richards et ses limites ainsi que deux écritures d'une loi de Washburn adaptées aux milieux poreux ont été présentées. Différents modèles de perméabilités (relative et géométrique), de pression capillaire, de diamètre apparent ont été présentés.

Dans le cadre du procédé « *Reactive Melt Infiltration* » étudié, l'imprégnation capillaire du renfort textile est couplée à une réaction chimique entre le fluide et une partie de la matrice. Cette réaction va entraîner une modification de la structure de l'espace poral et donc des propriétés locales du milieu poreux, ce qui nécessitera l'enrichissement des modèles présentés. La prochaine section propose une synthèse des propriétés du silicium liquide et des éléments disponibles pour la description du mécanisme réactionnel entre le silicium liquide et le carbone. Quelques travaux d'analyse d'imprégnations de substrat carbonés par le silicium seront également présentés.

### 1.4 Procédé RMI : propriétés et réactivité du silicium liquide

L'étape de densification du procédé RMI met donc en compétition les phénomènes capillaires et la réaction chimique entre la poudre de carbone et le silicium liquide. Le matériau final souhaité ne doit pas contenir de carbone résiduel, il peut comporter une quantité de silicium résiduel limitée et une porosité résiduelle très faible. Afin d'optimiser le procédé, il est indispensable d'appréhender correctement les propriétés du silicium liquide comme sa masse volumique, sa viscosité, sa tension de surface et sa réactivité avec le carbone.

#### 1.4.1 Propriétés du silicium liquide et mouillage

La température de fusion du silicium dépend de sa pureté mais elle est communément considérée proche de 1410°C. À l'état liquide, ses propriétés varient avec la température. La masse volumique, la viscosité et la tension de surface du silicium liquide ont largement été étudiés dans la littérature

#### 1.4. Procédé RMI : propriétés et réactivité du silicium liquide

[50, 66, 109, 113, 145]. Ces grandeurs ainsi que la chaleur spécifique sont connues pour diminuer lorsque la température augmente.

Masse volumique	2,52 g · cm <sup>-3</sup>
Viscosité dynamique	0,62 × 10 <sup>-3</sup> Pa · s
Tension de surface	735,3 mN · m <sup>-1</sup> [50]

Tableau 1.1 – Propriétés du silicium à la température de fusion

Il existe dans la littérature une grande dispersion sur les valeurs de viscosité [109, 113, 145] et de tension de surface [50, 66, 109, 145]. Ceci peut introduire une dispersion importante lors du traitement de données de suivi d'imprégnation. La dispersion des valeurs relevées, proche du point de fusion, dans la littérature s'explique notamment par la sensibilité de la mesure aux éventuelles impuretés présentes dans le silicium [39]. Le procédé étudié fait à la fois intervenir le mouillage du silicium sur du carbone et du carbure de silicium. Comme la capillarité pilote l'étape de densification, il est primordial d'étudier ces phénomènes. L'angle de contact mesuré est dépendant du substrat de carbure de silicium utilisé et de l'atmosphère dans laquelle la mesure est effectuée. D'après la littérature, après l'élimination des couches d'oxydes qui se forment à température ambiante, l'angle de contact entre le silicium liquide et un substrat de carbure de silicium serait compris entre 35° et 40°. Quelques mesures sur substrat SiC- $\alpha$  sont regroupées dans le tableau 1.2.

Température (K)	Angle de contact (°)	Auteurs
1683-1770	38	Nikolopolos [91]
1703	38	Li et Hausner [72]
1750	36	Naidich [83]
1720	33-37	Yupko et Gnesin [140]

Tableau 1.2 – Angle de contact entre le silicium et un substrat de carbure de silicium (SiC- $\alpha$ )

Quelques déviations sont présentes dans la littérature pour des substrats de carbure de SiC- $\beta$  [91, 80]. Certains auteurs comme Fitzer [43] et Roger [110] ont étudié la réactivité du silicium sur des substrats de SiC obtenu par CVD. Ils ont observé des phénomènes de dissolution et de précipitation modifiant la structure des cristaux de SiC, ce qui peut rendre délicate l'évaluation de l'angle de contact statique. Le mouillage du silicium liquide sur le carbone est qualifié de réactif car il met en jeu une réaction chimique qui conduit à la formation de carbure de silicium. Ces aspects réactifs sont traités dans le paragraphe suivant.

##### 1.4.2 Réactivité silicium / carbone

Deux catégories de mouillage réactif entre un solide et un métal liquide se distinguent dans la littérature : mouillage avec formation d'une autre phase solide et mouillage avec dissolution du solide dans le métal fondu qui conduit à la formation de cavités sous la goutte déposée initialement sur le substrat [41] (cf figure 1.27). Le premier cas d'étalement conduit à un angle de contact à l'équilibre égal à l'angle formé sur le produit de la réaction chimique. La vitesse d'étalement serait dans ce cas corrélée soit à la vitesse de croissance du produit de la réaction au niveau de la ligne triple [30] soit à la diffusion d'un soluté. L'angle de contact évolue au cours du phénomène d'étalement jusqu'à atteindre l'angle de contact statique sur le produit de la réaction chimique.

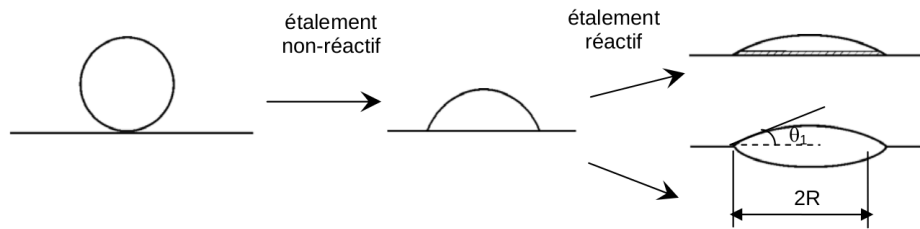


Figure 1.27 – Schéma illustrant les deux types de mouillages réactifs [62]

Comme illustré sur le diagramme de phase binaire silicium-carbone publié par Olesinski en 1984 [93], la réaction chimique entre le silicium et le carbone conduit à la formation de carbure de silicium.

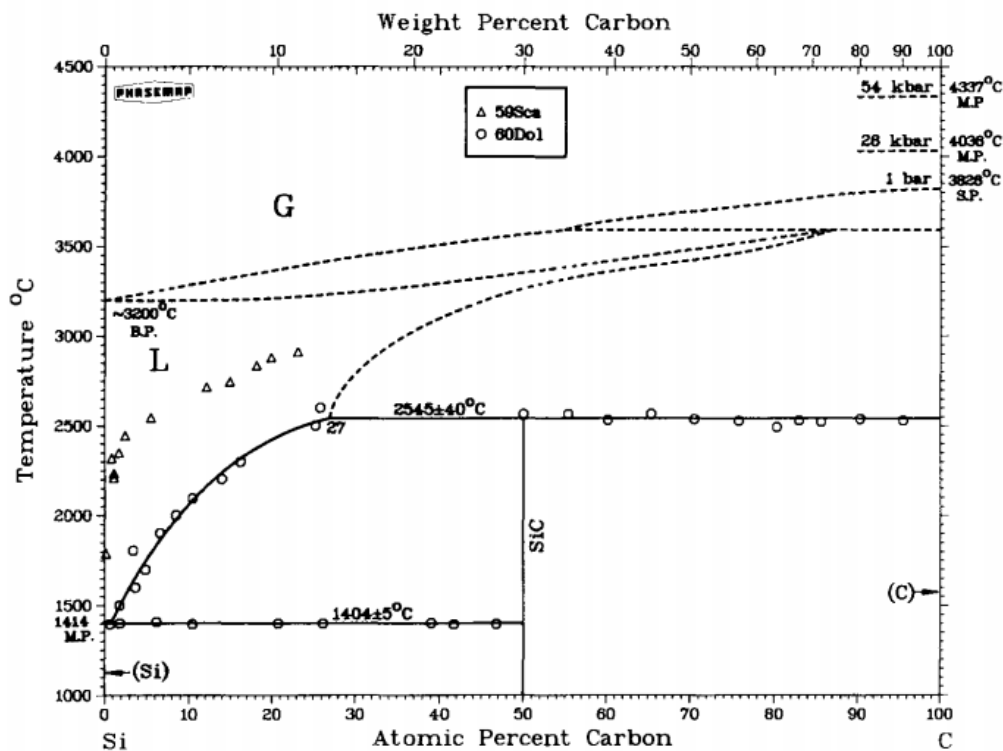


Figure 1.28 – Diagramme de phase Si-C (d'après [93])

Cette réaction chimique exothermique est fortement dépendante de la nature du substrat de carbone. Elle est principalement décrite via deux mécanismes dans la littérature :

1. **Mécanisme «diffusionnel».** Une fine couche continue de SiC se forme à l'interface carbone / silicium liquide. Une croissance ultérieure plus lente de la couche de SiC est assurée par la diffusion du carbone et du silicium dans le carbure de silicium (étape limitante). A priori, la diffusion du carbone dans le carbure de silicium est 50 à 100 fois plus rapide que celle du silicium. [43, 73]. Une loi de croissance parabolique est couramment associée à l'épaisseur de la couche de carbure de silicium dans ce cas.
2. **Précipitation** à partir d'une solution saturée. Lors du contact entre Si et C, une couche discontinue de SiC se forme à l'interface C/Si et des grains de SiC dispersés peuvent être présents

dans la phase liquide et une partie du carbone passe instantanément en solution, le silicium liquide est alors localement saturé en carbone. Le carbure de silicium se forme par précipitation à partir de la solution de silicium saturée en carbone, les petits grains pouvant servir de germes [88, 96, 95, 144, 129].

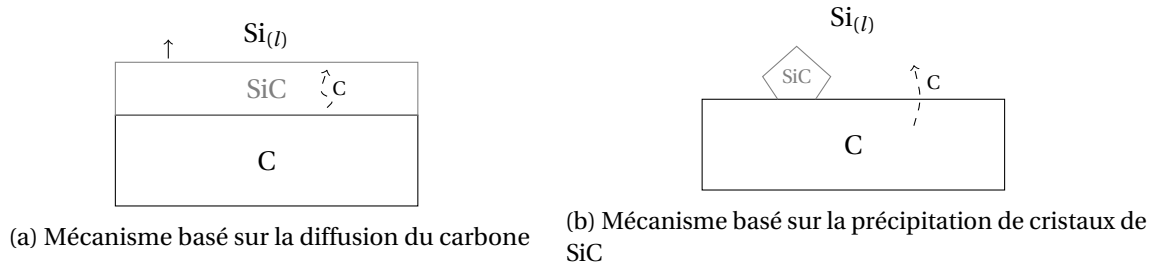


Figure 1.29 – Schémas des mécanismes réactionnels entre le silicium liquide et le carbone

La porosité, la densité et la nature du carbone ont été identifiées comme des paramètres influençant la réaction chimique [7, 42, 44]. C'est pourquoi des essais exploratoires sur poudre de carbone doivent être menés pour améliorer la compréhension et la description du mécanisme réel. Quelques paramètres clés ont d'ores et déjà été identifiés :

- la température
- la fraction volumique de carbone
- et la surface de contact entre le carbone et le silicium.

L'exothermicité de la réaction peut, en effet, dans certaines conditions engendrer un emballement thermique du système qui affecte la santé matière du matériau fabriqué.

### 1.4.3 Imprégnation capillaire réactive de substrats poreux carbonés

Depuis le début des années 90, l'imprégnation de substrats poreux carbonés par du silicium ou un de ses alliages a été étudiée expérimentalement et théoriquement [38, 87, 112, 118, 119]. Les approches théoriques reposent généralement sur des formulations alternatives de la loi de Washburn. Des modèles à une ou deux tailles de pores sont utilisés [112, 69, 68], certains auteurs comme Muscat [81] relèvent lors d'une étude similaire pour des matériaux différents la nécessité d'introduire un angle de contact dynamique dans la modélisation d'imprégnations capillaires.

Le paramètre clé de l'analyse de ces imprégnations capillaires réactives est le rapport entre un temps caractéristique associé aux phénomènes capillaires et un temps caractéristique associé à la réaction chimique. Selon l'ordre de grandeur de ce rapport les scénarios seront différents. La réactivité entre le métal fondu et le milieu imprégné entraîne une modification structurale du matériau. Les propriétés du matériau et du fluide transporté sont impactées pendant l'imprégnation. L'accroissement volumique ( $V_C = 5,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $V_{SiC} = 12,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de la phase solide lors de la réaction (équation (1.60)) peut entraîner des phénomènes de blocage. Le silicium n'a alors plus accès au reste de la préforme. Ce phénomène est appelé «choking off» [7]. Il se produit généralement lorsque la fraction volumique de carbone est trop importante. Tout l'enjeu est d'optimiser cette fraction volumique afin de limiter les porosités résiduelles et le silicium résiduel. Les travaux de Margiotta [78] proposent un suivi de la microstructure via la microscopie électronique à balayage (cf figure 1.30)

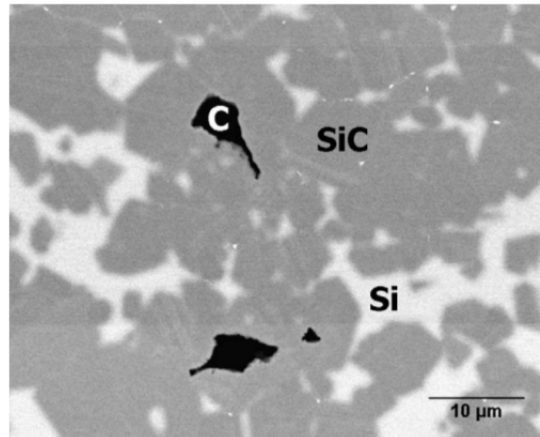


Figure 1.30 – Microscopie à balayage mettant en évidence les trois phases étudiées [78]

Le protocole mis en place permet un suivi temporel quantitatif de la composition de l'échantillon [78]. Le substrat poreux de carbone étudié est sous forme de pastille de 18 mm de diamètre et 2,75 mm d'épaisseur. Ces substrats de carbone poreux sont compactés avec du silicium avant d'être placés dans un four à 1800°C sous Argon. Plusieurs essais interrompus ont permis à Margiotta d'établir le scénario suivant :

1. Infiltration rapide du silicium au sein du substrat poreux ;
2. Dissolution rapide du carbone dans le silicium liquide ;
3. Formation de carbure de silicium ;
4. Formation d'une couche continue de carbure de silicium aux interfaces silicium/carbone ;
5. Diffusion du carbone au sein de la couche de carbure de silicium, réaction instantanée entre le carbone et le silicium ;
6. Formation de fissures dans les couches de carbure de silicium, ces fissures sont comblées par du silicium liquide.

Kumar [69, 68] a, lui, travaillé sur des échantillons plus grands de préformes tissées C-C. Deux types d'essais expérimentaux ont été menés, dans un premier temps des imprégnations non-réactives avec des solvants (acétone, cyclohexanone, cyclohexane...) ont été effectuées afin de caractériser les préformes. Cette démarche est couramment employée pour caractériser les renforts à fibres longues [8, 102]. Un modèle à deux tailles de pores ( $r_1$  associé aux effets capillaires et  $r_2$  aux effets visqueux) a été proposé et recalé par rapport aux essais menés.

$$\frac{2\gamma \cos\theta}{r_1} - \frac{8\mu}{r_2^2} \frac{dh}{dt} - \rho gh = 0 \quad (1.61)$$

Ce modèle est réutilisé pour l'imprégnation réactive de préforme tissée C-C. Un modèle évolutif pour les deux tailles de pores est alors intégré. Ces deux rayons sont des fonctions du temps, la détermination d'une constante est nécessaire et effectuée grâce aux données issues des essais. D'autres études évoquent un fort couplage entre l'imprégnation et la réaction chimique. Eustathopoulos [40] identifie que l'imprégnation est pilotée par la réaction qui se déroule au niveau de la ligne triple. Certains auteurs comme Einset [38] et Sangsuwan [112] calibrent d'ailleurs leurs modèles avec la position du front qui est associée à l'exothermicité de la réaction chimique et relevée par des thermocouples positionnés au sein des échantillons.

Il est évident que l'imprégnation de silicium liquide au sein de substrats poreux met en jeu de nombreux phénomènes dépendant à la fois des conditions expérimentales, des propriétés du métal fondu et du matériau imprégné. Seuls des essais sur matériaux réels permettraient la construction d'un modèle de réaction représentatif et prédictif ayant pour objectif l'optimisation du procédé de fabrication.

## 1.5 Problématique

Ce projet s'inscrit dans un vaste programme de recherche au sein duquel démarche numérique et démarche expérimentale sont couplées (cf figure 1.31). L'étape de densification du matériau s'effectue en deux étapes : une infiltration d'une poudre au sein du renfort [32] suivie d'un séchage et d'une imprégnation capillaire d'un métal fondu objet du présent travail. L'imprégnation capillaire peut être réactive ou non selon la composition du mélange de poudre préalablement introduit.

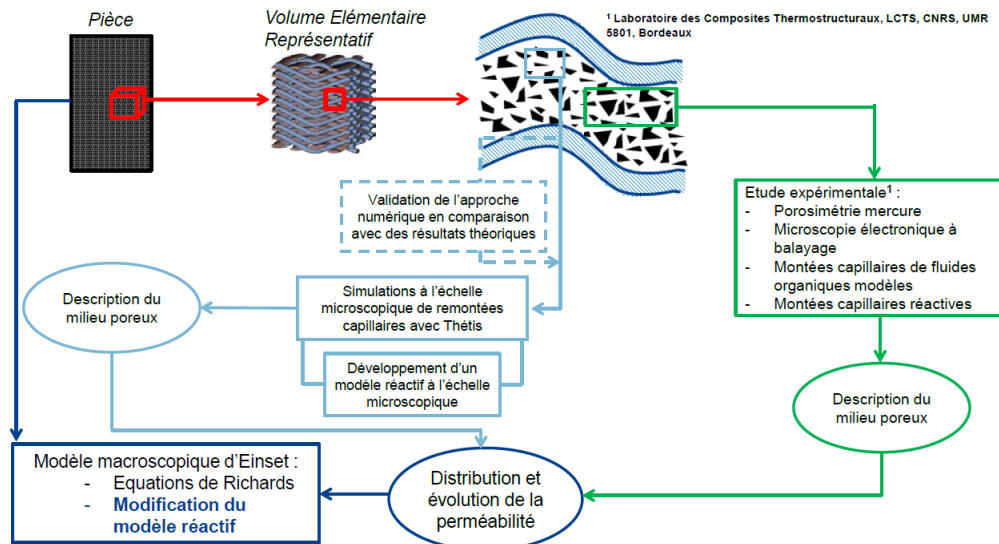


Figure 1.31 – Méthodologie développée

Il est incontestable que la morphologie locale du réseau de pores à l'issue du séchage joue un rôle important au cours de l'étape finale d'imprégnation capillaire. Nombreux sont les paramètres opératoires qui peuvent intervenir dans l'optimisation du procédé. L'étape d'infiltration de la poudre est probablement sensible aux distributions granulométriques des poudres, à la composition de la barbotine. Le protocole d'injection est également un paramètre opératoire important (la barbotine peut être injectée à débit imposé ou à charge imposée). Dans les deux cas, il est envisageable de faire évoluer le débit ou la charge au cours du temps (par paliers ou suivant une rampe par exemple). Les paramètres opératoires associés au séchage sont : la température, la durée et l'hygrométrie. En ce qui concerne l'imprégnation capillaire, sur laquelle se focalise ce travail, les distributions granulométriques constituent un des paramètres importants tout comme la fraction volumique de poudre réactive introduite, la composition du métal fondu et les systèmes d'alimentation en métal fondu utilisés (positionnement de drains, mise en contact avec un bain). L'ensemble de ces paramètres peuvent être optimisés afin d'accroître la maîtrise du procédé et de définir une stratégie de densification. Une étude expérimentale portant sur tous ces paramètres serait de très grande envergure, c'est pourquoi il a été choisi d'associer aux essais menés [77] une étude numérique ayant pour objectif la modélisation de ce procédé complexe afin de le rendre plus robuste.

Ce premier chapitre a permis d'introduire les notions indispensables à la problématique d'intégration des matériaux composites à matrice céramique dans les zones fortement chargées thermiquement et mécaniquement des futures générations de turboréacteurs. Leur composition ainsi que différents procédés de fabrication ont été présentés. L'étape d'imprégnation capillaire du procédé MI/RMI faisant intervenir de nombreux phénomènes physico-chimiques, de nombreux points portant sur la capillarité et les phénomènes d'imprégnation de milieux poreux ont été détaillés. Enfin, quelques éléments sur la réactivité du silicium avec le carbone ont complété cet état de l'art.

Étant donné le caractère multi-échelles du matériau étudié, il a été choisi d'aborder la modélisation de ce procédé à différentes échelles. Les modèles macroscopiques issus d'une homogénéisation

## **Chapitre 1. Les nouvelles voies de développement de matériaux composites à matrice céramique**

nécessitent une description fine des propriétés du milieu étudié. Les données de ces modèles macroscopiques peuvent être issues d'essais expérimentaux ou de simulations aux échelles inférieures. Un des objectifs de ce projet est de mettre en place un outil en complément de l'approche homogénéisée, un modèle décrivant à l'échelle microscopique les processus de montée capillaire au sein de milieux poreux idéalisés en considérant l'altération structurale de l'espace poral induite par la réaction chimique. A cette échelle, la simulation d'un tel écoulement est un véritable défi numérique.

Dans un premier temps, un modèle macroscopique inspiré des travaux d'Einset [36] sera présenté et remanié avec l'objectif de le rendre plus représentatif. Puis, après avoir illustré la capacité du code de calcul Thétis (développé à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux) à décrire correctement une montée capillaire dans un canal plan, des montées capillaires au sein de structures poreuses modèles 2D seront analysées. Des modifications géométriques seront introduites et analysées dans le cas d'un canal plan. Enfin, devant le manque de données pour confronter et calibrer les différents modèles numériques envisagés et surtout dans un but d'améliorer la compréhension de certains phénomènes physiques, un programme expérimental a été défini. Les objectifs sont d'une part d'appréhender la cinétique d'imprégnation capillaire d'un milieu granulaire et de comprendre l'impact d'une réaction chimique sur cette cinétique et d'autre part de mesurer la perméabilité d'un tel milieu.

## 2 Simulations d'imprégnations capillaires réactives de milieux poreux

A l'échelle macroscopique, il est possible de simuler le procédé de densification par imprégnation capillaire en s'appuyant sur une loi constitutive comme les lois de Darcy, de Washburn ou de Richards, via une description homogénéisée du milieu. Différentes approches analytiques ont été développées pour corriger ces lois afin de prendre en considération la réaction entre le métal fondu et le substrat carboné [81, 112, 87]. Dans ce travail, on s'attache dans un premier temps, à analyser l'approche proposée par Einset [36], puis à valider l'outil numérique développé par SAFRAN en confrontant les résultats à ceux présentés par Einset [38]. Ce modèle est ensuite étendu aux matériaux développés par SAFRAN, puis le traitement de la réactivité entre le silicium et le carbone proposé est remanié, les modifications qui ont été introduites dans l'outil numérique sont alors présentées. Enfin, une analyse des phénomènes en compétition est proposée.

---

2.1	Modèle originel d'Einset . . . . .	40
2.1.1	Équations constitutives du modèle . . . . .	40
2.1.2	Infiltration d'une plaque rectangulaire . . . . .	45
2.2	Intégration d'un contrôle cinétique de la réaction . . . . .	48
2.2.1	Nouvelle écriture de la vitesse de réaction molaire . . . . .	48
2.2.2	Infiltration d'une plaque rectangulaire . . . . .	49
2.3	Différents scénarios envisageables . . . . .	50
2.3.1	$t_{\text{cap}} \ll t_{\text{reac}}$ . . . . .	51
2.3.2	$t_{\text{cap}} \approx t_{\text{reac}}$ . . . . .	51

---



## 2.1 Modèle originel d'Einset

### 2.1.1 Équations constitutives du modèle

La considération d'une réaction chimique en cours d'imprégnation d'une préforme poreuse carbonée, a conduit à l'analyse des travaux d'Einset [36, 37, 38]. Le modèle d'Einset est basé sur un bilan de quantité de fluide en l'occurrence du silicium dans chaque volume élémentaire, de porosité  $\varepsilon$ , du milieu poreux étudié. Ce modèle a pour but de décrire l'évolution de la saturation d'un milieu poreux dans le temps. Le milieu poreux est constitué de particules de carbone et/ou de carbure de silicium. La vitesse moyenne de traversée du volume est notée  $\mathbf{v}$ . La masse de fluide contenue dans le volume élémentaire peut être quantifiée par une grandeur appelée saturation et notée  $\Theta$ .

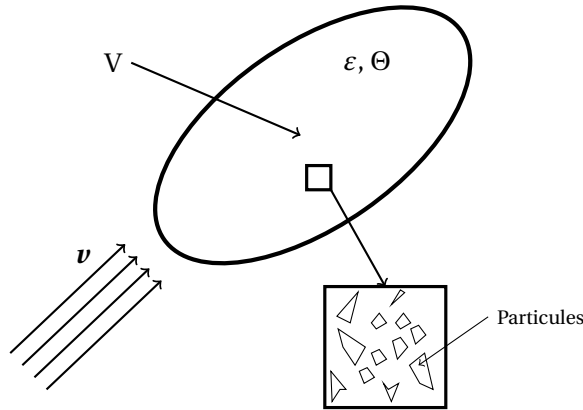


Figure 2.1 – Volume de contrôle du milieu poreux

En supposant que la dimension caractéristique des particules est bien inférieure à celle du volume élémentaire, le milieu poreux est considéré comme continu. Le principe de conservation de la masse conduit à l'équation suivante :

$$\iiint_V \left( \frac{\partial(\rho\varepsilon\Theta)}{\partial t} + \nabla \cdot \rho\mathbf{v} + \rho R V_l \right) dV = 0 \quad (2.1)$$

où  $V_l$  est le volume molaire du silicium,  $\Theta$  la saturation en silicium précédemment notée  $S_l$  et  $R$  le taux de réaction molaire. Cette expression étant valable pour un volume quelconque du milieu poreux, la fonction intégrée est nulle. Le fluide est advecté avec une vitesse donnée par la loi de Darcy :

$$\mathbf{v} = -\frac{k k_r}{\mu} (-\nabla p_c - \rho \mathbf{g}) \quad (2.2)$$

où  $p_c$  est la pression capillaire,  $k_r$  la perméabilité relative au fluide mouillant et  $k$  la perméabilité intrinsèque du milieu. La perméabilité relative est donnée par la loi empirique de Kaviany [36] et la perméabilité intrinsèque est calculée avec le modèle de Dullien [34], présenté précédemment (1.3.3), limité à deux tailles de pores  $d_1$  et  $d_2$ . La pression capillaire  $p_c$  est considérée comme proportionnelle à la saturation et à la tension de surface.

$$p_c = \Theta L \gamma \cos \theta \quad (2.3)$$

où  $L$  est un paramètre structural homogène à une surface par unité de volume  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . Cette approximation linéaire de la pression capillaire est une approche très simplifiée par rapport au modèle présentés dans le premier chapitre, cependant elle n'a pas de signification physique car la pression capillaire est une fonction décroissante de la saturation. C'est pourquoi, l'approximation linéaire pour la pression capillaire devrait s'exprimer par la relation suivante :

$$p_c = (1 - \Theta) L \gamma \cos \theta \quad (2.4)$$

Dans l'équation (2.2), seul le gradient de pression capillaire intervient. Or, seul le signe du gradient de pression est impacté par cette correction mais il est cohérent avec l'équation du modèle complet d'Einset car deux erreurs de signe se compensent dans l'écriture du modèle publié [36]. Afin d'explicitier le terme source introduisant les effets liés à la réaction chimique entre le silicium fondu et le carbone, le mécanisme détaillé de réaction doit être appréhendé, or celui-ci est très complexe (cf. 1.4.2). Einset [36], considère en première approche qu'une fine barrière d'épaisseur  $\delta_0$  de SiC se forme instantanément entre le silicium liquide et le carbone solide. Dans ce scénario, la cinétique chimique est infinie, ce qui limite la réaction est la vitesse à laquelle le silicium liquide arrive. Einset suppose que la surface de carbone disponible varie comme  $A_v \times (1 - \Theta)$ . Le taux de réaction R correspond au nombre de moles de SiC formé par unité de volume par unité de temps, il est proportionnel à l'opposé de la variation de surface de carbone disponible par unité de temps  $-\left(A_v \frac{\partial \Theta}{\partial t}\right)$  (équation (2.5)).

$$R = \frac{A_v \delta_0}{V_{SiC}} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad (2.5)$$

où  $A_v$  est la surface de carbone disponible par unité de volume, et  $V_{SiC}$  est le volume molaire du carbure de silicium. Dans ce modèle, la vitesse de réaction est intimement liée à la vitesse du front, cette réactivité binaire ne prévoit pas en cours d'imprégnation les effets de « choking off », pourtant observés expérimentalement. En négligeant la gravité, l'équation bilan s'écrit :

$$\frac{\partial(\varepsilon\Theta)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( -\frac{k k_r}{\mu} \frac{\partial p_c}{\partial \Theta} \nabla \Theta \right) - R V_l \quad (2.6)$$

où les termes  $p_c$  et R sont respectivement définis par les équations (2.3) et (2.5). L'équation (2.6) restitue l'évolution de la saturation en tenant compte du couplage entre les effets capillaires et la réaction chimique. Elle nécessite des conditions aux limites retranscrivant la présence du système d'apport en silicium liquide. C'est pourquoi, les surfaces d'injection sont définies par la condition à la limite de type Dirichlet sur la saturation suivante :  $\Theta = 1$  ; tandis qu'un flux nul est imposé sur le reste des surfaces extérieures du milieu étudié. La réaction chimique entraîne une exothermie et une modification de la structure locale du réseau de pores et ainsi de la porosité. Le modèle est donc enrichi par une équation de conservation de l'énergie et une équation sur la porosité. La perméabilité géométrique du milieu est un paramètre qui évolue au cours de l'imprégnation réactive, les diamètres  $d_1$  et  $d_2$  étant des fonctions de la saturation  $\Theta$  et de l'épaisseur  $\delta_0$ . La construction de la globalité du modèle est détaillée dans une publication d'Einset [36], l'ensemble des équations est présenté dans le tableau 2.1 et les différents paramètres sont détaillés dans le tableau 2.2. La formulation en saturation est adoptée pour l'équation de Richards modifiée car le milieu en cours d'imprégnation n'est jamais complètement saturé, ce qui évite l'indétermination de la pression dans la zone saturée évoquée au premier chapitre (cf. 1.3.3).

$\frac{\partial(\varepsilon\Theta)}{\partial t} = \nabla \cdot \left( -\frac{k k_r}{\mu} \frac{\partial p_c}{\partial \Theta} \nabla \Theta \right) - R V_l$
$p_c = (1 - \Theta)L\gamma \cos \theta$
$k = \frac{\varepsilon}{96} \frac{(d_1 + d_2)^2}{(d_1^3 + d_2^3) \left( \frac{1}{d_1^3} + \frac{1}{d_2^3} \right)}$
$d_1 = d_{1_0} - 2\Theta\delta_0$
$d_2 = d_{2_0} - 2\Theta\delta_0$
$k_r = \Theta^3$
$R = \frac{A_v \delta_0}{V_{SiC}} \frac{\partial \Theta}{\partial t}$
$(\rho C_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{Si} \Theta \nabla T) + R \Delta H$
$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -R \Delta V$

Tableau 2.1 – Équations constitutives du modèle d'infiltration d'Einset [36]

$\varepsilon$ : porosité	$V_l$ : volume molaire du silicium
$\Theta$ : saturation	$p_c$ : pression capillaire
T : température	L : paramètre géométrique
$k$ : perméabilité géométrique	$\gamma$ : tension de surface
$k_r$ : perméabilité relative	$A_v$ : surface totale de carbone par unité de volume
$\rho$ : masse volumique du silicium liquide	$V_{SiC}$ : volume molaire du carbure de silicium
R : vitesse de réaction molaire	$\Delta H$ : enthalpie de réaction

Tableau 2.2 – Variables et grandeurs physiques du modèle d'Einset [36]

Dans son modèle, Einset suppose pour le calcul de la perméabilité intrinsèque que l'ensemble des pores est impacté par la réaction alors qu'en réalité les particules de SiC ne sont pas atteintes par la réaction. Cette hypothèse peut être justifiée dans le cadre d'un milieu très majoritairement constitué de particules de carbone, ce qui est le cas dans ses travaux. Einset suppose, par ailleurs, que les diamètres  $d_1$  et  $d_2$  du modèle de Dullien sont altérés de la même manière par la réaction chimique entre le carbone et le silicium liquide. Par ailleurs, Einset ne considère pas la variation de volume de silicium liquide lors de la réaction chimique.

Ce modèle est particulièrement sensible à certains paramètres comme le diamètre  $d_1$  utilisé dans le modèle de Dullien et l'épaisseur  $\delta_0$  de SiC formée lorsque le silicium et le carbone sont en contact [38]. Ainsi, il est recommandé de fonder le choix de ces différents paramètres sur des études expérimentales. Einset a ainsi associé sa recherche théorique à un protocole expérimental [37, 38], lui permettant de calibrer les paramètres de son modèle. Pour cela, des préformes contenant un mélange de poudre de carbone et de carbure de silicium sont fabriquées par un procédé « tape casting », qui consiste en la fabrication de feuillets via le dépôt d'une fine couche de barbotine contenant les poudres céramiques, un dispersant et un liant. Ces feuillets sont ensuite assemblés pour constituer des plaques de quelques millimètres d'épaisseur. Elles subissent enfin un traitement thermique qui permet l'élimination des résidus du liant. Les échantillons ainsi obtenus présentent une porosité moyenne autour de 40%. Afin de les caractériser davantage, dans un premier temps, une porosimétrie mercure est pratiquée sur les échantillons. Le point d'inflexion de la courbe d'intrusion de mercure permet de déterminer le diamètre  $d_1$  associé au modèle de Dullien ( $d_1 \approx 11 \mu\text{m}$ ). Puis des imprégnations capillaires de fluides organiques (acétone, cyclohexane, ...) sont réalisées (cf. figure 2.2). Ces fluides sont considérés comme parfaitement mouillants ( $\theta = 0^\circ$ ) sur le carbone et le carbure de silicium et l'angle de contact est considéré comme constant en cours d'imprégnation, ce qui est une limite connue de cette approche. L'analyse de la cinétique d'imprégnation permet à Einset de déterminer un diamètre effectif  $d_{\text{eff}}$  au sens de Washburn (équation (1.45)). Le diamètre  $d_2$  du modèle de Dullien est alors déduit des diamètres  $d_1$  et  $d_{\text{eff}}$ . Einset s'est aperçu que la sensibilité du modèle au diamètre  $d_1$  était importante, il ajuste donc ce paramètre afin que la corrélation entre les résultats expérimentaux d'imprégnation et la simulation [38] soit satisfaisante. Le diamètre  $d_1$  est finalement pris égal à  $12,7 \mu\text{m}$  pour les simulations. L'écart avec le diamètre  $d_1$  issu de l'analyse des courbes de porosimétrie au mercure reste raisonnable et imputable aux erreurs de mesure de cette méthode, selon Einset [38].

Ce modèle a été repris et implémenté par une approche volumes finis au sein du groupe SAFRAN. La résolution s'effectue à l'aide d'un solveur BICGSTAB avec un stockage creux. Dans la suite de cette section, les résultats obtenus dans le cadre de la validation de la reproductibilité des résultats présentés par Einset [38] sont présentés. Les imprégnations d'acétone et de cyclohexane dans une plaque rectangulaire caractérisée par les diamètres  $d_1 = 12,7 \mu\text{m}$  et  $d_2 = 54 \mu\text{m}$  [38] et par une porosité de 40% [37] ont été simulées. Les propriétés utilisées pour l'acétone et le cyclohexane sont regroupées dans le tableau 2.3.

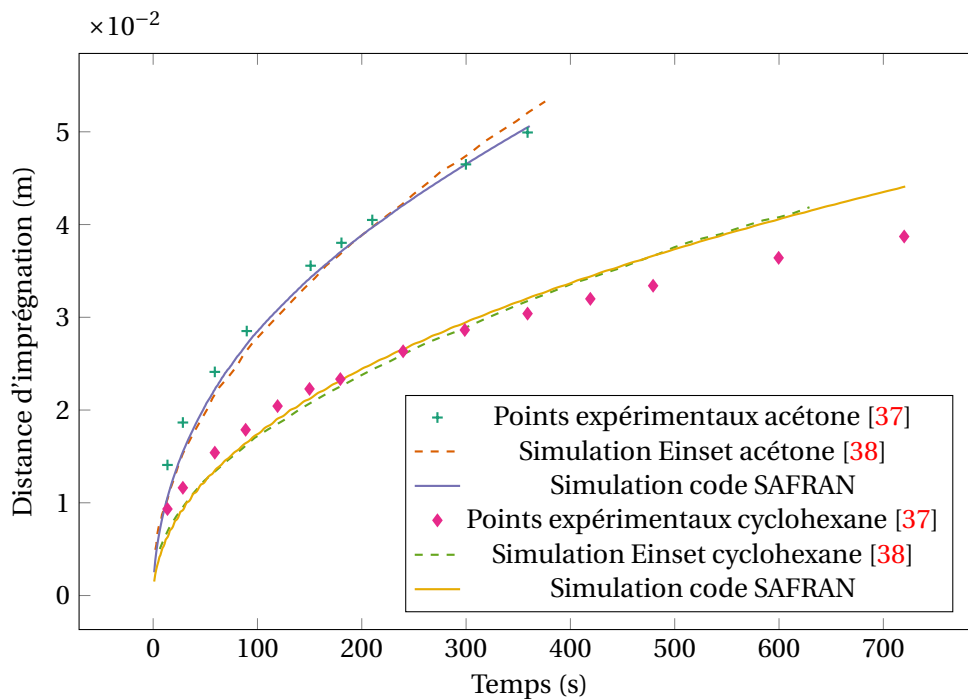
	$\rho$	$\mu$	$\gamma$	$\theta$
Acétone	$792 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0,305 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$23,7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	$0^\circ$
Cyclohexane	$773 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0,896 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$25,5 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	$0^\circ$

Tableau 2.3 – Propriétés de l'acétone et du cyclohexane à température ambiante [37]

La figure 2.2 montre la comparaison entre les résultats obtenus par Einset [38] et ceux obtenus avec le code développé par SAFRAN. Les simulations ont été réalisées au cours d'une période passée à l'entreprise. Pour ces simulations, l'ordre de grandeur du paramètre L, est estimé à partir de la surface spécifique  $s$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ) définie pour un arrangement de particules sphériques uniformes par l'équation (2.7).

$$s = \frac{6(1-\varepsilon)}{d} \quad (2.7)$$

D'après les données communiquées par Einset, le paramètre L peut être estimé proche de  $3,5 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ . Néanmoins pour recaler, au mieux, les résultats présentés par Einset, il a été nécessaire d'ajuster ce paramètre à  $3,0 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ .

Figure 2.2 – Cinétiques d'imprégnations expérimentales [37, 38] et simulées pour l'acétone et le cyclohexane,  $d_1 = 12,7 \mu\text{m}$ ,  $d_2 = 54 \mu\text{m}$ 

Dans le cadre d'imprégnations non-réactives, l'outil développé par SAFRAN permet une bonne reproduction des résultats obtenus par Einset. En ce qui concerne la partie réactive, Einset suit l'imprégnation capillaire du front de silicium liquide au sein de la préforme poreuse à l'aide de trois thermocouples positionnés dans la longueur de son échantillon.

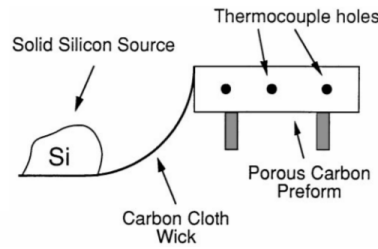


Figure 2.3 – Schéma du dispositif utilisé par Einset dans ses travaux [38]

Le passage du front de silicium liquide est repéré au niveau de chaque thermocouple (noté TC# sur la figure 2.4) par une importante augmentation de la température attribuée à la forte exothermicité de la réaction chimique entre le carbone et le silicium fondu (*cf.* figure 2.4).

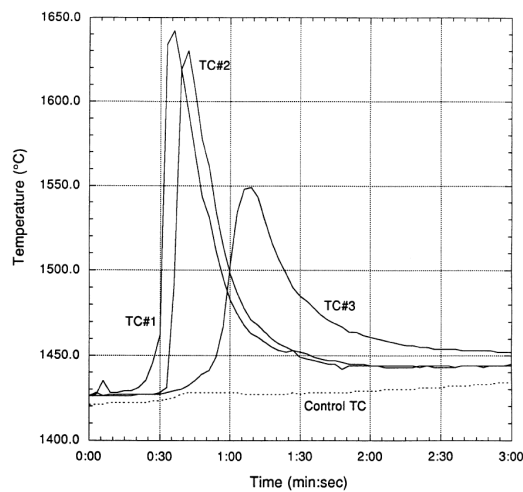


Figure 2.4 – Signaux captés par trois thermocouples à 0,2 ; 1,2 et 2,85 cm de la surface d'injection, lors d'une imprégnation capillaire de silicium fondu dans une préforme poreuse carbonée [37]

Ce suivi expérimental permet à Einset de calibrer le paramètre  $\delta_0$  en exploitant l'exothermie mesurée. Il fixe ce dernier à  $0,6 \mu\text{m}$ . Expérimentalement, la position du pic ne coïncide pas forcément avec le passage du front. Il est envisageable que de la vapeur de silicium déclenche la réaction avant le passage du front ou encore que la cinétique de réaction soit telle qu'elle peut être à son maximum après le passage du front. En revanche, sous les hypothèses posées, Einset peut grâce à son modèle réactif localiser le front de fluide grâce à l'exothermie de la réaction chimique. Les propriétés du silicium au point de fusion ( $1410^\circ\text{C}$ ) sont présentées dans le tableau 2.4. En pratique, ces propriétés dépendent de la température.

	$\rho$	$\mu$	$\gamma$
Silicium liquide	$2530 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0,94 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$860 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Tableau 2.4 – Propriétés du silicium liquide au point de fusion [37]

La valeur de viscosité référencée par Einset est légèrement supérieure aux valeurs que l'on peut trouver dans le reste de la littérature [109, 113, 145]. La fraction massique de poudre de carbone au sein des préformes étudiées est de 80 % [37]. Les résultats publiés par Einset sont reportés sur la figure 2.5. Par manque de données dans les différentes publications d'Einset ces résultats n'ont pas été reproduits.

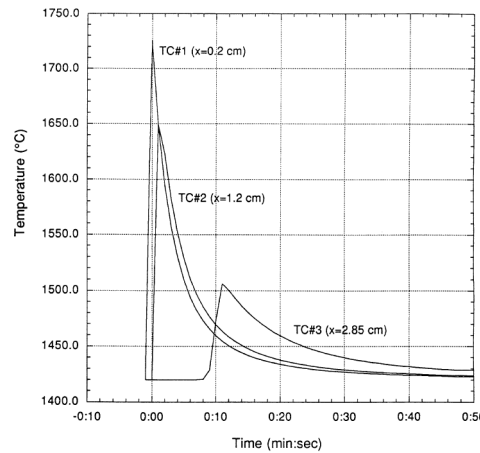


Figure 2.5 – Températures prédites par Einset [38] à 0,2 cm, 1,2 cm et 2,85 cm de la surface d'apport en silicium liquide

Ces résultats sont qualitativement comparables à ceux obtenus expérimentalement par Einset. Ils montrent cependant une échelle de temps différente de ceux présentés sur la figure 2.4. Pour l'expliquer, Einset précise que les résultats expérimentaux de la figure 2.4 n'ont pas été obtenus sur la préforme sur laquelle les diamètres caractéristiques  $d_1$  et  $d_2$  ont été déterminés. Ce décalage temporel pourrait également suggérer qu'en réalité il existe un délai entre le passage du front de silicium et la réaction chimique. Le modèle choisi serait alors peu représentatif de l'imprégnation capillaire réactive du silicium au sein de la préforme carbonée. Pour progresser sur le plan de la représentativité, il est indispensable de mieux appréhender le mécanisme complexe de la réaction chimique entre le silicium liquide et le carbone. La reproductibilité de certains résultats numériques présentés par Einset [38] par le code développé par SAFRAN étant acquise, il a été décidé d'effectuer des simulations d'imprégnations sur des matériaux développés par SAFRAN.

### 2.1.2 Infiltration d'une plaque rectangulaire

Les matériaux développés par SAFRAN, possèdent une structure différente de ceux étudiés par Einset. Le volume élémentaire étudié ne contient pas uniquement des particules. En effet, ces dernières ont été injectées au sein d'un renfort tissé (*cf.* figure 2.6) lors de l'étape APS du procédé d'élaboration [32].

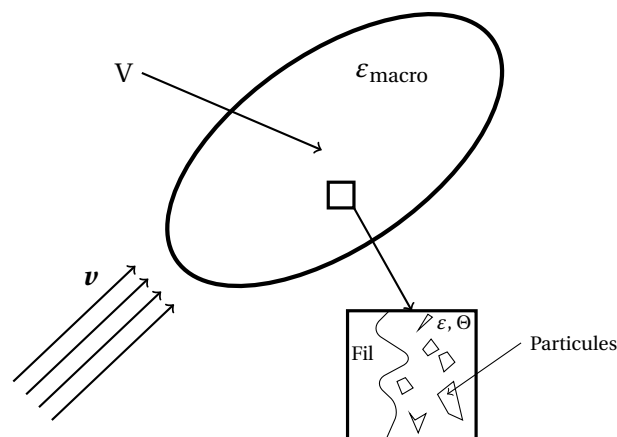


Figure 2.6 – Volume de contrôle du milieu poreux

Ce renfort est, dans le cadre de ce travail, considéré comme imperméable suite à un pré-traitement. La zone accessible au fluide est alors limitée. Dans une première approche, seules les équations sur la

saturation et la température du modèle, présentées dans le paragraphe précédent, sont pondérées par  $\varepsilon_{macro}$ , la porosité du renfort fibreux seul. Des propriétés équivalentes ont également été déterminées. Dans un premier temps, la géométrie étudiée est une plaque rectangulaire, de largeur 5 cm (suivant la direction  $\vec{x}$ ), d'épaisseur 5 mm (suivant la direction  $\vec{y}$ ) et de hauteur 10 cm (suivant la direction  $\vec{z}$ ). Les paramètres du modèle sont tirés d'études expérimentales [77], hormis le paramètre  $\delta_0$  pour lequel on ne dispose pas de données. Une étude paramétrique est donc effectuée sur ce dernier paramètre. Le maillage utilisé pour décrire cette plaque est composé de  $100 \times 10 \times 100$  mailles suivant les trois directions ( $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$ ,  $\vec{z}$ ). La figure 2.7 présente la courbe de position du front en fonction du temps pour différentes valeurs du paramètre  $\delta_0$ . La position du front est ici arbitrairement repérée pour  $\Theta = 0,5$ .

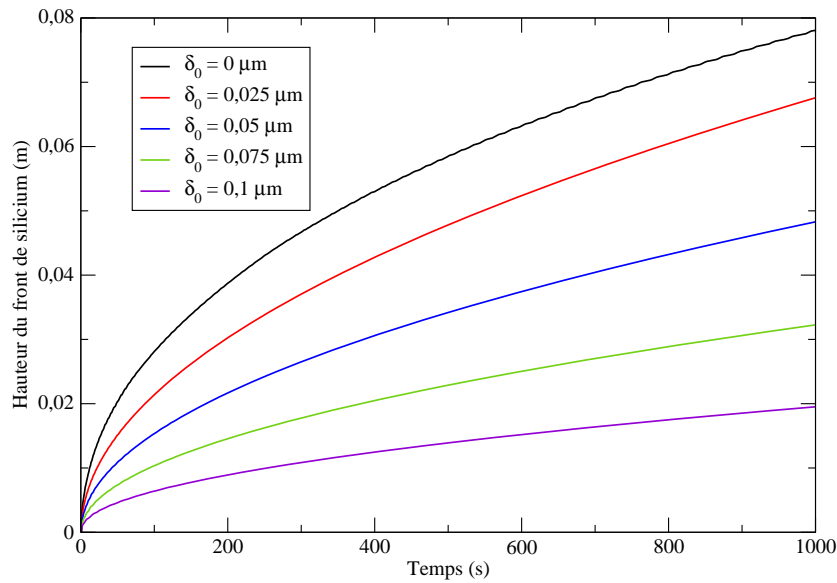


Figure 2.7 – Évolution de la hauteur du front de silicium en fonction du temps pour différents  $\delta_0$

Pour une montée capillaire non réactive (*i.e.*  $\delta_0 = 0\text{m}$ ), le profil obtenu en racine carrée du temps correspond à une loi de Washburn classique [130]. Lorsque  $\delta_0$  augmente, la vitesse d'avancée du front diminue, sans jamais s'annuler. Le modèle réactif ainsi écrit ne permet pas d'aboutir à l'arrêt complet de l'écoulement, hormis dans le cas particulier où  $\delta_0 = 0,5 d_{1_0}$ , ce qui bloque l'écoulement à la première itération sur la surface d'alimentation. En effet, sur cette surface la condition à la limite impose  $\Theta = 1$  et dans ce cas particulier le diamètre  $d_1$  s'annule (*cf.* tableau 2.1), ce qui empêche l'écoulement ( $k \rightarrow 0$ ). La figure 2.8 présente les champs de saturation, de porosité et de température, obtenus avec l'outil numérique développé par SAFRAN pour  $\delta_0 = 0,025\mu\text{m}$ , à  $t = 300\text{s}$ .

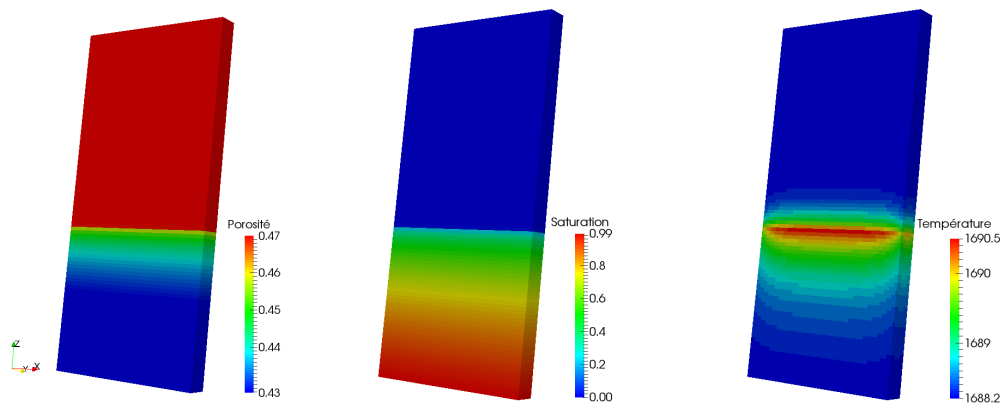


Figure 2.8 – Visualisations des champs de saturation, de porosité et de température

Le silicium s'infiltré dans la plaque et dès qu'il est en contact avec du carbone, du carbure de silicium se forme. Ceci a pour effet de diminuer localement la porosité du milieu. L'exothermie due à la réaction est concentrée au niveau du front de saturation. La localisation de cette exothermie s'explique par le modèle réactionnel de formation instantanée de carbure de silicium choisi par Einset [36]. L'outil numérique développé permet la prise en compte d'une géométrie complexe et gère le contact entre différents types de matériaux, une simulation d'imprégnation au sein d'un système constitué d'un drain de dimensions  $1,5\text{ cm} \times 1,5\text{ cm} \times 3,5\text{ cm}$  surplombé d'une plaque rectangulaire de dimensions  $5\text{ cm} \times 5\text{ mm} \times 100\text{ cm}$  a été effectuée (cf. figure 2.9). La modélisation complète de la densification d'une pièce de géométrie complexe et du système d'apport en métal fondu peut ainsi être réalisée. Une étude numérique peut alors être envisagée pour contribuer à la définition d'une stratégie de placement des drains notamment en vue d'une densification optimale de la pièce par infiltration capillaire réactive.

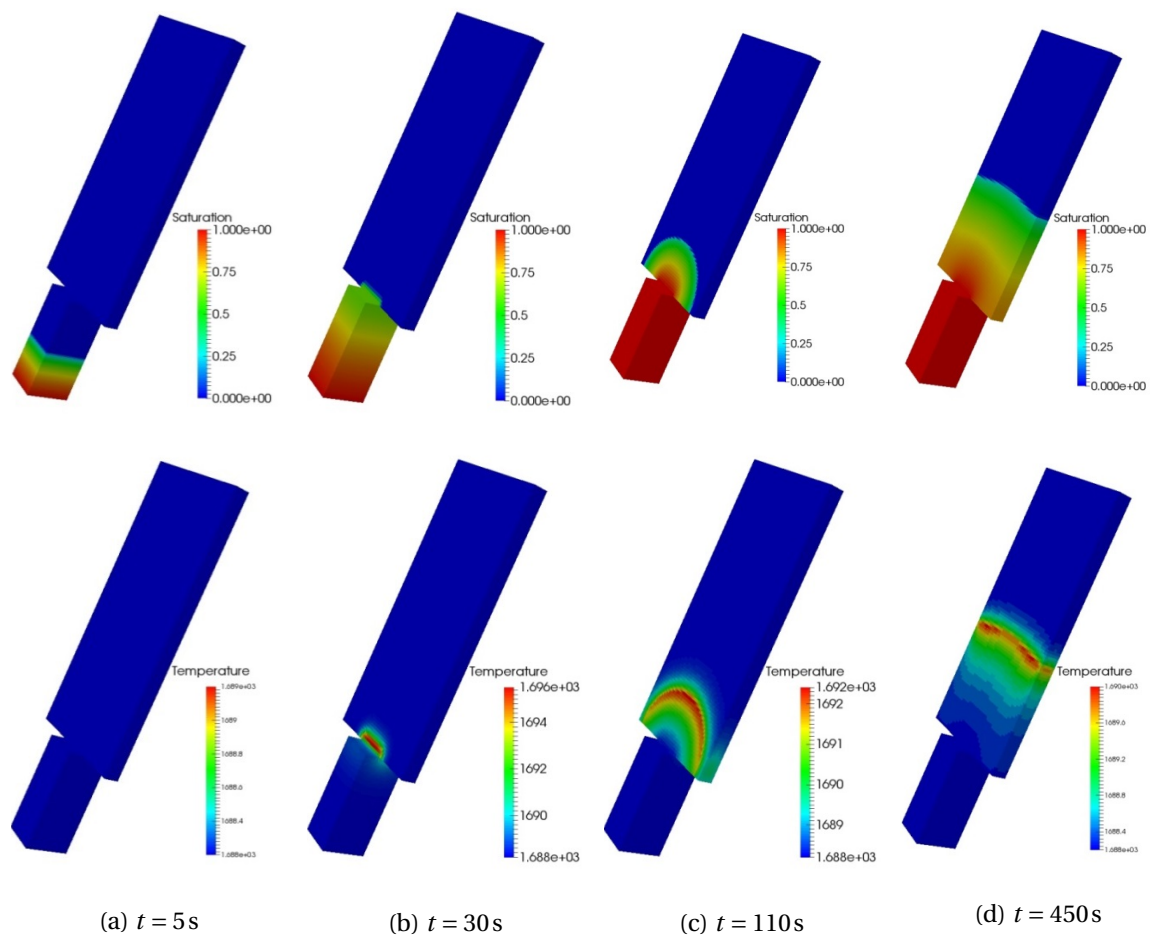


Figure 2.9 – Imprégnation de silicium liquide au sein d'un système composé d'un drain et d'une plaque

L'imprégnation non réactive du drain est ensuite suivie de l'imprégnation réactive de la plaque. Comme illustré dans le chapitre précédent, la réactivité entre le silicium fondu et le carbone met en jeu des mécanismes complexes, ainsi la représentativité du modèle réactionnel choisi dans cette section peut être discutée. Dans la section suivante, il est proposé de reformuler l'expression de la vitesse de réaction molaire avec un modèle de cinétique de réaction finie.



## 2.2 Intégration d'un contrôle cinétique de la réaction

### 2.2.1 Nouvelle écriture de la vitesse de réaction molaire

L'ensemble des hypothèses présentées précédemment sont conservées, seule la forme du terme R est modifiée. Dans le modèle initial la vitesse de réaction est couplée à la vitesse d'avancement du front de saturation (*cf.* équation (2.5)). Dans le but d'améliorer la représentativité du modèle global, il a été choisi de découpler ces deux vitesses et d'imposer un contrôle cinétique de la réaction chimique. Le nombre de moles de SiC produit par unité de volume par unité de temps est alors proportionnel à une constante de réaction notée  $k_{rc}$ , à la quantité de carbone disponible  $A_v$  et à la quantité de silicium  $\Theta\varepsilon$ , il est à présent donné par l'équation (2.8).

$$R = k_{rc} \frac{A_v}{V_{SiC}} \Theta\varepsilon \quad (2.8)$$

La surface totale de carbone disponible par unité de volume  $A_v$  devient une fonction du temps et de la saturation. Cela représente une configuration où la réaction continue après le passage du front, une couche poreuse de carbure de silicium se forme autour des particules de carbone. Cette couronne poreuse de SiC maintient le contact entre la silicium liquide et le carbone. L'épaisseur de la couche de carbure de silicium formée évolue alors au cours du temps. Il est admis que la réaction est homogène dans un volume de référence, que les charges sont sphériques et de taille uniforme. La porosité du milieu est calculée (équation (2.9)) à partir des fractions volumiques de carbone  $\phi_C$ , de carbure de silicium  $\phi_{SiC_p}$  initialement présentes au sein du renfort tissé et de carbure de silicium formé lors de la réaction entre le silicium fondu et le carbone  $\phi_{SiC}$ .

$$\varepsilon = 1 - \phi_C - \phi_{SiC_p} - \phi_{SiC} \quad (2.9)$$

La fraction volumique de carbure de silicium  $\phi_{SiC_p}$  initialement présent au sein du renfort tissé est une constante. La surface totale de carbone disponible par unité de volume  $A_v$  s'écrit comme le rapport entre la surface d'une sphère de carbone et le volume du VER (noté  $V_{VER}$ ) multiplié par la fraction solide de carbone  $f_C$  (*cf.* équation (2.10)).

$$A_v = f_C \times \frac{4\pi r_C^2}{V_{VER}} \quad (2.10)$$

Or la fraction volumique de carbone  $\Phi_C$  est donnée par la relation suivante :

$$\Phi_C = f_C \times \frac{4\pi r_C^3}{3V_{VER}} \quad (2.11)$$

La surface totale de carbone disponible par unité de volume  $A_v$  se calcule finalement à chaque instant par la relation (2.12)

$$A_v = \frac{3\Phi_C}{r_C} \quad (2.12)$$

Les variations de volume de carbure de silicium et de carbone sont déterminées à partir de la vitesse de réaction molaire R.

$$dV_C = -RV_C V_{VER} dt \quad (2.13)$$

$$dV_{SiC} = RV_{SiC} V_{VER} dt \quad (2.14)$$

La variation du volume apparent des charges de carbone est donnée par la somme de  $dV_C$  et  $dV_{SiC}$ . Comme on suppose que la couche de SiC forme une couronne autour des charges de carbone, la variation du volume apparent est également donnée par l'équation

$$dV_{app} = 4\pi r_{app}^2 dr \quad (2.15)$$

Il est alors possible de calculer la variation du rayon apparent des charges  $dr$ . A partir, de cette variation du rayon apparent des charges, de manière analogue au modèle d'Einset, les diamètres  $d_1$  et  $d_2$  servant au calcul de la perméabilité sont modifiés. L'épaisseur de la couronne de SiC variant au cours du temps et de la position, c'est à présent un champ de perméabilité qui est calculé au sein du domaine. D'un point de vue numérique, toutes ces modifications ont été intégrées à l'outil existant (implémenté en Fortan90).

### 2.2.2 Infiltration d'une plaque rectangulaire

La géométrie étudiée est identique au cas précédent (sous-section 2.1.2), tout comme le maillage associé. Les paramètres communs aux deux modèles sont inchangés. La grandeur étudiée dans cette partie est la constante de réaction chimique  $k_{rc}$ . La figure 2.10 présente les courbes d'avancée du front (repéré pour  $\Theta = 0,5$ ) au sein de la plaque pour différentes valeurs de la constante  $k_{rc}$ .

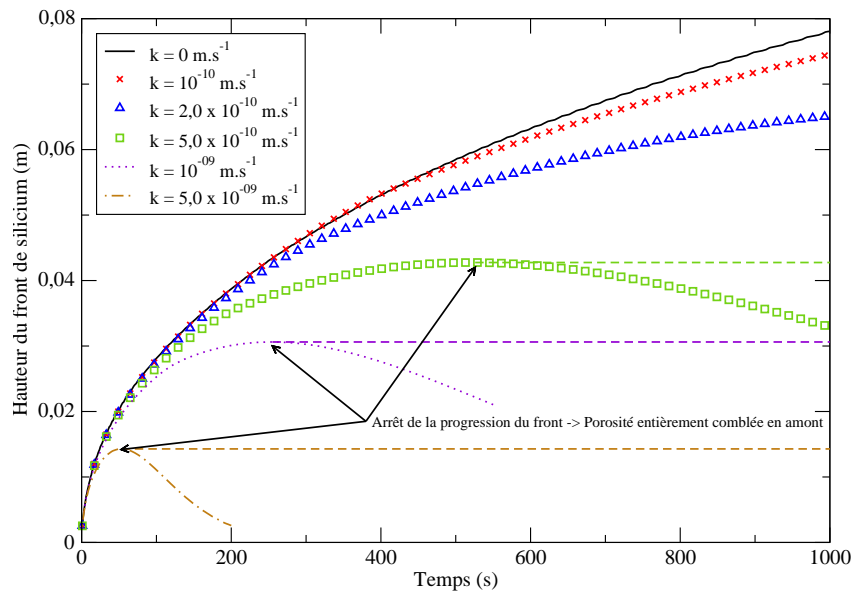


Figure 2.10 – Évolution de la hauteur du front de silicium en fonction du temps

Pour une constante de vitesse nulle, la cinétique d'imprégnation obtenue est bien identique à celle de référence obtenue pour  $\delta_0 = 0$  m dans le précédent modèle. Un ralentissement de la montée capillaire est observé dès lors que la réactivité considérée devient importante. La différence d'aspect des courbes entre les figures 2.7 et 2.11 est l'apparition d'un maximum pour les constantes de réaction importantes. Plus la constante  $k_{rc}$  est importante, plus ce maximum apparaît tôt. Le traitement numérique des conditions aux limites explique l'évolution du champ de saturation après ce maximum. La position du front n'évolue plus, mais le gradient de  $\Theta$  tend à être lissé. Dans les faits, ce maximum correspond à la fermeture prématurée de la porosité dans la zone proche de la surface d'alimentation en silicium liquide. Dans cette configuration, où la surface d'alimentation en silicium liquide est unique (surface basse de la plaque rectangulaire), le front ne peut plus progresser au sein de la plaque, la densification obtenue est partielle. La figure 2.11 présente les champs de saturation, de porosité et de température, pour  $k_{rc} = 5 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $t = 300$  s.

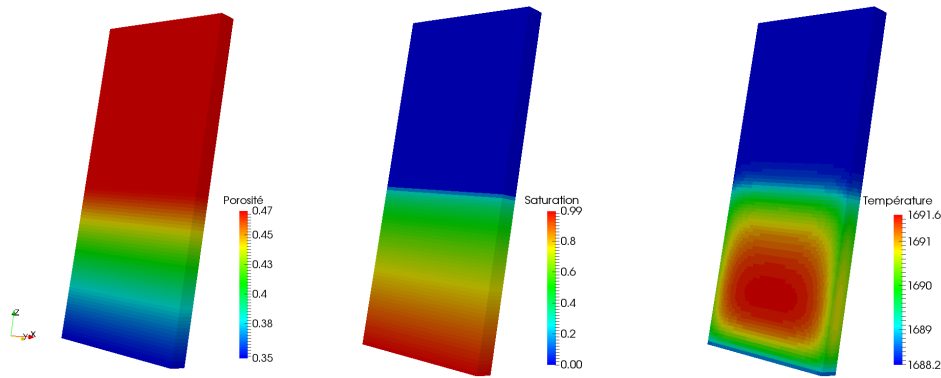


Figure 2.11 – Allure des champs de porosité, saturation et de température en cours d'imprégnation pour  $k_{rc} = 5 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $t = 300 \text{ s}$

L'allure des champs de porosité et de température a évolué, le gradient de porosité est plus étendu dans la plaque puisque les espèces continuent de réagir une fois le front de silicium passé. La différence la plus visible est présente sur le champ de température. L'exothermie n'est plus strictement localisée sur le front de silicium mais elle est présente au cœur même de la plaque et sur les bords de celle-ci, là où le front est déjà passé. Ceci illustre le fait que la réaction est découplée de l'avancée du front de silicium, elle se poursuit une fois le front de silicium liquide passé. L'exothermie ne permet plus alors de localiser précisément le front, le choix effectué ici de se fixer  $\Theta = 0,5$  comme seuil est arbitraire, en pratique un modèle plus représentatif de la fonction pression capillaire recalé sur des données expérimentales (non disponibles à l'heure actuelle) devrait permettre une meilleure localisation du front.

Les modèles présentés dans ces deux sections ne sont pas prédictifs à l'heure actuelle, ils nécessitent d'être recalés et alimentés avec des données expérimentales macroscopiques et/ou des données numériques pouvant provenir de simulations aux échelles inférieures. Certains auteurs [141, 55] reprennent et modifient également l'approche proposée par Einset. Yushanov [141], reprend le modèle d'Einset sur COMSOL en modifiant également le modèle réactionnel. Grujicic [55], reprend l'approche proposée par Yushanov [141] dans COMSOL et y ajoute un modèle d'évolution locale de la microstructure lors du procédé réactif. Il applique ces développements à des géométries 2D et 3D plus représentatives de pièces réelles que celles étudiées par Yushanov. Les discussions portent également sur la représentativité du modèle réactionnel et de la fonction pression capillaire. Grujicic choisit de définir la pression capillaire à partir des équations de Van Genuchten définies dans le premier chapitre. Ces approches ne permettent pas pour le moment de mettre en exergue les phénomènes de «choking off», observés expérimentalement et nécessitent beaucoup de données afin d'assurer la représentativité du modèle. L'optimisation du procédé RMI passera par l'amélioration de la description des phénomènes physiques mis en jeu et leur modélisation. La prise en compte de la complexité de la réaction (cf. section 1.4.2) ne peut se faire à l'échelle macroscopique, une description fine à l'échelle microscopique est nécessaire. La prise en compte de cette réactivité complexe pourrait alors se faire à l'échelle locale (du VER) via la méthode de prise de moyenne.

### 2.3 Différents scénarios envisageables

Une imprégnation capillaire réactive peut se dérouler suivant différents scénarios. Ces différents scénarios peuvent être introduits dans le modèle précédent via une modification du modèle réactionnel considéré. Afin de mieux appréhender les différents scénarios, il est indispensable de considérer deux temps caractéristiques  $t_{cap}$  et  $t_{reac}$ , respectivement caractéristiques des phénomènes capillaires et de la cinétique de réaction entre le silicium fondu et le carbone. Les paramètres procédés intimement liés à ces temps caractéristiques sont notamment les distributions granulométriques des poudres, la

fraction volumique de poudre réactive introduite et la composition du métal fondu. A l'heure actuelle, étant donné la complexité de la réaction, il est difficile de donner un ordre de grandeur pour le temps caractéristique  $t_{\text{reac}}$ . Dans le cas où  $t_{\text{cap}} \gg t_{\text{reac}}$ , une densification complète de la surface d'alimentation en métal fondu peut se produire empêchant l'imprégnation du milieu. Les autres cas sont discutés dans la suite de cette section.

### 2.3.1 $t_{\text{cap}} \ll t_{\text{reac}}$

Dans le cas où  $t_{\text{cap}} \ll t_{\text{reac}}$ , le scénario probable est une imprégnation capillaire non réactive suivie de la réaction chimique assurant la densification du milieu. Les deux phénomènes sont alors complètement décorrélés et par conséquent leur modélisation pourrait également l'être. Ce cas reste très idéaliste, puisqu'il suppose notamment de très bonnes propriétés de mouillage du métal fondu sur le carbone et le carbure de silicium. Ce scénario pourrait conduire à un taux résiduel de silicium libre bien plus important que celui visé à l'heure actuelle, ce n'est donc pas forcément la configuration recherchée d'un point de vue procédé.

### 2.3.2 $t_{\text{cap}} \approx t_{\text{reac}}$

Dans le cas où  $t_{\text{cap}} \approx t_{\text{reac}}$ , les phénomènes mis en jeu sont simultanés. On peut imaginer deux scénarios, l'un où la réaction chimique n'influence pas les effets capillaires mais elle modifie la structure du milieu poreux une fois le front de métal fondu passé ; et l'autre où les effets capillaires et visqueux sont modifiés par la réaction chimique. Dans les deux cas, dans la zone saturée, la porosité et la perméabilité sont localement modifiées, l'enjeu est alors de diminuer la porosité sans pénaliser brusquement la perméabilité afin que l'écoulement soit encore possible jusqu'à ce que la pièce se remplisse totalement. On peut légitimement s'interroger sur les limites du modèle de perméabilité construit par Dullien [33] lorsque le milieu devient localement très hétérogène. Dans le second, il est également judicieux de s'interroger sur la représentativité des lois de pression capillaire introduites par Einset [36] ou encore Grujicic [55] dans le précédent modèle. La définition d'une loi de pression capillaire pour un écoulement réactif, tel qu'étudié ici, reste encore aujourd'hui un problème ouvert tout comme son éventuelle détermination expérimentale.

Les modèles présentés dans les premières sections de ce chapitre ne sont pas prédictifs, les jeux de données expérimentales permettant un recalage d'une imprégnation réactive d'un matériau réel n'étant pas disponibles. Cette étude macroscopique fait apparaître le besoin d'une meilleure description des phénomènes se déroulant aux échelles inférieures. Dans le chapitre suivant, une analyse d'écoulements capillaires à l'échelle du pore est proposée. L'acquisition de données expérimentales pour le système étudié nécessite des dispositifs expérimentaux complexes, notamment à cause de la température de fusion du silicium liquide. Le dernier chapitre propose donc une étude expérimentale d'imprégnations capillaires réactives à température ambiante de milieux granulaires modèles, afin de mieux appréhender le couplage qui peut exister entre des phénomènes capillaires et réactifs.



# 3 Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

Ce chapitre présente, dans un premier temps, les méthodes numériques intégrées dans Thétis (code de calcul développé au sein de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie à Bordeaux) pour la résolution des équations du modèle 1-fluide. L'accent est porté sur la méthode originale utilisée pour traiter l'angle de contact. En effet, la simulation, à l'échelle microscopique, d'un écoulement capillaire est un véritable défi numérique. De précédents travaux ont validé cette méthode notamment pour la modélisation d'étalements de gouttes sur une surface plane ou inclinée [56, 9]. Dans un second temps, la capacité du code de calcul Thétis à simuler une ascension capillaire dans un espace confiné est discutée. Certains cas étudiés ont nécessité une modification de la méthode numérique utilisée pour calculer le terme de Brackbill. Enfin, dans la perspective de modéliser des écoulements capillaires réactifs à l'échelle du pore, quelques cas simples, où phénomènes capillaires et altération structurale de l'espace poral sont couplés, sont exposés.

---

3.1	Équations constitutives et méthodes numériques . . . . .	54
3.1.1	Description de l'écoulement et modèle à un fluide . . . . .	54
3.1.2	Résolution numérique . . . . .	56
3.2	Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes . . . . .	60
3.2.1	Cinétique d'ascension capillaire . . . . .	60
3.2.2	Conditions aux limites et conditions initiales . . . . .	61
3.2.3	Analyse des résultats . . . . .	63
3.3	Analyse d'une montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal . . . . .	69
3.3.1	Modèle analytique instationnaire . . . . .	69
3.3.2	Amélioration de la méthode numérique . . . . .	73
3.3.3	Analyse d'un cas particulier : détermination d'un diamètre apparent . . . . .	76
3.4	Application : montées capillaires au sein de réseaux 2D modèles . . . . .	81
3.4.1	Simulation d'une ascension capillaire dans un réseau de pores modèle . . . . .	81
3.5	Introduction d'une modification structurale du pore au cours de l'écoulement . . . . .	83
3.5.1	Approche à l'échelle du pore . . . . .	83
3.5.2	Modèle d'infiltration dans un canal de section variable par morceaux au cours du temps . . . . .	84
3.5.3	Extension à un modèle de croissance basé sur la diffusion . . . . .	87

---

### 3.1 Équations constitutives et méthodes numériques

#### 3.1.1 Description de l'écoulement et modèle à un fluide

La modélisation d'une montée capillaire d'une phase liquide dans un pore revient à étudier l'écoulement de deux fluides immiscibles, séparés par une interface. L'écriture des équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement pour un écoulement de deux fluides incompressibles et non-miscibles, conduit aux équations de Navier-Stokes. Ces équations sont valables dans chacun des deux fluides, elles sont associées à des conditions de saut au niveau de l'interface entre les deux fluides notamment issues de la conservation de la quantité de mouvement au travers de l'interface. Néanmoins, ce n'est pas l'unique représentation possible pour ce type d'écoulement, le code de calcul Thétis, utilisé dans ce chapitre, repose sur le modèle 1-fluide. En l'absence de changement de phase et de glissement local entre les phases, les équations de saut sont intégrées dans les équations de conservation du modèle en introduisant une fonction de phase  $C_i$  associée à chaque phase  $i \in [1, 2]$ . Dans le cadre d'un écoulement diphasique, l'interface peut être localisée grâce à une seule fonction indicatrice de phase  $C$  définie dans tout le domaine. Elle est égale à 1 dans l'une des phases et à 0 dans l'autre. La fonction  $C$  décrit l'évolution de l'interface au cours du temps par une équation d'advection, cette interface entre les deux fluides est arbitrairement définie par l'isosurface  $C = 0,5$ . Finalement, l'écoulement diphasique est représenté par un fluide équivalent et les équations de Navier-Stokes du modèle 1-fluide permettent l'écriture du système :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \\ \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{v} + \nabla^T \mathbf{v})] + \mathbf{F}_{TS} \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = 0 \end{cases} \quad (3.1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide équivalent,  $\mu$  sa viscosité et  $\mathbf{v}$  sa vitesse. Les propriétés des fluides sont évaluées en fonction de la distribution de la fonction indicatrice de phase dans tout le domaine par des lois de mélange (cf. équation (3.2)).

$$\begin{cases} \rho = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1)C \\ \mu = \mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)C \end{cases} \quad (3.2)$$

Le terme de tension de surface  $\mathbf{F}_{TS}$  s'exprime en fonction de la tension de surface liquide/gaz ( $N \cdot m^{-1}$ )  $\gamma$  (considérée constante), de la courbure de l'interface  $\kappa$  et de la normale locale à l'interface  $\mathbf{n}_i$ .

$$\mathbf{F}_{TS} = \gamma \kappa \mathbf{n}_i \delta_I \quad (3.3)$$

où  $\delta_I$  est la distribution de Dirac associée à l'interface  $I$ . Le système (3.1) est composé de cinq équations et de six inconnues ( $\mathbf{v}, \rho, C, \kappa$ ), pour le fermer il est courant de reformuler le terme de tension de surface  $\mathbf{F}_{TS}$ . La valeur de la courbure  $\kappa$  est en effet une donnée difficile d'accès, l'idée est donc d'exprimer la force interfaciale indépendamment des paramètres géométriques de l'interface. Dans une approche appelée Continuum Surface Force, Brackbill et al. [15] ont conçu un modèle permettant de répondre à cette problématique. Ils montrent que la courbure moyenne  $\kappa$  est égale à l'opposé de la divergence de la normale unitaire à l'interface, qui s'exprime en fonction du gradient de la fonction indicatrice de phase  $C$ .

$$\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n}_i^u = -\nabla \cdot \frac{\nabla C}{\|\nabla C\|} \quad (3.4)$$

Ce gradient permet également de décrire la normale locale à l'interface, le terme de force volumique de tension de surface s'écrit alors :

$$\mathbf{F}_{TS} = -\gamma \left( \nabla \cdot \frac{\nabla C}{\|\nabla C\|} \right) \nabla C \quad (3.5)$$

Finalement, les équations du modèle à un fluide diphasique sont données par le système suivant :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \\ \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v}) = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{v} + \nabla^T \mathbf{v})] - \gamma \left( \nabla \cdot \frac{\nabla C}{\|\nabla C\|} \right) \nabla C \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

#### Adimensionnement du système d'équations

Afin d'évaluer l'importance de chaque terme et d'estimer le régime d'écoulement, l'ensemble du système (3.6) est adimensionné, ce qui permet la mise en évidence des nombres adimensionnels caractéristiques du système étudié. Cette analyse permet également de mettre en évidence les conditions nécessaires à une similitude, parfois utile pour s'affranchir de problèmes numériques, comme cela sera le cas dans le troisième chapitre. Une longueur de référence  $L_0$  et une vitesse de référence  $V_0$  sont introduites, ce qui conduit aux variables sans dimension suivantes :

$$l^* = \frac{l}{L_0} \quad ; \quad \mathbf{v}^* = \frac{\mathbf{v}}{V_0} \quad ; \quad p^* = \frac{p}{\rho V_0^2} \quad ; \quad t^* = \frac{t V_0}{L_0} \quad (3.7)$$

L'adimensionnement de l'opérateur  $\nabla$  s'effectue à partir de l'adimensionnement de la variable  $l$  et est noté  $\frac{1}{L_0} \nabla^*$ . La forme adimensionnée du système (3.1) est donnée par le système suivant :

$$\begin{cases} \nabla^* \cdot \mathbf{v}^* = 0 \\ \frac{\partial \mathbf{v}^*}{\partial t^*} + \nabla^* \cdot (\mathbf{v}^* \otimes \mathbf{v}^*) = -\nabla^* p^* + \frac{1}{Fr} \mathbf{e}_z + \frac{1}{Re} \nabla^* \cdot [(\nabla^* \mathbf{v}^* + \nabla^{T*} \mathbf{v}^*)] - \frac{1}{Ca Re} \left( \nabla^* \cdot \frac{\nabla^* C}{\|\nabla^* C\|} \right) \nabla^* C \\ \frac{\partial C}{\partial t^*} + \mathbf{v}^* \cdot \nabla^* C = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

où  $Re$ ,  $Ca$  et  $Fr$  correspondent respectivement au nombre de Reynolds, au nombre Capillaire et au nombre de Froude. Le premier évalue le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses, le second, le rapport entre les forces visqueuses et la tension de surface, le dernier le rapport entre l'énergie cinétique et l'énergie potentielle gravitationnelle, ils s'expriment ainsi :

$$\begin{cases} Re = \frac{\rho L_0 U_0}{\mu} \\ Ca = \frac{\mu U_0}{\gamma} \\ Fr = \frac{U_0^2}{L_0 g} \end{cases} \quad (3.9)$$

avec les propriétés  $\rho$  et  $\mu$  calculées à partir des lois de mélange (équation (3.2)). Afin d'envisager une similitude totale, les trois conditions suivantes devront être respectées :

$$\begin{cases} Re_0 = Re_{sim} \\ Re_0 Ca_0 = Re_{sim} Ca_{sim} \\ Fr_0 = Fr_{sim} \end{cases} \quad (3.10)$$

où les nombres adimensionnels indicés 0 sont calculés pour l'échelle réelle alors que ceux indicés  $sim$  sont calculés avec les variables associées à l'échelle de la maquette. L'écriture de la conservation de la masse avec l'hypothèse d'incompressibilité conduit à la conservation des rapports de masse volumique et de viscosité entre les deux phases.



## Chapitre 3. Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

### 3.1.2 Résolution numérique

L'approche utilisée dans le code Thétis est une approche « Volume Of Fluid » (VOF) basée sur une description Eulérienne de l'écoulement. Cette approche est couplée au concept des domaines fictifs. Le domaine d'étude contient plusieurs sous-domaines associés à différents types de milieux (solides, poreux, fluides par exemple). Il est vu comme un milieu unique continu dont les propriétés physiques sont variables dans le temps et dans l'espace [6, 19, 114]. L'intérêt majeur de cette approche est de limiter le nombre de systèmes d'équations, en effet dans ce cadre un unique système est utilisé pour chaque variable physique.

#### Discrétisation temporelle

Le système (3.6) est discrétisé en temps avant de l'être spatialement. L'intervalle de temps étudié  $[0, T]$  est divisé en un nombre fini d'intervalles  $[t^n, t^{n+1}]$  de taille  $\Delta t^n$ . L'approximation d'une variable  $\Phi$  à l'instant  $t^n$  est notée  $\Phi^n$ . Chaque dérivée temporelle continue du système est approximée par un développement en série de Taylor tronqué à l'ordre 1 ou 2 selon le choix effectué par l'utilisateur. Ces deux schémas s'expriment pour une discrétisation uniforme (*i.e.*  $\Delta t^n = \Delta t$  constant) sous la forme généralisée suivante :

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right|^{n+1} = \frac{\alpha \Phi^{n-1} + \beta \Phi^n + \delta \Phi^{n+1}}{\Delta t} \quad (3.11)$$

où  $\alpha, \beta$  et  $\delta$  sont des coefficients constants propres à chaque schéma :

Schéma	$\alpha$	$\beta$	$\delta$
Euler (ordre 1)	0	-1	1
Gear (ordre 2)	1/2	-4/2	3/2

Tableau 3.1 – Coefficients des schémas de discrétisation temporelle

Le schéma d'ordre 2 est certes plus précis mais il nécessite le stockage d'un grand nombre de données afin d'assurer l'accès aux variables à  $t^{n-1}$ . Une méthode implicite de résolution est utilisée, tous les termes des équations de conservation sont exprimés à l'instant  $t^{n+1}$  à l'exception du terme non linéaire advectif qui est linéarisé. Les propriétés du fluide équivalent sont considérées à l'instant  $n$ , le système discrétisé est donc le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \mathbf{v}^{n+1} = 0 \\ \left. \frac{\partial \rho^n \mathbf{v}}{\partial t} \right|^{n+1} + \nabla \cdot (\rho^n \mathbf{v}^{n+1} \otimes \mathbf{v}^n) - \rho^n \mathbf{v}^{n+1} \nabla \cdot \mathbf{v}^n = -\nabla p^{n+1} + \rho^n \mathbf{g} \\ \phantom{\left. \frac{\partial \rho^n \mathbf{v}}{\partial t} \right|^{n+1}} + \nabla \cdot [\mu^n (\nabla \mathbf{v}^{n+1} + \nabla^T \mathbf{v}^{n+1})] \\ \phantom{\left. \frac{\partial \rho^n \mathbf{v}}{\partial t} \right|^{n+1}} - \gamma^n \left( \nabla \cdot \frac{\nabla C^n}{\|C^n\|} \right) \nabla C^n \\ \left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|^{n+1} + \mathbf{v}^{n+1} \cdot \nabla C^n = 0 \end{array} \right. \quad (3.12)$$

#### Discrétisation spatiale

La discrétisation spatiale des équations de conservation s'effectue sur la totalité du domaine sur un maillage structuré orthogonal. La grille utilisée est une grille décalée de type MAC (Marker And Cell), présentée sur la figure 3.1. L'emploi d'un tel type de maillage implique une numérotation propre à chaque grille.

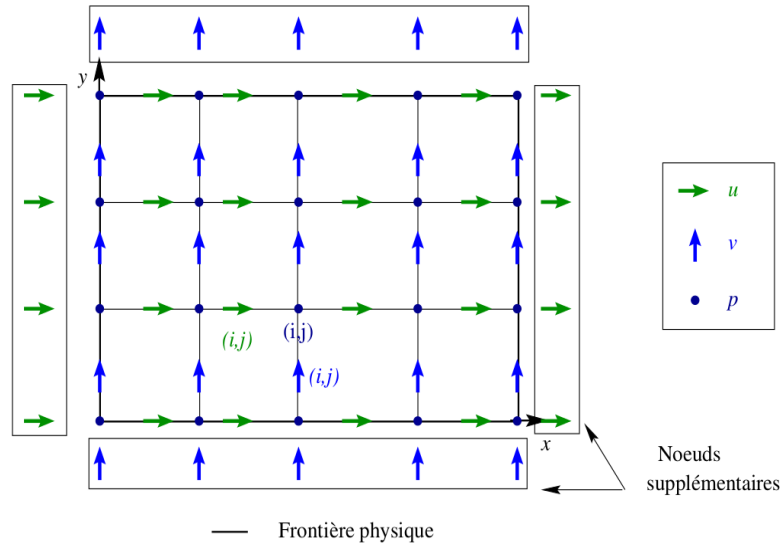


Figure 3.1 – Grille «Mark And Cell»

Le code de calcul utilisé repose sur une méthode de volumes finis. Celle-ci consiste à intégrer les équations locales de conservation sur chaque volume de contrôle. La conservation du flux à travers les faces des volumes de contrôle nécessite l'approximation du flux sur chaque face. Il existe différentes méthodes d'interpolation pour évaluer l'inconnue  $\Phi_{i+\frac{1}{2}}$  à l'interface des volumes de contrôle. Cette inconnue peut être estimée par un schéma de discrétisation comme le schéma décentré amont (également nommé «upwind») et le schéma centré. Leurs expressions dans le cadre d'un maillage uniforme sont données par les expressions suivantes :

1. Schéma centré :

$$\Phi_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\Phi_i + \Phi_{i+1}}{2} \quad (3.13)$$

2. Schéma «upwind» :

$$\Phi_{i+\frac{1}{2}} = \Phi_i \quad (3.14)$$

Le schéma décentré amont impose une condition de stabilité nommée condition de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL). Cette condition de stabilité est donnée par l'équation 3.15.

$$|\mathbf{v}| \frac{\Delta t}{\Delta x} < 1 \quad (3.15)$$

Les schémas de discrétisation présentés dans ce paragraphe sont utilisés pour discrétiser le système d'équations (3.1), la suite de cette section décrit la méthode de résolution utilisée.

### Résolution des équations de Navier-Stokes du modèle 1-fluide : méthode du lagrangien augmenté

La résolution des deux premières équations du système (3.1) permet d'obtenir des champs de pression et de vitesse cohérents à chaque instant avec l'équation de continuité et les équations de conservation de la quantité de mouvement. Le couplage vitesse-pression est indispensable à l'obtention de deux champs cohérents, même s'il est délicat puisque la pression n'apparaît pas explicitement dans l'équation de continuité qui impose un champ de vitesse à divergence nulle. Différentes méthodes de résolution couplée de ces équations ont été développées telles que des méthodes de prévision-correction SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations) [97], de projection et de pénalisation. Cette étude utilise la méthode du lagrangien augmenté [126, 127]. Cette approche permet d'obtenir une prévision du champ de vitesse exacte à condition que le résidu du solveur soit nul à l'erreur machine près. Elle est assimilable à une méthode de minimisation sous contrainte de

### Chapitre 3. Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

l'équation de continuité. A chaque pas de temps, tant que la contrainte d'incompressibilité n'est pas vérifiée, l'écoulement est considéré comme compressible, le couplage vitesse-pression apparaît alors explicitement dans les équations. Les équations de nouveau discrétisées en temps sur l'intervalle  $[t^n, t^{n+1}]$  sont données par le système suivant pour  $l \in [t^n, t^{n+1}]$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial p}{\partial t} \Big|^{l+1} = -dp \nabla \cdot \mathbf{v}^{l+1} \\ \frac{\partial \rho^l \mathbf{v}}{\partial t} \Big|^{l+1} + \nabla \cdot (\rho^l \mathbf{v}^{l+1} \otimes \mathbf{v}^l) - \rho^l \mathbf{v}^{l+1} \nabla \cdot \mathbf{v}^l = -\nabla p^l + dr \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}^{l+1}) + \rho^l \mathbf{g} \\ \qquad \qquad \qquad + \nabla \cdot [\mu^l (\nabla \mathbf{v}^{l+1} + \nabla^T \mathbf{v}^{l+1})] \\ \qquad \qquad \qquad - \gamma^n \left( \nabla \cdot \frac{\nabla C^n}{\|C^n\|} \right) \nabla C^n \end{array} \right. \quad (3.16)$$

où  $dp$  et  $dr$  sont les paramètres du lagrangien augmenté. La substitution de la valeur implicite de la pression  $p^{l+1}$  dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement introduit directement la contrainte sous forme d'un terme de pénalisation  $-dr \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v})$ . Le choix des paramètres  $dp$  et  $dr$  est important, puisqu'il impacte le conditionnement du système à résoudre. Ces deux paramètres sont considérés comme égaux, une valeur très élevée impose une contrainte d'incompressibilité forte mais rend la résolution plus complexe. Des méthodes de calculs automatiques ont également été proposées et intégrées dans le code de calcul Thétis [126]. Le calcul du couple vitesse-pression  $(\mathbf{v}^{n+1}, p^{n+1})$  est effectué par l'algorithme itératif d'Uzawa. La précision de la méthode est assurée par la convergence de cet algorithme, ce qui correspond à la validation de la contrainte d'incompressibilité. Cette méthode propose de manière avantageuse une description implicite de la vitesse et de la pression dans un seul système d'équations. Elle s'est révélée précise et robuste dans de nombreux cas [126, 127]. Les systèmes linéaires provenant de la discrétisation spatiale, peuvent être résolus soit à l'aide d'un solveur direct MUMPS (MULTifrontal Massively Parallel sparse direct Solver), soit à l'aide d'un solveur itératif de type bi-gradient conjugué stabilisé (BICGS). Dans le cadre de simulations 2D, le solveur direct MUMPS est particulièrement adapté de part sa résolution à l'erreur machine près, il sera donc privilégié. Ce solveur n'est en revanche pas utilisable pour des problèmes 3D en raison de l'espace mémoire dont il a besoin.

#### Prise en compte de substrats solides et des conditions aux limites

Comme présenté précédemment le code de calcul Thétis est basé sur le concept des domaines fictifs et un maillage cartésien fixe. Les équations sont résolues dans l'ensemble du domaine de calcul y compris dans les obstacles solides. Il est donc nécessaire d'introduire un terme de pénalisation appelé terme de Brinkman  $Br$  (équation (3.17)) qui permettra la distinction entre le domaine fluide et le domaine solide [4].

$$Br = -\frac{\mu}{k} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_\infty) \quad (3.17)$$

avec  $k$  la perméabilité et  $\mathbf{v}_\infty$  la vitesse de référence. Ce terme permet aussi bien la prise en compte de solides imperméables ( $k \rightarrow 0$ ) que de solides poreux. Si  $\mathbf{v}_\infty = 0$ , le solide considéré est immobile. Le domaine fluide lui n'est pas pénalisé puisque la perméabilité qui lui est associée est infinie. La définition des solides se fait soit à l'aide de fonctions exactes soit par projection de fichiers objets édités par un logiciel externe. Cette méthode de pénalisation permet la prise en compte de domaines solides au sein du domaine de calcul, la résolution numérique du problème posé nécessite également la prise en compte de conditions aux limites sur les bords du domaine. La logique suivie est proche de celle présentée ci-dessus. Les conditions aux limites sont introduites via des termes de pénalisation  $Bi (\mathbf{v} - \mathbf{v}_\infty)$  dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Les conditions aux limites imposées pour ce système le sont sur la vitesse  $\mathbf{v}$ . La condition limite sur une surface  $S$  de normale

extérieure  $\mathbf{n}$  s'écrit classiquement :

$$-\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = \text{Bi}(\mathbf{v} - \mathbf{v}_\infty) \quad (3.18)$$

où, Bi est un terme de pénalisation. Une condition de type Neumann  $\left(-\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{n}} \Big|_S = 0\right)$  est obtenue lorsque  $\text{Bi} \rightarrow 0$  et une condition de type Dirichlet est obtenue pour  $\text{Bi} \rightarrow \infty$ , la valeur imposée au vecteur vitesse est alors donnée par le vecteur  $\mathbf{v}_\infty$ . D'autres types de conditions aux limites peuvent également facilement être considérés avec cette approche. A ce stade, les méthodes de pénalisation utilisées permettent la prise en compte de domaines solides et de différentes conditions aux limites sur la vitesse. La résolution complète du système étudié exige la résolution de l'équation d'advection de la fonction de phase C (troisième équation du système (3.6)) et surtout la gestion du mouvement d'une ligne triple présente lors d'une montée capillaire.

#### Résolution de l'équation d'advection : méthode de suivi d'interface et gestion d'une ligne triple

Il existe dans la littérature différentes méthodes de suivi d'interface. Deux grandes familles se distinguent : les méthodes lagrangiennes (méthode des marqueurs) ou « front tracking » et les méthodes eulériennes ou « front capturing » (méthode Volume Of Fluid notée VOF, Level Set). Le code de calcul Thétis, offre la possibilité d'utiliser différentes méthodes eulériennes. Dans cette étude, celle choisie est la méthode VOF-PLIC (Volume Of fluid – Piecewise Linear Interface Calculation). Cette méthode introduite par Youngs [139], est décrite comme une reconstruction géométrique linéaire par morceaux de l'interface. Pour chaque maille coupée par l'interface réelle, la reconstruction est un segment géométrique (en 2D), une surface (en 3D), orientée normalement par le gradient de la fonction indicatrice de phase. Afin de modéliser des montées capillaires, il est nécessaire de pouvoir prendre en compte le mouvement d'une ligne triple. Au cours des dernières années, Pianet G. [100] et Guillaument R. [56] ont intégré dans le code de calcul Thétis une méthode originale de traitement numérique du mouvement de la ligne triple. Cette méthode consiste à introduire une fonction couleur régularisée  $C^S$ , issue de la résolution d'une équation d'Helmholtz pénalisée :

$$\frac{\partial C^S}{\partial t} - \nabla \cdot D \nabla C^S + B_S (C^S - C_\infty) = 0 \quad (3.19)$$

Où D est un coefficient de diffusion dépendant d'un paramètre de régularisation et du pas d'espace, et  $B_S$  est le terme de pénalisation. Dès lors que  $B_S \rightarrow +\infty$  on impose la valeur de la fonction de phase régularisée. Cette fonction est donc définie dans l'ensemble du domaine de calcul et pénalisée dans tous les domaines solides. Il est alors possible d'imposer de manière implicite un angle de contact au niveau de la ligne triple, si une relation explicite est connue entre  $C^S$  et  $\theta$  l'angle de contact. Les travaux de Guillaument R. [56] et Benazzouk L. [9] ont permis de déterminer et d'optimiser cette fonction. L'angle de contact est alors imposé via une fonction dite gaussienne dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$C_\infty = \begin{cases} 1, & \text{si } \theta_s \leq 10^\circ \\ 0,9944 \exp \left[ -\left( \frac{\theta_s - 1,237}{68,47} \right)^2 \right] + 0,2122 \exp \left[ -\left( \frac{\theta_s - 81,81}{38,11} \right)^2 \right], & \text{si } 10^\circ < \theta_s < 170^\circ \\ 0, & \text{si } \theta_s \geq 170^\circ \end{cases} \quad (3.20)$$

Cette fonction correspond à une fonction recalée sur une loi issue d'une expérience d'étalement de goutte. Par ailleurs, il a été démontré [100] que cette fonction régularisée améliorerait le calcul local de la courbure. Cette fonction localise l'interface de manière équivalente à la fonction de phase C (*i.e.* en tout point M de l'interface  $C(M) = C^S(M) = 0,5$ ), mais elle ne la remplace pas dans la méthode de reconstruction VOF-PLIC pour des raisons de conservation de masse dans l'équation d'advection du système (3.6). Cette fonction de phase régularisée est donc utilisée à la place de la fonction de phase C pour calculer le terme de tension de surface  $\mathbf{F}_{TS}$  dans l'équation de conservation de la quantité de

mouvement. Le terme  $F_{TS}$  associé au modèle de Brackbill s'écrit alors :

$$F_{TS} = -\gamma \left( \nabla \cdot \frac{\nabla C^S}{\|\nabla C^S\|} \right) \nabla C^S \quad (3.21)$$

Cette approche de gestion du mouvement de la ligne triple a été validée pour des simulations d'étalement de goutte sur une surface plane et sur une surface inclinée [9, 56].

Dans la littérature, dans le cadre d'une approche volumes finis, de nombreux modèles pour le mouvement de la ligne triple ont été développés. Ils se différencient d'une part par le choix de la méthode de suivi de l'interface et d'autre part par la condition imposée au niveau de la ligne triple. Ces développements sont menés dans le but de produire un modèle prédictif indépendant de paramètres nécessitant une corrélation avec des données issues de dispositifs expérimentaux. La complexité du phénomène s'explique notamment par les différentes échelles considérées, les travaux portant sur l'échelle moléculaire bien qu'indispensables à la compréhension des phénomènes moléculaires responsables du mouillage ne peuvent être intégrés directement dans une simulation à une échelle millimétrique. Au point triple, apparaît une singularité puisque la ligne triple est en mouvement alors qu'une condition d'adhérence du liquide à la paroi solide est généralement considérée. Ce paradoxe est parfois levé avec l'introduction d'une vitesse de glissement. La contrainte à la paroi permet d'obtenir une estimation de la vitesse de la ligne triple, mais cette contrainte est dépendante du pas d'espace utilisé, elle diverge dès lors que le maillage est raffiné. Différentes stratégies ont été suivies pour la condition imposée au niveau de la ligne triple, certains auteurs choisissent d'imposer une valeur de l'angle de contact égale à celle de l'angle de contact statique [121]. D'autres choisissent d'introduire une vitesse de glissement au niveau de la ligne triple [105, 108, 121, 138], néanmoins la longueur de glissement à considérer reste un paramètre sujet à discussion. La considération d'un angle de contact dynamique dépendant du nombre capillaire est également une voie explorée dans de récents travaux. La relation de Cox [27] est parfois introduite dans les modèles [2] mais elle nécessite le calibrage d'un paramètre avec des données issues de dispositifs expérimentaux. Par ailleurs, d'autres approches en dehors du cadre des volumes finis sont également développées, les éléments finis se prêtent à un travail sur la formulation faible du problème afin d'imposer ou de déduire du bilan de force l'angle de contact au niveau de la ligne triple [23, 122, 142]. Certains préfèrent explorer la méthode Lattice Boltzmann et l'adapter à ces écoulements capillaires [106, 136]. Ces différentes approches souvent validées avec l'obtention des solutions stationnaires méritent d'être approfondies pour s'assurer de la bonne représentativité de la dynamique reproduite. Actuellement, il y a souvent a priori nécessité d'adaptation d'un paramètre au cas étudié et l'évolution de l'angle de contact pendant une montée capillaire reste encore aujourd'hui sujette à discussion. Ces nombreux travaux révèlent, qu'il ne semble pas exister de modèle prédictif universel, néanmoins c'est un sujet de recherche qui motive encore aujourd'hui de nombreuses équipes.

## 3.2 Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes

La méthode numérique de gestion de l'angle de contact intégrée dans Thétis a été validée pour des simulations d'étalement de goutte sur une surface plane ainsi que sur une surface inclinée [9, 56]. Elle a également été analysée dans le cadre de la simulation du déplacement gravitaire d'un pont liquide dans un capillaire [9], où une bonne corrélation entre les variations d'angle de contact reproduites et l'approche d'Hoffman-Tanner-De Gennes a été obtenue. Dans ce travail, le cas de validation étudié est l'ascension capillaire entre deux plaques planes pour lequel on dispose d'une solution analytique de référence, la méthode numérique sera ensuite étendue à la simulation d'ascension capillaire dans des géométries plus complexes.

### 3.2.1 Cinétique d'ascension capillaire

La cinétique d'une ascension spontanée entre deux plans parallèles est obtenue par une analyse similaire à celle développée pour un tube capillaire dans le premier chapitre. Le système est donc

### 3.2. Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes

décrit en 2D par les coordonnées cartésiennes  $(x,y)$ . L'écartement entre les deux plans est égal à  $2e$ . Un bilan de quantité de mouvement conduit à :

$$\frac{d}{dt}(\rho h \dot{h}) = -\frac{3\mu}{e^2} h \dot{h} + \frac{\gamma \cos \theta}{e} - \rho g h \quad (3.22)$$

Cette équation peut de manière identique être résolue pour les différents régimes présentés précédemment :

#### 1. Régime inertiel

$$h = t \sqrt{\frac{\gamma \cos \theta}{\rho e}} \quad (3.23)$$

#### 2. Régime visco-inertiel

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma e \cos \theta}{3\mu} \left( t - \frac{\rho e^2}{3\mu} \left( 1 - \exp\left(\frac{-3\mu}{\rho e^2} t\right) \right) \right)} \quad (3.24)$$

#### 3. Régime visqueux

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma e \cos \theta}{3\mu}} t \quad (3.25)$$

Les équations régissant l'écoulement lors du régime visco-gravitationnel ne sont pas présentées ici car d'une part les hauteurs d'équilibre des systèmes étudiés sont largement supérieures aux dimensions des systèmes et d'autre part le nombre adimensionnel de Bond, qui évalue le rapport entre les forces gravitationnelles et les forces de tension superficielles (équation (3.26)), associé aux systèmes étudiés reste très inférieur à 1.

$$Bo = \frac{\rho g H e}{\gamma} \quad (3.26)$$

avec  $H$  la hauteur du canal étudié. Tout comme pour la configuration 3D du tube, il est possible de suivre un raisonnement semblable à celui de Fries [48] et de définir des temps de transition entre les régimes. Les temps de transition entre le régime inertiel et le régime visco-inertiel et celui entre le régime visco-inertiel et le régime visqueux définis pour 3% de déviation entre les solutions, notés respectivement  $t_{12D}$  et  $t_{22D}$ , sont proportionnels à  $\tau_{2D} = \frac{\rho e^2}{3\mu}$ . En l'absence de données expérimentales à l'échelle étudiée ( $2e = 1 \mu\text{m}$ ), ces solutions vont servir de référence afin d'évaluer la capacité du code de calcul Thétis à simuler des écoulements capillaires à l'échelle micrométrique.

#### 3.2.2 Conditions aux limites et conditions initiales

La modélisation de la montée capillaire d'un fluide entre deux plaques planes nécessite d'imposer des conditions aux limites. Le canal plan est associé à un réservoir afin de représenter correctement les conditions d'un potentiel essai expérimental et d'écarter l'influence de courants numériques créés par l'association en vis-à-vis de conditions aux limites de Neumann en entrée et en sortie. Le domaine de calcul utilisé est présenté sur la figure 3.2.

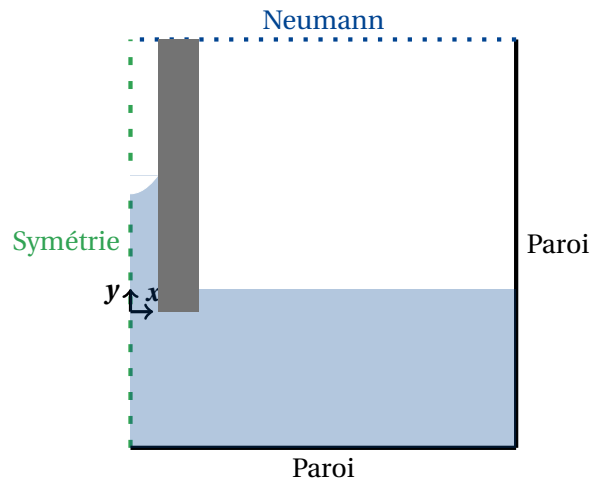


Figure 3.2 – Domaine de calcul et conditions aux limites

Le réservoir considéré est suffisamment grand pour que les effets capillaires au sein de ce dernier soient négligeables tout comme la variation de niveau. Dans un premier temps, le fluide considéré sera caractérisé par les propriétés suivantes :  $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\mu = 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,  $\gamma = 0,073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . Dans cette section d'exploration, l'angle de contact statique entre le fluide et la surface solide représentée sera considéré dans un premier temps comme nul. Les temps de transition  $t_{1_{2D}}$  et  $t_{2_{2D}}$  pour cette configuration sont très petits ( $t_{1_{2D}} \simeq 10^{-8} \text{ s}$ ,  $t_{2_{2D}} \simeq 10^{-6} \text{ s}$ ), ce qui revient très rapidement à modéliser une montée capillaire en régime visqueux. Or pour ce régime la solution de référence est écrite pour un écoulement établi ce qui ne correspond pas aux conditions initiales imposées. Numériquement, imposer un régime établi comme état initial n'est pas évident notamment à cause du traitement du couplage numérique entre la vitesse et la pression (équation (3.6)). Deux configurations initiales ont été testées pour l'interface liquide/air, une interface plane et une interface courbée. Dans les deux cas et pour différents maillages, la présence d'un artefact numérique en proche paroi est observée (cf. figure 3.3). L'aspect du ménisque en cours d'ascension capillaire est illustré sur la figure 3.3.

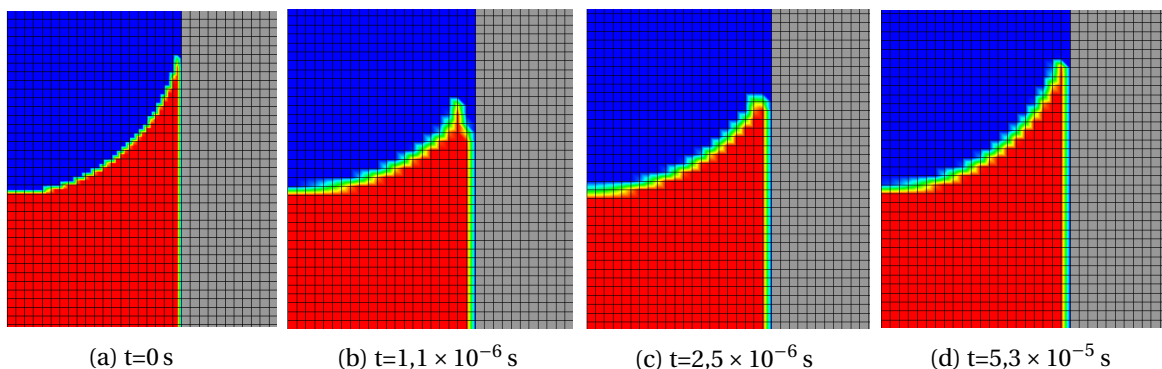


Figure 3.3 – Forme du ménisque au cours de l'ascension capillaire d'un fluide parfaitement mouillant

Lors de la mise en place de l'écoulement, la fonction couleur reconstruite par la méthode VOF-PLIC présente une singularité en proche paroi (visible sur la figure 3.3 (b)), qui s'estompe par la suite une fois le régime purement visqueux atteint ( $t > t_{2_{2D}}$ ). L'angle de contact apparent est alors plus important (cf. figure 3.3-(c)) que l'angle de contact statique prescrit par l'utilisateur, cela est lié aux importantes vitesses observées à ces instants (cf. figure 3.4). Une fois l'écoulement établi, l'angle tend à être constant entre  $10^\circ$  et  $15^\circ$ , ce qui est plus important que l'incertitude évaluée pour des cas statiques simulés avec cette approche.

### 3.2. Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes

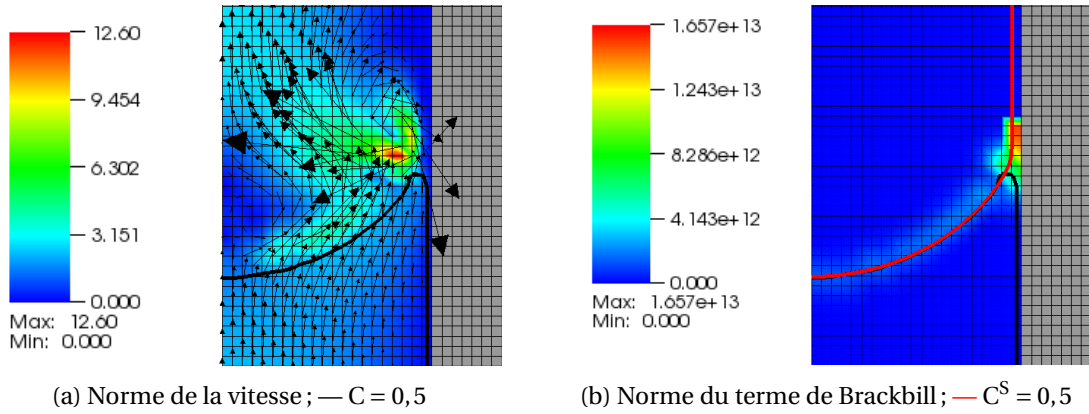


Figure 3.4 – Visualisation du champ de vitesse et de la norme du terme de Brackbill à  $t=2,5 \times 10^{-6}$  s

La figure 3.4 (a) met en évidence un champ de vitesse très perturbé au niveau du point triple. Ces perturbations sont liées au calcul du terme de Brackbill. Il apparaît en effet que ce dernier est très important dans cette zone. Ceci est intrinsèquement lié à l'approche numérique intégrée dans Thétis et donc au calcul du terme de Brackbill à partir de la fonction lissée  $C^S$ . L'amélioration de la méthode numérique n'entre pas dans le cadre de ce travail. La sous-section suivante, présente une analyse des différents résultats obtenus pour cette configuration.

#### 3.2.3 Analyse des résultats

L'avancée du front peut être suivie de différentes manières, une des analyses possibles est le relevé de la position basse du ménisque, notée  $h$ . Afin d'analyser le comportement de la méthode en fonction du raffinement du maillage, différentes grilles uniformes ont été testées. La taille de maille est notée  $\Delta_i$ . La figure 3.5 présente la position de l'interface au cours du temps pour différents maillages uniformes,  $\Delta_i$ ,  $i \in 1, 2, 3, 4$ .

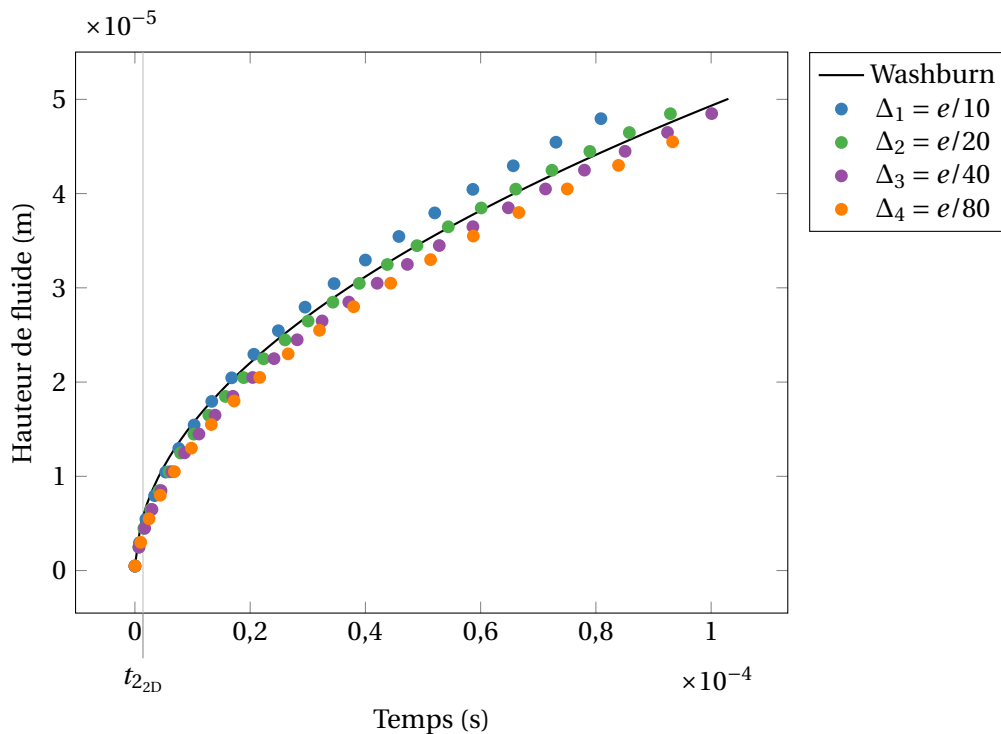


Figure 3.5 – Évolution de la hauteur infiltrée au cours du temps pour différents maillages



### Chapitre 3. Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

Le choix d'une grille uniforme est justifié par la perspective d'effectuer des simulations d'ascension capillaire dans des canaux dont les parois ne suivront plus une direction du maillage. Dans ces géométries plus complexes il ne serait pas envisageable d'utiliser un maillage avec un raffinement en proche paroi, comme cela a été entrepris précédemment [9]. L'ensemble des simulations est effectué avec un pas de temps variable, il a été établi que la méthode de reconstruction de l'interface conduit à utiliser de petits pas de temps, cette condition étant plus restrictive que la CFL potentiellement fixée par le schéma numérique (cf. 3.1.2), un facteur multiplicateur 0,3 est alors appliqué à la CFL pour le calcul de chaque pas de temps. Les résultats obtenus sont qualitativement et quantitativement acceptables. Sans parler de convergence asymptotique de la méthode vers une solution dynamique, l'écart entre les solutions obtenues pour  $\Delta_3$  et  $\Delta_4$  est faible. Les ressources nécessaires devenant importantes, l'étude en maillage n'a pas été poursuivie au delà du maillage défini par  $\Delta_4$  nécessitant déjà plus de une semaine de calcul sur 32 processeurs. Le traitement numérique des phénomènes capillaires entraîne de manière courante une certaine dépendance au maillage, à l'heure actuelle la construction même du problème et la méthode utilisée laisse à penser que la convergence en maillage ne peut pas être obtenue comme on l'entend classiquement. En effet, pour l'ensemble de ces simulations, l'interface est diffusée sur une maille de part et d'autre, or pour envisager la convergence du calcul de la courbure de l'interface, il faudrait être en mesure de diffuser l'interface sur une longueur géométrique constante pour l'ensemble des simulations. Or l'augmentation du nombre de mailles de diffusion de l'interface, qui modifie le coefficient de diffusion  $D$  de l'équation (3.19), entraîne de fortes instabilités notamment au niveau du point triple (là où le terme de Brackbill est très important cf. figure 3.4 (a) ), qui ne permettent pas une étude propre de la convergence de cette méthode dans ce cadre. Il apparaît également qu'une partie des écarts par rapport à la solution analytique se fait au début de la simulation, lors du régime transitoire pendant lequel l'écoulement s'établit. Une façon de souligner cette observation et de vérifier la pertinence des résultats issus de la simulation numérique est d'exploiter les résultats de la simulation en terme de vitesse d'ascension capillaire. L'équation (3.22) en régime visqueux permet de décrire cette vitesse, en effet l'équation bilan se réduit alors à :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{e\gamma \cos\theta}{3\mu h} \quad (3.27)$$

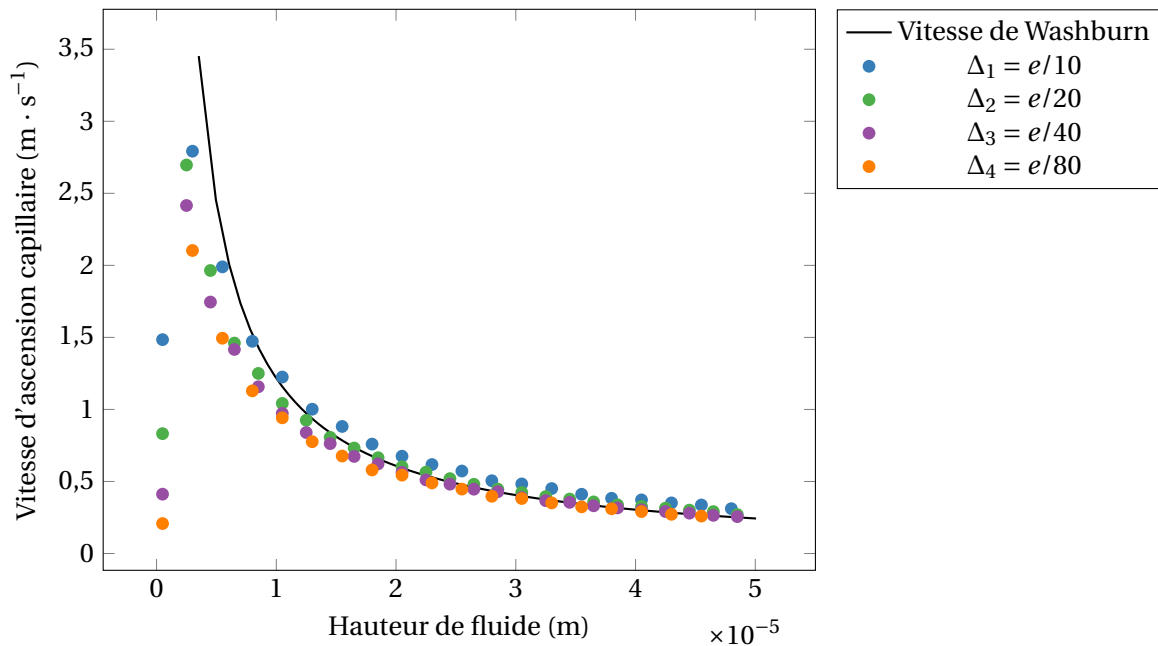


Figure 3.6 – Évolution de la vitesse d'ascension capillaire  $v$  en fonction de la distance d'infiltration  $h$

La figure précédente confirme que durant les premiers instants de la montée capillaire (quand l'écou-

### 3.2. Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes

lement n'est pas encore correctement établi) la vitesse d'infiltration s'éloigne de la solution analytique donnée par l'équation (3.27). Tandis qu'à partir d'une certaine hauteur (et donc d'un certain temps) la vitesse d'infiltration calculée numériquement adopte le même comportement que la loi analytique, ce qui revient à considérer que le bilan des forces au niveau de l'interface est suffisamment bien calculé pour reproduire une vitesse d'ascension cohérente avec celle prévue par la loi de Washburn. La vitesse d'ascension reproduite est ici quasiment indépendante du maillage pour une taille de maille inférieure à  $\Delta_2$ . Une autre exploitation possible des résultats issus de la simulation se base sur le champ de pression. Ce dernier permet également de repérer l'interface liquide/air dans le canal car il existe au niveau de cette dernière un saut de pression défini par la loi de Laplace (avec un des deux rayons de courbure infini dans cette configuration plane).

$$\Delta P = \frac{\gamma \cos \theta}{e} \quad (3.28)$$

La figure 3.7 présente uniquement les profils de pression au centre du canal pour différents instants pour les maillages définis par  $\Delta_1$  et  $\Delta_3$  pour une meilleure lisibilité.

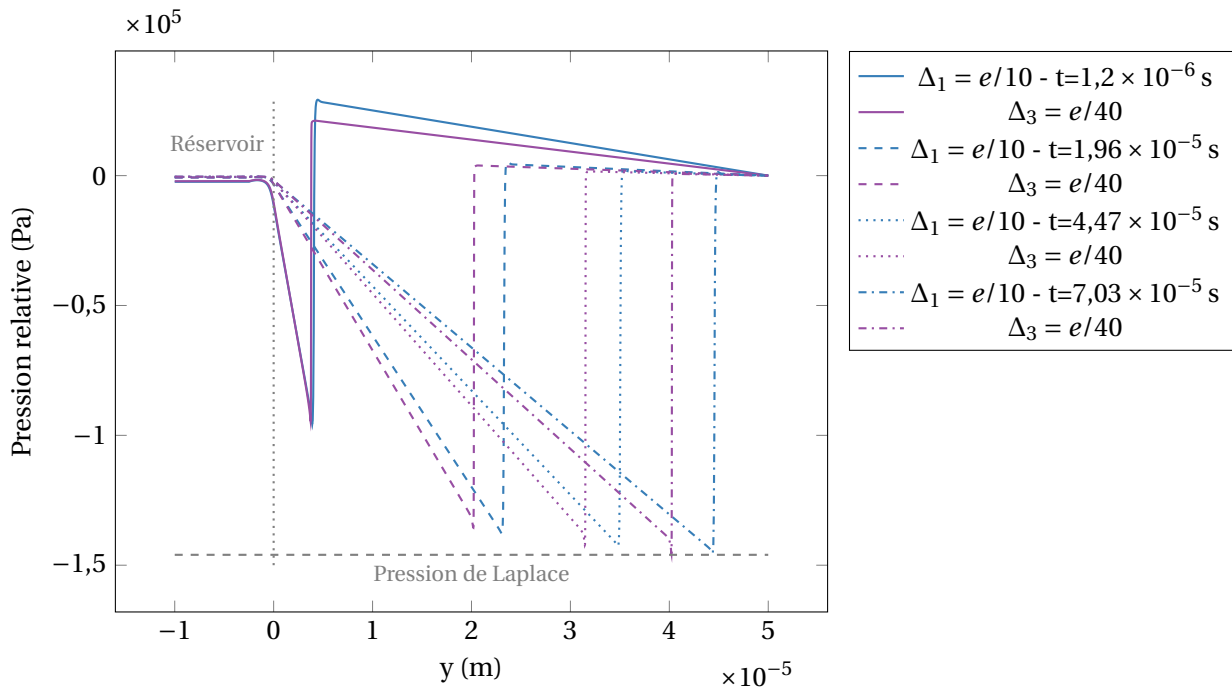


Figure 3.7 – Profils de pression le long de l'axe du canal en cours d'ascension

Le gradient de pression obtenu est comme attendu nul au sein du réservoir, en effet les forces gravitationnelles étant négligées, aucune perte de charge n'a lieu d'être. La pression décroît ensuite linéairement au sein du capillaire à cause des forces de résistance visqueuse. Le saut de pression s'approche de la pression de Laplace (calculée pour un angle de contact statique nul) dès lors que l'écoulement est établi. La décroissance linéaire observée au-delà s'explique par des pertes visqueuses dans la phase gazeuse dans le canal plan. La reproduction d'un champ de pression cohérent au sein du canal en cours d'ascension capillaire est un point fort du code de calcul Thétis.

D'un point de vue analytique, à iso  $\gamma \cos \theta_s$  les montées capillaires observées devraient être identiques. On se propose de conserver le produit  $\gamma \cos \theta_s = 73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  utilisé précédemment et de faire varier les deux paramètres. La figure 3.8 présente les courbes d'écart relatif sur la hauteur du front pour les différents couples de paramètres pour le maillage  $\Delta_2$  (pour des raisons de temps de calcul). L'écart relatif est calculé à partir de l'expression (3.29).

$$\frac{|h_{\text{Washburn}} - h_{\text{Thétis}}|}{h_{\text{Washburn}}} \quad (3.29)$$

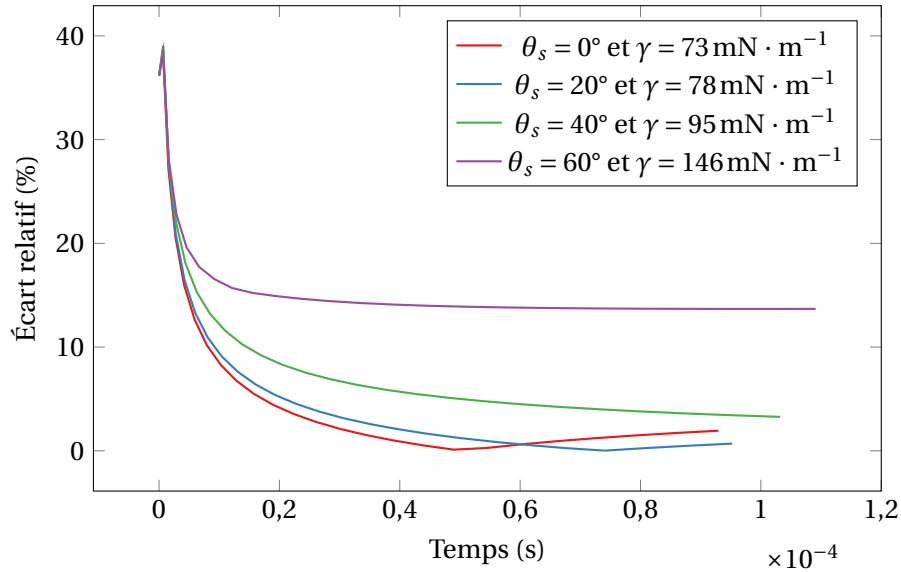


Figure 3.8 – Évolution de l'écart relatif entre la solution numérique et celle de Washburn à iso  $\gamma \cos \theta_s$

Analytiquement, la solution est identique mais numériquement, sur un maillage similaire, la solution reproduite est différente. Les écarts relatifs par rapport à la solution de Washburn sont donc différents selon le couple  $(\gamma, \theta_s)$  considéré. La méthode développée semble mieux se comporter dès lors que les angles de contact statiques considérés sont faibles. Pour les deux premiers couples, on observe une décroissance de l'écart relatif jusqu'à zéro, la solution numérique croisant la solution analytique (cf. figure 3.5). Pour le premier couple ( $\gamma = 73 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\theta_s = 0^\circ$ ) l'écart augmente ensuite. Une certaine dépendance au maillage ayant été précédemment évoquée, une asymptote ne peut être atteinte. Mais l'écart pour le couple ( $\gamma = 146 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\theta_s = 60^\circ$ ) reste bien plus important. Pour confirmer cela, des simulations pour des angles de contact statiques égaux à  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  ont été effectuées. Les courbes d'écart relatif sur la hauteur d'infiltration entre la solution numérique et la loi de Washburn sont présentées pour différents angles de contact statiques sur la figure 3.9.

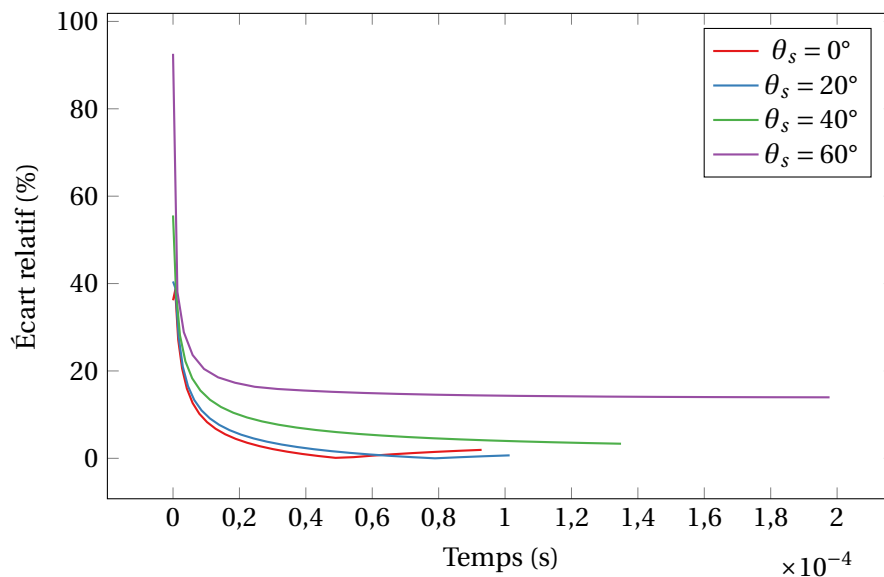


Figure 3.9 – Évolution de l'écart relatif entre la solution numérique et celle de Washburn pour différents angles de contact statiques

Les écarts relatifs sont beaucoup plus importants lorsque l'angle de contact statique choisi est élevé.

### 3.2. Étude d'une montée capillaire entre deux plaques planes

Le traitement de la capillarité par le code de calcul Thétis semble, à l'heure actuelle, donc plus précis lorsque l'angle de contact statique est faible. Dans la suite de cette étude, toutes les analyses de simulations concerneront un fluide considéré comme parfaitement mouillant, bien que l'application sur matériau réel nécessiterait une maîtrise numérique d'écoulements de fluides partiellement mouillants.

Enfin, un dernier point portant sur les variations d'angle en cours d'ascension capillaire a été analysé. En effet, la solution de référence considérée jusqu'à présent admet un angle de contact constant et égal à l'angle de contact statique en cours d'ascension capillaire. Dans le premier chapitre, certains modèles théoriques et empiriques ont été introduits. De précédents travaux ont illustrés que la dynamique reproduite par Thétis pouvait se rapprocher de certains d'entre eux [9]. Ici, ces variations sont assez importantes, notamment, lors de la mise en place de l'écoulement. Il est proposé de vérifier, dans le cas d'un fluide parfaitement mouillant, si elles sont également assimilables aux variations prédites par le modèle d'Hoffman-Tanner-De Gennes. L'estimation de l'angle de contact en cours d'ascension pourrait être effectuée à partir de traitement d'images issues des simulations mais il est proposé ici de le déterminer à partir de la loi de Laplace (3.28), ce qui suppose que l'interface conserve la forme d'un cylindre droit en cours d'ascension capillaire. La figure 3.10 présente l'évolution de l'angle déterminé à partir de l'équation (3.28) pour les différents maillages.

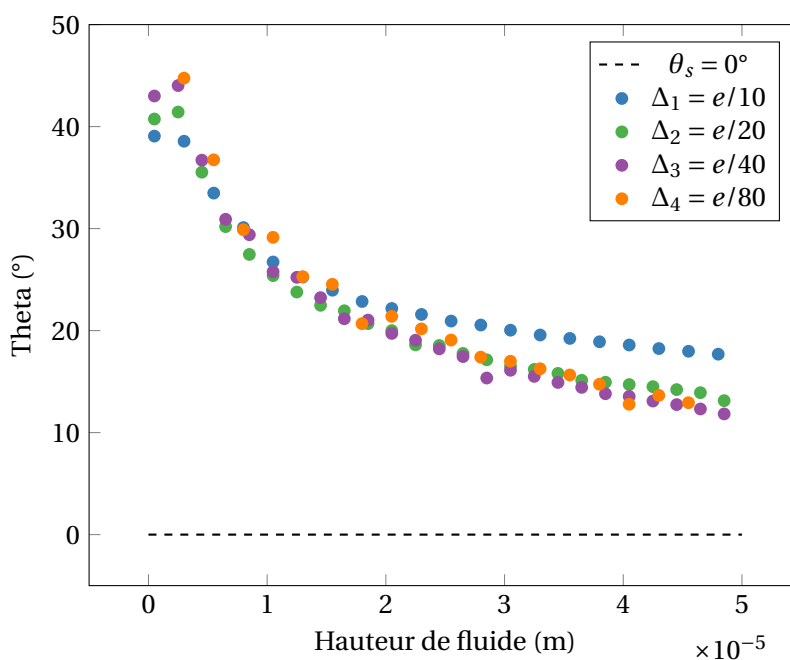


Figure 3.10 – Évolution de  $\theta$  déterminé à partir de la loi de Laplace pour les différents maillages

Cette estimation n'est pas calculée dans les tous premiers instants de l'ascension, car elle n'a pas de sens physique puisque le ménisque n'est pas encore formé, l'interface n'a pas alors la forme d'un cylindre droit. Une fois l'écoulement établi, il est admis que la loi de Laplace est vérifiée à chaque instant. L'angle de contact statique prescrit dans le fichier de données est de  $0^\circ$ . L'étude du comportement de cet angle de contact dynamique en cours d'ascension en fonction du nombre capillaire pourrait apporter quelques éléments. La courbe  $\theta = f(Ca)$  pour les différents maillages étudiés précédemment est présentée sur des échelles logarithmiques sur la figure 3.11.

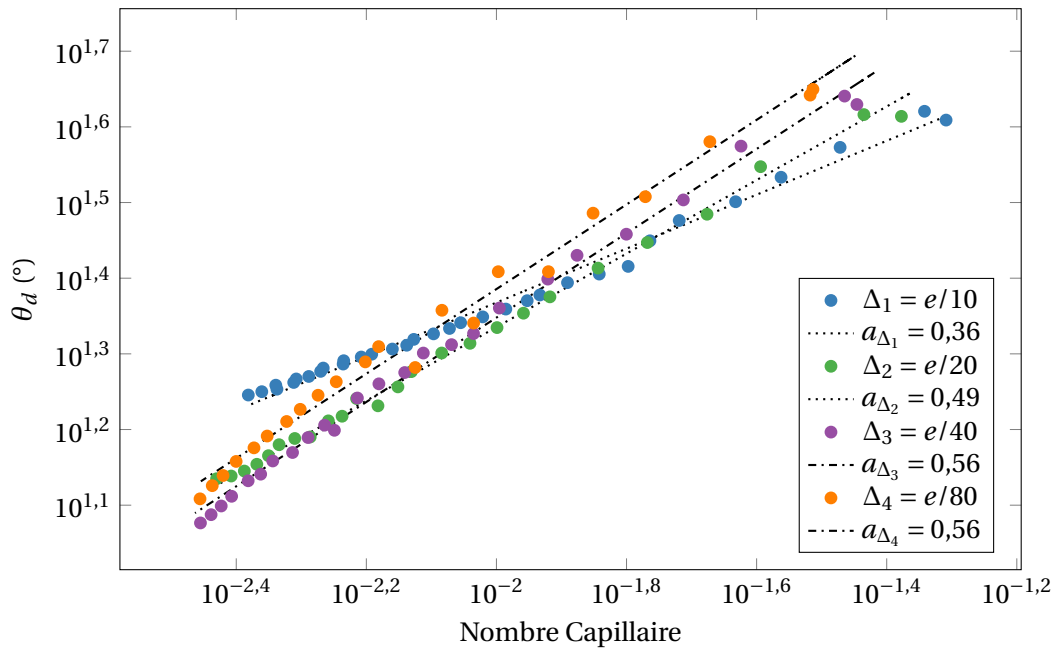


Figure 3.11 – Courbes  $\theta = f(Ca)$  pour les différents maillages en échelle logarithmique

Les pentes obtenues (notées  $\alpha_i$ ) pour ces courbes en échelle logarithmique permettent, en l'absence de données expérimentales à cette échelle, une comparaison directe avec les modèles proposés dans la littérature (cf. chapitre 1). Le plus gênant, ici, est la dépendance au maillage qui apparaît. Thétis reproduit certes une certaine dynamique au niveau de l'angle de contact, mais il est hasardeux, ici, de conclure quant à la représentativité physique de cette dynamique. La perspective de simuler l'imbibition d'un milieu représentatif, au sein duquel le fluide enchaînera de courts régimes transitoires, peut laisser présager qu'une des limites de l'approche numérique intégrée, à l'heure actuelle, dans le code Thétis, concernera la représentativité des variations d'angle de contact. La dépendance en maillage observée, pénalise le nombre de mailles nécessaire à la description d'un écoulement dans le canal, de manière raisonnée en se projetant sur la capacité de l'outil à décrire l'imprégnation capillaire d'un milieu poreux représentatif, les moyens actuels de calcul limiteront la description du plus petit pore à un nombre de mailles permettant un calcul sur un VER. Un maillage grossier sera généralement utilisé pour des tests de faisabilité alors qu'une description intermédiaire plus fine sera utilisée pour une comparaison qualitative et quantitative aux solutions analytiques.

Les résultats obtenus avec Thétis sur ce cas de validation s'avèrent tout de même encourageants. Certains phénomènes physiques comme le saut de pression à l'interface liquide-air et la vitesse d'ascension capillaire en régime établi sont qualitativement et quantitativement bien reproduits, tandis que d'autres peuvent être sujets à controverse (mise en place de l'écoulement, traitement du régime transitoire, angle de contact dynamique). D'un point de vue numérique, certains aspects restent également pour le moment discutables. La convergence spatiale de la méthode numérique dans le cadre d'une ascension capillaire ne peut être établie à l'heure actuelle, les conditions permettant d'envisager une convergence du calcul de la courbure ne peuvent pas être remplies. Ce point nécessiterait de s'assurer, dans un premier temps, de la bonne convergence de la méthode de reconstruction de l'interface, du calcul de la courbure et ensuite d'étudier le comportement en maillage de l'approche associée à la ligne triple introduite. Certaines vérifications ont permis de conclure pour des phénomènes statiques mais n'ont pas été entreprises pour des phénomènes dynamiques. La mise en œuvre de simulations d'écoulements capillaires à l'échelle micrométrique se révèle être un véritable challenge. Certains points théoriques ou encore numériques sont encore aujourd'hui non maîtrisés. La comparaison avec des résultats expérimentaux apporterait sans doute quelques réponses pour les aspects théoriques (et ceci à différentes échelles d'observation). Quant aux aspects numériques comme évoqué précédem-

ment de nombreux développements sont actuellement proposés dans la littérature pour améliorer la représentativité des simulations d'écoulements capillaires. Dans le cadre de ce projet, il a été choisi de ne pas contribuer au développement d'une nouvelle méthode mais d'utiliser et d'évaluer les limites de la méthode existante. Ainsi, pour compléter l'analyse précédente, la montée capillaire au sein d'une seconde géométrie plus complexe et plus représentative d'un milieu poreux a été envisagée.

### 3.3 Analyse d'une montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal

Dans le but d'évaluer les limites de la méthode numérique de gestion du mouvement de la ligne triple introduite dans Thétis, des simulations de montées capillaires d'un fluide modèle au sein d'un canal sinusoïdal ont été effectuées. Afin de comparer les résultats obtenus avec Thétis à une solution de référence, un modèle analytique instationnaire basé sur l'équation de Stokes a été écrit.

#### 3.3.1 Modèle analytique instationnaire

##### Écriture du modèle

Dans la littérature, cette géométrie a déjà été utilisée pour contribuer à la compréhension du procédé de fabrication de matériaux composites par Patro [98]. Dans son étude, il décrit la cinétique d'imbibition d'un milieu poreux granulaire par un modèle géométriquement basé sur un canal sinusoïdal. L'analyse est développée pour un écoulement incompressible et laminaire. L'écoulement au sein du milieu poreux réel va rencontrer de nombreuses variations de section et par conséquent subir d'importantes variations de vitesse. Dans son approche Patro [98] considère ces variations comme instantanées, ce qui est une des limites de son approche. Dans le modèle proposé, le terme instationnaire de l'équation de Stokes est conservé. L'équation de Stokes pour une configuration bi-dimensionnelle (cf. 3.12) et un écoulement unidirectionnel suivant l'axe de symétrie du canal prend la forme suivante :

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (3.30)$$

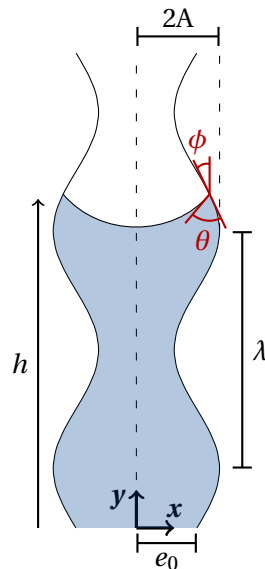


Figure 3.12 – Géométrie canal sinusoïdal

La demi-largeur du canal est donnée par l'expression de  $e(y)$  :

$$e(y) = e_0 + A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} y\right) \quad (3.31)$$

### Chapitre 3. Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

où  $e_0$  est la demi-largeur moyenne,  $A$  l'amplitude et  $\lambda$  la longueur d'onde. Par ailleurs, le débit traversant une section droite (par unité de largeur de canal) est constant le long du canal et s'exprime par :

$$Q = 2 \int_0^{e(y)} v \, dx = 2e(y) \times \frac{dh}{dt} \quad (3.32)$$

où  $h$  est la hauteur atteinte par le front de fluide. L'intégration de l'équation de Stokes sur une section droite donne :

$$2\rho \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{e(y)} v \, dx = -2e(y) \frac{\partial p}{\partial y} + 2\mu \int_0^{e(y)} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \, dx \quad (3.33)$$

Soit, en tenant compte de l'expression du débit  $Q$  donnée par l'équation (3.32) :

$$\rho \frac{dQ}{dt} = -2e(y) \frac{\partial p}{\partial y} + 2\mu \left( \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{e(y)} - \left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_0 \right) \quad (3.34)$$

La condition de symétrie impose que  $\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_0 = 0$ . D'autre part, un profil de vitesse du type Poiseuille est supposé sur toutes sections droites du canal :

$$v(x) = v_m \left( 1 - \left( \frac{x}{e(y)} \right)^2 \right) \quad (3.35)$$

où  $v_m$  représente la vitesse maximale sur la section droite considérée. La vitesse maximale  $v_m$  est reliée au débit  $Q$ , par intégration du profil de Poiseuille sur une section droite du canal. La relation est donnée par l'équation (3.36).

$$v_m = \frac{3}{4} \frac{Q}{e(y)} \quad (3.36)$$

Le profil de Poiseuille impose la contrainte suivante à la paroi :

$$\left. \frac{\partial v}{\partial x} \right|_{e(y)} = -\frac{2}{e(y)} v_m \quad (3.37)$$

En injectant les relations (3.36) et (3.37) dans l'équation (3.34), on obtient :

$$\frac{1}{2e(y)} \rho \frac{dQ}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{3}{2} \frac{\mu}{e^3(y)} Q \quad (3.38)$$

La relation (3.38) est intégrée à  $t$  constant sur la longueur du canal entre  $y = 0$  et  $y = h$ .

$$\frac{1}{2} \rho \frac{dQ}{dt} \int_0^h \frac{1}{e} \, dy = \frac{\sigma \cos(\theta + \phi)}{e(y)} - 3\mu Q \int_0^h \frac{1}{e^3(y)} \, dy \quad (3.39)$$

Par ailleurs, la dérivée temporelle du débit-volume peut s'écrire :

$$\frac{dQ}{dt} = 2 \times e(y) \frac{d^2 h}{dt^2} \quad (3.40)$$

Une différence notable avec l'approche proposée par Patro [98], concerne la correction apportée à la loi de Laplace de manière à tenir compte de l'inclinaison locale de la paroi (cf. figure 3.13). L'inclinaison de la paroi donnée par l'angle  $\phi$  varie théoriquement de  $-\frac{\pi}{2}$  à  $\frac{\pi}{2}$ . Dans le cas étudié, on s'intéresse à un canal dont les parois ont une forme sinusoïdale (cf. figure 3.12).

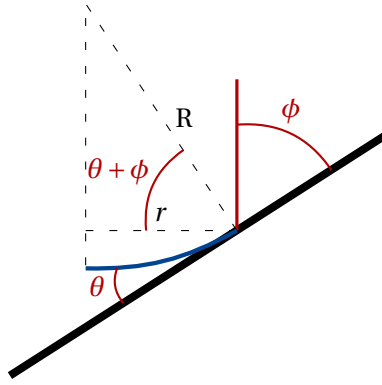


Figure 3.13 – Description géométrique d'un ménisque sur une paroi inclinée

En première analyse, le saut de pression de part et d'autre de l'interface, tel que donné par la formule de Laplace, s'écrit pour une configuration tri-dimensionnelle :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.41)$$

où  $R$  est le rayon de courbure égal à  $\frac{r}{\cos(\theta+\phi)}$  où  $r$  représente le rayon du capillaire au niveau de la ligne triple et l'angle  $\phi$  est orienté. Cependant, Patro [98] utilise lui, sans détailler son raisonnement, la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r(h)} \left[ \cos\theta - \frac{2\sin\phi}{(1 + \sin(\theta + \phi))} \right] \quad (3.42)$$

où  $r$  est le rayon du canal,  $\tan(\phi) = \frac{dr}{dh}$  comme illustré sur la figure 3.12. En particulier, Patro [98] montre que la courbure de l'interface est nulle lorsque :

$$\cos\theta = \frac{2\sin\phi}{1 + \sin(\theta + \phi)} \quad (3.43)$$

La relation (3.41) suggère différemment que la courbure de l'interface sera nulle lorsque :

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \theta \quad (3.44)$$

Cette situation est illustrée sur la figure 3.14. L'équation (3.43) s'annule également lorsque  $\phi = \frac{\pi}{2} - \theta$ .

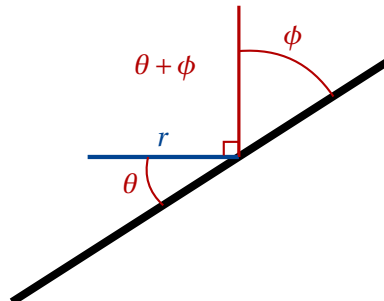


Figure 3.14 – Configuration à courbure d'interface nulle

Le graphe de  $\cos\theta - \frac{2\sin\phi}{(1 + \sin(\theta + \phi))}$  et de  $\cos(\theta + \phi)$  en fonction de  $\phi$  (cf. figure 3.15) permet un approfondissement de l'analyse.



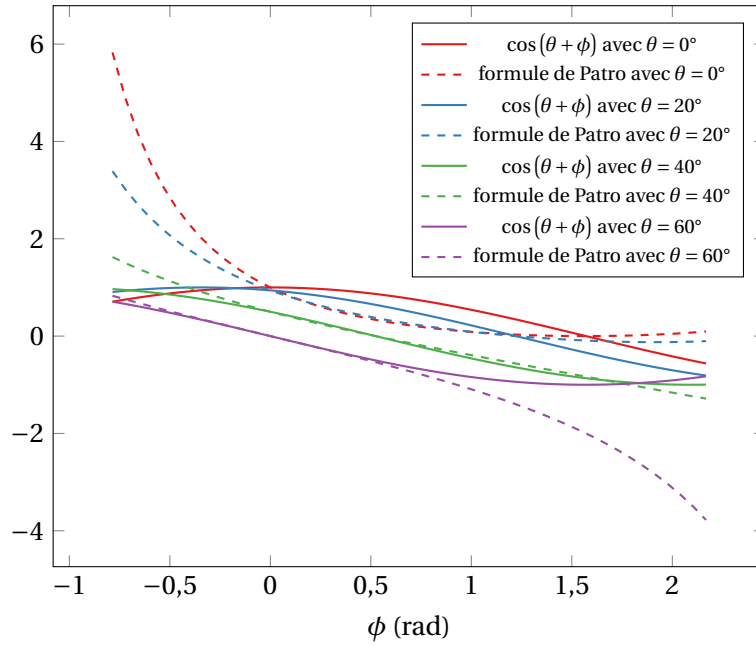


Figure 3.15 – Comparaison entre la formule de Patro et  $\cos(\theta + \phi)$

La divergence entre les deux formules devient alors évidente. Les deux relations ne coïncident que pour  $\phi = 0$  (évident si l'on regarde les deux formules) et  $\phi = \frac{\pi}{2} - \theta$ . Pour les valeurs de  $\phi$  négatives, la formule de Patro (3.42) donne des valeurs supérieures à 1, ce qui est géométriquement impossible. Les plus forts écarts apparaissent pour les  $\phi$  grands en valeur absolue et les faibles angles de contact quand  $\phi$  est négatif et les forts angles de contact quand  $\phi$  est positif. La correction de la loi de Laplace donnée par l'équation (3.41) est donc conservée pour la suite de l'étude, dans une configuration bi-dimensionnelle où l'un des rayons de courbure principaux est infini, la relation (3.41) est alors équivalente à l'équation suivante :

$$\Delta P = \frac{\gamma \cos(\theta + \phi)}{e(h)} \quad (3.45)$$

Finalement, une fois le débit  $Q$  remplacé par son expression dans la relation (3.39), l'équation différentielle régissant la montée capillaire dans le canal étudié est obtenue :

$$\rho e \left( \int_0^h \frac{1}{e(y)} dy \right) \frac{d^2 h}{dt^2} + 3e\mu \left( \int_0^h \frac{1}{e^3(y)} dy \right) \frac{dh}{dt} - \frac{\sigma \cos(\theta + \phi)}{e(y)} = 0 \quad (3.46)$$

Cette équation (3.46) peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{d^2 h}{dt^2} = \frac{1}{\rho \int_0^h \frac{1}{e(y)} dy} \times \left[ \frac{\sigma \cos(\theta + \phi)}{e^2(y)} - 3\mu \left( \int_0^h \frac{1}{e^3(y)} dy \right) \frac{dh}{dt} \right] \quad (3.47)$$

L'annulation du pré-facteur du terme d'ordre 2 permet de retrouver l'équation d'un modèle quasi-stationnaire se rapprochant des travaux de Patro [98]. D'autres équipes ont étudié ce type d'écoulements pour des applications différentes [123, 18, 74] et proposent notamment une approche plus complète qui tient compte des effets d'inertie. Dans ce projet, les effets d'inertie sont négligés, l'équation (3.47) est résolue de manière semi-analytique (avec un script Python) pour le cas quasi-stationnaire et le cas instationnaire.

#### Détermination d'une demi largeur effective $e_{\text{eff}}$

Les courbes  $h = f(t)$  données par les modèles ou par la simulation numérique permettent, par analogie à une loi de Washburn (adaptée pour un écoulement bi-dimensionnel) donnée par l'équation (3.48), la détermination d'une demi largeur effective.

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma e_{\text{eff}} \cos \theta}{3\mu} t} \quad (3.48)$$

Cette demi largeur effective sera également comparée aux modèles de Patro [98] et Dullien [34] présentés dans le premier chapitre. Ces deux modèles écrits dans le cadre d'un écoulement bi-dimensionnel conduisent respectivement aux équations (3.49) et (3.50).

$$e_{\text{eff}} = \frac{e_{\text{min}}^3}{e_{\text{max}}^2} \quad (3.49)$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{1}{T} \frac{(L_1 + L_2)^2}{L_1 \left(1 + \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^2\right) + L_2 \left(1 + \left(\frac{L_2}{L_1}\right)^2\right)} \quad (3.50)$$

où  $L_i = 2 \times e_i$ . Dans son modèle, Dullien considère que la tortuosité est égale à 3 [33] pour des écoulements au sein de sables. En première approche, cette valeur sera conservée, même s'il serait préférable de redéfinir la tortuosité pour cette géométrie.

#### 3.3.2 Amélioration de la méthode numérique

Dès la mise en place d'une telle géométrie, le champ de vitesse issu de la résolution effectuée par Thétis présentait des recirculations le long de la paroi dans le domaine situé au dessus de l'interface liquide/air (cf figure 3.16).

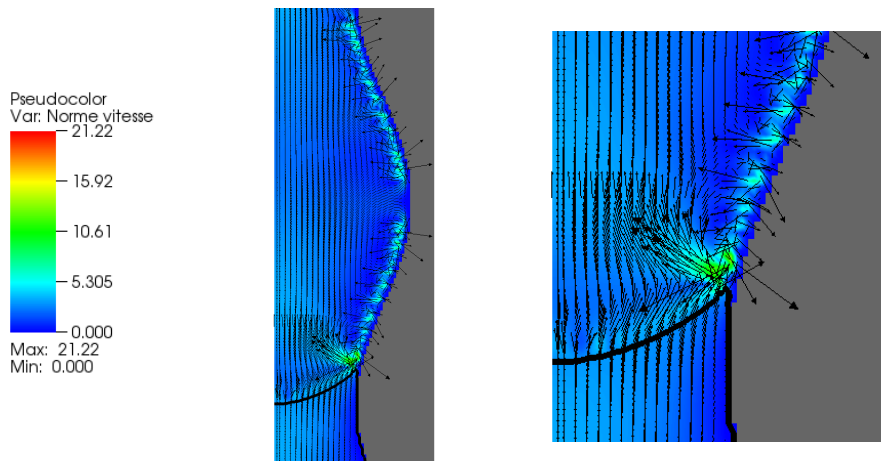


Figure 3.16 – Visualisation des recirculations au dessus du front

Ces recirculations sont observables dès la première itération, comme l'illustre la figure suivante :

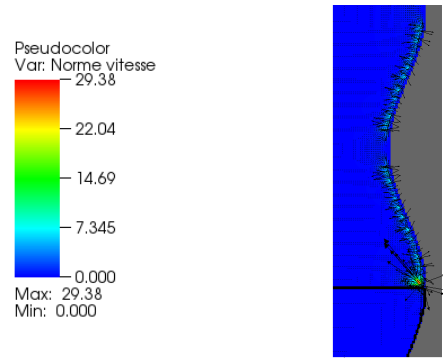


Figure 3.17 – Visualisation des recirculations au dessus du front à la 1<sup>ère</sup> itération

Plusieurs pistes ont été explorées pour comprendre l'apparition de ces zones singulières. Ces perturbations sont indépendantes des paramètres géométriques caractéristiques du canal étudié ( $r_0$ ,  $A$  et  $\lambda$ ). La première vérification effectuée concerne la gestion de la pénalisation de l'obstacle, une simulation d'un écoulement monophasique dans la géométrie étudiée est effectuée. Le champ de vitesse obtenu est présenté sur la figure 3.18. Ce dernier ne présente pas d'irrégularités en proche paroi.

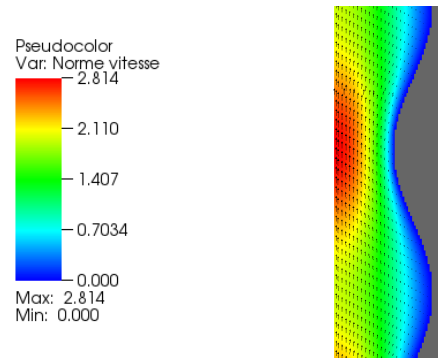


Figure 3.18 – Champ de vitesse pour une simulation d'un écoulement monophasique

A priori, les irrégularités observées sur les figures 3.16 et 3.17 seraient potentiellement liées à l'approche numérique utilisée pour la gestion de l'angle de contact entre le fluide et la paroi solide, puisque ces perturbations sont concentrées le long de la paroi solide. Pour vérifier cela, la norme du terme de Brackbill ( $F_{TS}$ ) est déterminée à la première itération (cf figure 3.19).

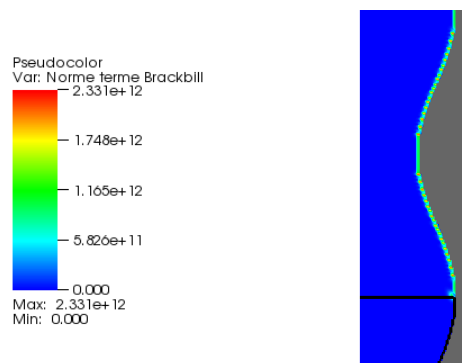


Figure 3.19 – Norme du vecteur  $F_{TS}$

La figure 3.19 met en évidence que la norme du vecteur  $F_{TS}$  défini par l'équation (3.21) est incohérente dans les zones où les perturbations sont observées. Ce phénomène est purement numérique car

### 3.3. Analyse d'une montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal

physiquement la norme de ce vecteur doit être nulle car il n'y a pas présence physique d'interface liquide/air. Le terme de Brackbill est calculé à partir de la fonction de phase régularisée  $C^S$ , cette fonction est pénalisée dans tout le domaine solide à la valeur de la fonction  $C_\infty$  calculée pour l'angle de contact statique  $\theta_s$  choisi par l'utilisateur. Les configurations étudiées jusqu'à présent (canal plan vertical, étalement de goutte) ne mettaient pas ce phénomène en exergue car les parois imposaient géométriquement  $\kappa = -\nabla \cdot \frac{\nabla C^S}{\|C^S\|} = 0$  dans les zones éloignées de l'interface liquide/air, ce qui n'est plus le cas avec le canal sinusoïdal. Afin de corriger cela, il est nécessaire de corriger le calcul du terme de Brackbill pour qu'il soit uniquement calculé dans la zone où l'interface liquide/air est présente. Une nouvelle fonction lissée  $C^*$ , solution de l'équation (3.51) est introduite.

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} - \nabla \cdot D \nabla C^* = 0 \quad (3.51)$$

La fonction  $C^*$  est issue de la résolution de l'équation (3.51), il s'agit en fait de l'équation (3.19) amputée du terme de pénalisation  $B_S (C^S - C_\infty)$ . Cette fonction  $C^*$  se distingue de la fonction couleur régularisée  $C^S$  par sa valeur dans les domaines solides, elle sera nulle comme la fonction couleur  $C$ . Un filtre numérique (équation (3.52)) est alors ajouté au calcul du terme de Brackbill.

$$\mathbf{F}_{TS} = \gamma \kappa \nabla C^S \Lambda \quad (3.52)$$

où

$$\Lambda = \begin{cases} 1 & \text{si } \|\nabla C^*\| \neq 0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.53)$$

Le terme de Brackbill ainsi calculé se limitera à la zone de diffusion numérique de l'interface réelle liquide/air comme illustré sur la figure 3.20 où la norme du vecteur tension de surface (figure 3.20a) ainsi que le profil de vitesse (figure 3.20b) à la première itération sont présentés.

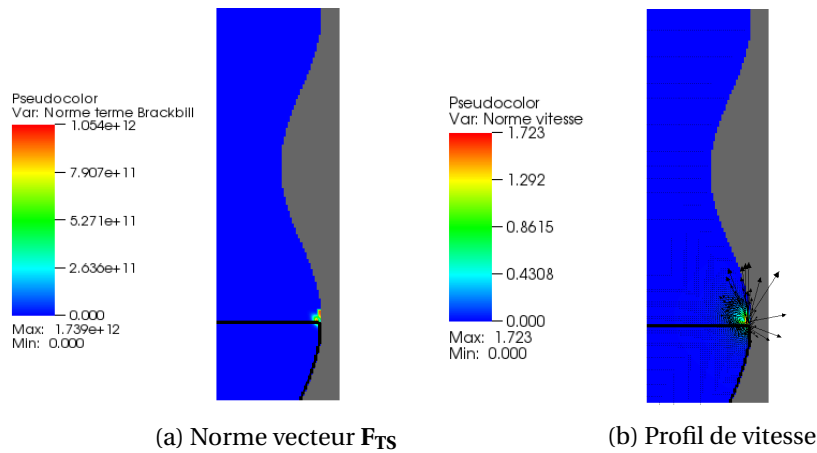


Figure 3.20 – Conséquences de l'ajout de la fonction filtre  $\Lambda$

Comme souhaité, le calcul du terme de Brackbill est maintenant limité à l'interface liquide/air, les recirculations précédemment observées au dessus du front ont disparu. Les perturbations importantes présentes au niveau du point triple sont directement liées au traitement numérique de la tension de surface, ce problème fréquemment rencontré nécessiterait des développements complémentaires qui n'ont pas été entrepris au cours de ce projet. Néanmoins, il a été démontré dans le cas d'une ascension capillaire entre deux plaques planes que la méthode numérique permettait dans un certain cadre d'obtenir qualitativement et quantitativement des cinétiques d'ascension capillaire satisfaisantes.

**3.3.3 Analyse d'un cas particulier : détermination d'un diamètre apparent**

Un système de paramètres géométriques est choisi de sorte que les hypothèses énoncées lors de la présentation du modèle soient respectées :

$$\begin{cases} r_0 = 4 \times 10^{-06} \text{ m} \\ A = 1 \times 10^{-06} \text{ m} \\ \lambda = 15 \times 10^{-06} \text{ m} \end{cases} \quad (3.54)$$

Le fluide utilisé est estimé comme parfaitement mouillant pour la surface considérée (*i.e.* :  $\theta_s = 0^\circ$ ). Le modèle quasi-stationnaire nécessite seulement une hauteur  $h_0$  comme condition initiale, elle est prise égale à un quart de la longueur d'onde ( $h_0 = \frac{\lambda}{4}$ ). Le modèle instationnaire, lui, exige un couple  $(h_0, v_0)$  comme condition initiale, le couple  $(\frac{\lambda}{4}, 0)$  est imposé. La vitesse initiale est considérée comme nulle en vue d'une comparaison avec les simulations numériques effectuées avec Thétis, pour lesquelles la difficulté d'initialisation de conditions réalistes a été précédemment mise en avant. Dans le développement théorique présenté, la notion de hauteur est introduite sans plus de précision. Or l'interface liquide/air offre parfois, de par sa courbure, différents relevés de hauteur comme celle du bas du ménisque ou encore celle du point triple (*cf.* figure 3.21). Selon la courbure de l'interface il peut exister un écart non négligeable entre les différents relevés. Une hauteur peut également être calculée à partir du volume de fluide contenu dans le canal considéré. En effet, la géométrie du canal étant définie par l'équation (3.31), le volume de fluide pour une hauteur  $h$  peut facilement être calculé par intégration. Il est donné par l'équation 3.55.

$$V(h) = e_0 h + \frac{A\lambda}{2\pi} \left( 1 - \cos\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right) \right) \quad (3.55)$$

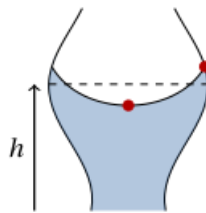


Figure 3.21 – Relevés de la hauteur de fluide possibles

Le volume de fluide contenu dans le canal étant une donnée facile d'accès numériquement et éventuellement expérimentalement, cette grandeur a été adoptée pour l'analyse de montée capillaire dans cette géométrie. Le choix des conditions aux limites est primordial lors d'une modélisation. Afin de conserver une bonne représentativité de conditions réelles 2 configurations ont été testées. La configuration de base (*cf.* figure 3.22) est comparable à celle utilisée précédemment pour la canal plan.

### 3.3. Analyse d'une montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal

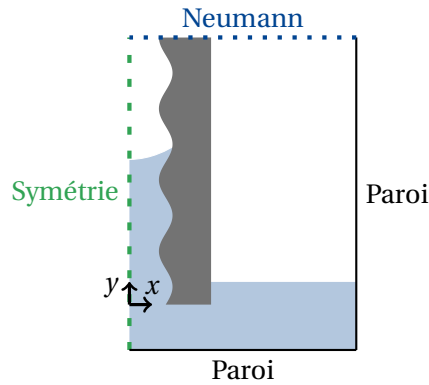


Figure 3.22 – Conditions aux limites utilisées

Le fluide modèle considéré est caractérisé par des propriétés physiques identiques au cas test précédent. De plus, le fluide modèle respectera une condition de mouillage total avec la paroi (*i.e.* :  $\theta_s = 0^\circ$ ). Les résultats numériques issus des simulations sont analysés comme précédemment grâce au suivi de hauteur au cours du temps et au suivi de vitesse d'infiltration en fonction de la hauteur de fluide. En effet, la vitesse d'infiltration peut aisément se déterminer à partir de l'équation (3.47). Les profils de pression le long de l'axe de symétrie du canal sont également analysés pour différents instants sur la figure suivante.

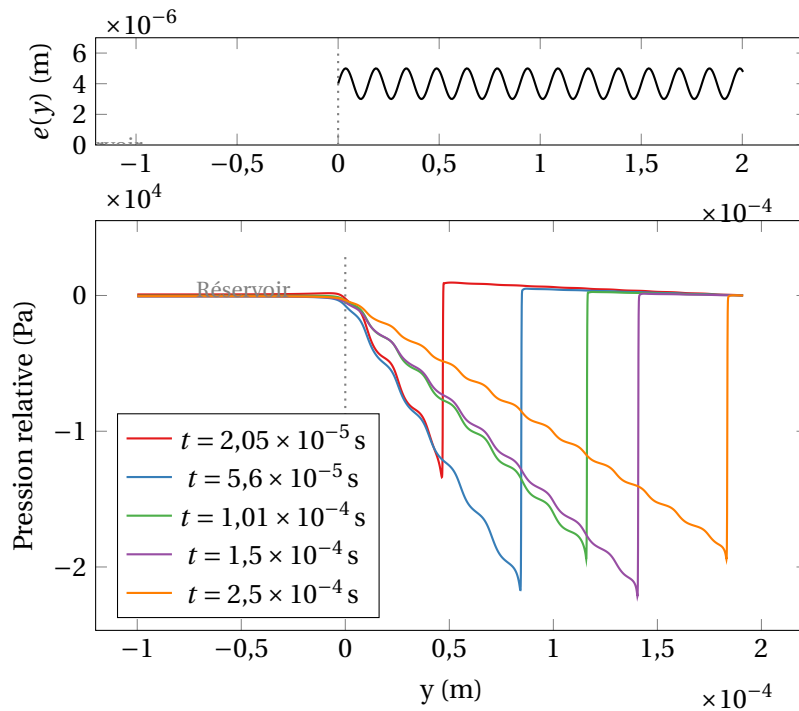


Figure 3.23 – Profil de pression obtenu avec le système de conditions aux limites n°1

Qualitativement, de ces profils de pression correspondent aux attentes. La pression adopte en effet le comportement attendu au sein du réservoir la gravité étant négligée, elle est nulle. La décroissance, caractéristique des effets visqueux, est ensuite présente avec des oscillations de longueur d'onde identique à celle définissant la géométrie (*cf.* graphe supérieur de la figure 3.23). Ensuite, le saut de pression caractéristique de l'interface liquide/air. Si ces profils de pression se révèlent également cohérents d'un point de vue quantitatif, la cinétique d'ascension capillaire reproduite devrait être comparable à celle prévue par les modèles précédemment introduits (quasi-stationnaire et instationnaire). Les

### Chapitre 3. Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

courbes  $h = f(t)$  (cf. figure 3.24) et  $v = f(h)$  (cf. figure 3.25) vont être analysées.

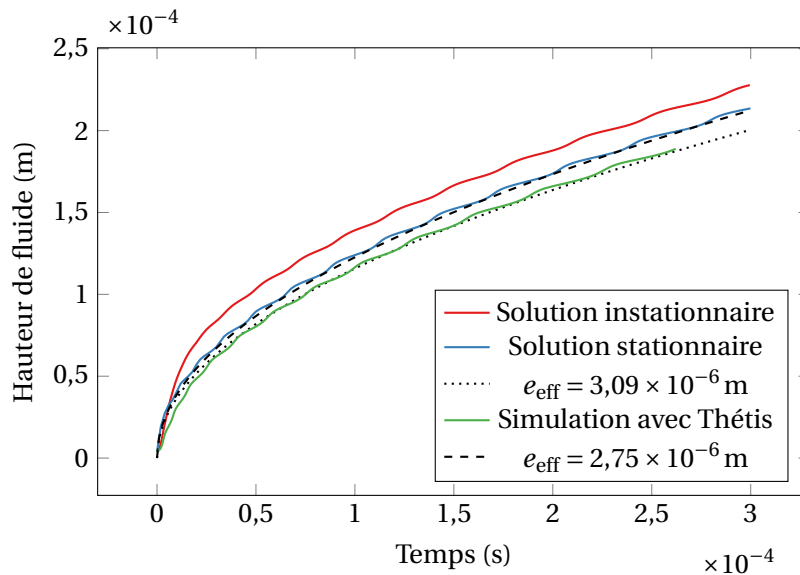


Figure 3.24 – Évolution de la hauteur de fluide au cours du temps

Les premiers instants correspondant à la mise en place du ménisque et de l'écoulement constituent une phase critique d'un point de vue numérique, ce qui éloigne la solution donnée par Thétis des deux modèles précédemment décrits. Ces premiers instants introduisent des écarts par rapport au modèle analytique dans lequel l'écoulement de type Poiseuille est supposé établi. L'allure générale de la courbe est cohérente. Ces courbes, par analogie à une loi de Washburn (équation (3.48)) permettent la détermination d'une demi-largeur effective. Il y a finalement peu d'écart entre la demi-largeur calculée à partir du modèle stationnaire et celle calculée à partir de la courbe issue de la simulation numérique. Les valeurs calculées à partir des équations (3.49) et (3.50), qui sont respectivement  $1,08 \times 10^{-6}$  m et  $9,3 \times 10^{-7}$  m. L'ordre de grandeur de l'ensemble de ces valeurs est identique, l'écart entre la solution stationnaire du modèle et la valeur obtenue avec le modèle structural de Patro est cohérent avec ce qu'il publie [98]. La valeur donnée par le modèle de Dullien est ici à prendre avec précaution puisque la tortuosité n'a pas été adaptée à cette géométrie particulière.

Pour faciliter l'interprétation des résultats numériques, l'évolution de la vitesse en fonction de la hauteur de fluide a été tracée.

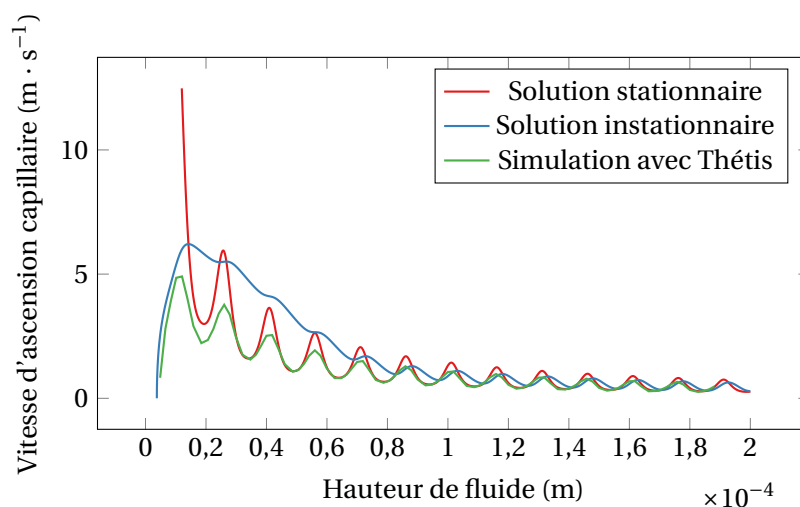


Figure 3.25 – Évolution de la vitesse d'ascension en fonction de la hauteur de fluide

### 3.3. Analyse d'une montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal

Lors de la mise en place de l'écoulement, l'introduction du terme instationnaire dans le modèle entraîne l'amortissement des variations brutales de vitesse observées avec le modèle stationnaire. Ce terme introduit également un déphasage entre les deux solutions de référence. Une fois l'écoulement établi, les variations d'amplitude issues de la simulation numérique se rapprochent finalement plus de celles fournies par le modèle instationnaire, un déphasage entre les deux courbes est tout de même à noter. Ce déphasage pourrait s'expliquer par une différence notable entre l'approche théorique et l'approche numérique au sujet de l'angle de contact considéré. En effet, dans les deux approches semi-analytiques développées l'angle de contact utilisé est constant et égal à l'angle de contact statique  $\theta_s$  du système étudié alors qu'au cours de la simulation l'angle de contact représenté évolue fortement comme illustré sur la figure 3.26.

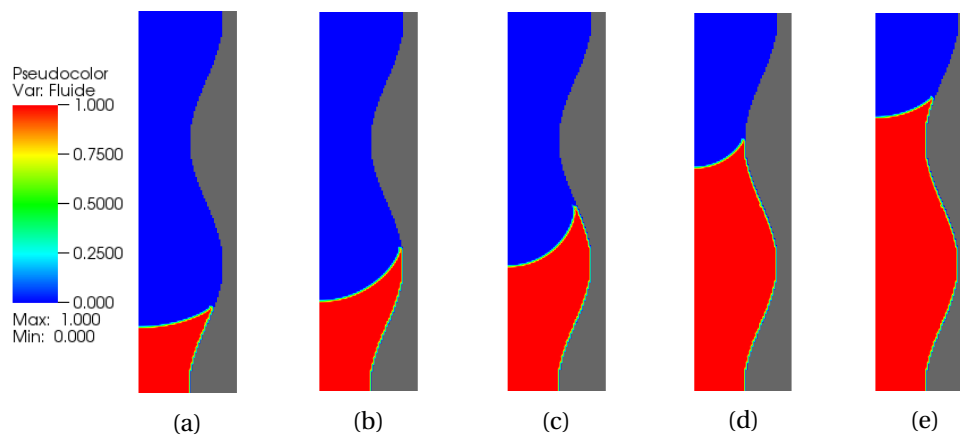


Figure 3.26 – Illustrations de la forme du ménisque lorsqu'il parcourt une période du canal

Il apparaît que la courbure de l'interface et l'angle de contact précédemment définis varient au cours du parcours par le ménisque d'une période de canal. Dans le modèle théorique considéré, l'angle de contact est constant. Une analyse complémentaire sur ce point a été entreprise, afin d'évaluer la validité de l'approche numérique dans une telle situation. Il a été choisi d'introduire un angle de contact dynamique dans le modèle développé. Deux analyses complémentaires sont alors envisagées :

1. Introduire une fonction  $\theta(h)$  calibrée sur les « mesures » d'angle de contact  $\theta$  issues de la simulation.
2. Déterminer quel serait l'angle de contact à introduire pour que les deux courbes se superposent pour chaque hauteur (une fois l'écoulement établi), puis analyser la courbe  $\theta(h)$  ainsi obtenue et discuter de sa représentativité.

La première méthode nécessite la détermination à chaque instants d'un angle de contact  $\theta$ . Ce dernier est calculé à partir de la loi de Laplace modifiée donnée par l'équation (3.45). Il est admis qu'à chaque instant l'interface peut-être décrite par un cylindre droit. Le relevé alors obtenu est présenté sur la figure 3.27.



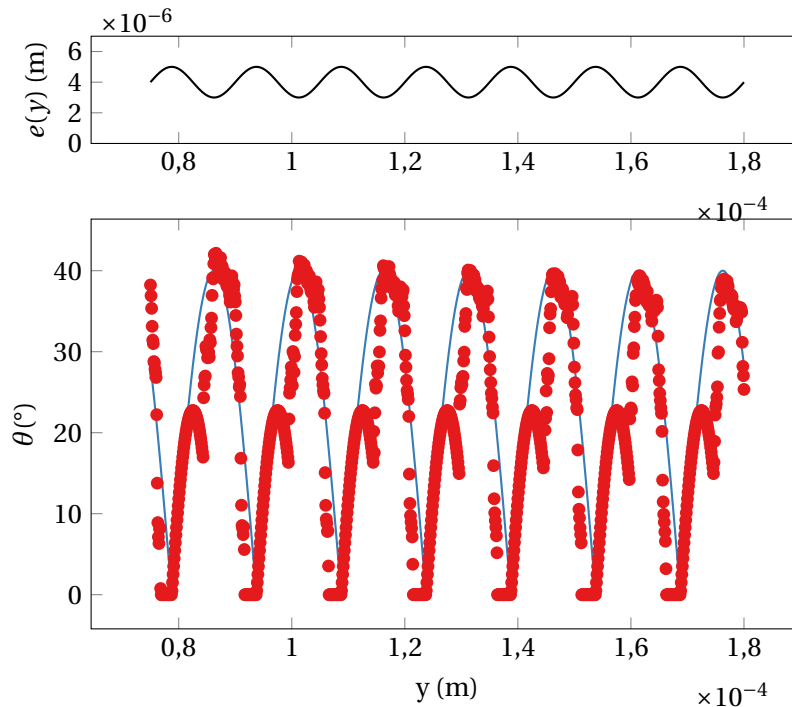


Figure 3.27 – Relevé de l'angle de contact  $\theta$  au cours de la simulation

Quelques valeurs incohérentes (négatives) sont obtenues pour  $\theta$  ce qui nécessite la définition de bornes (*i.e.* toutes les valeurs négatives sont ramenées à zéro). Une fonction continue (figure 3.27) a été déterminée dans le but de corrélérer au mieux les variations relevées au cours de la simulation notamment lorsque l'écoulement est établi, son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\theta(h) = 37,6 \times \left| \sin\left(\frac{\pi}{\lambda}(h - h_0)\right) \right| \quad (3.56)$$

Cette fonction est alors introduite dans le modèle semi-analytique précédemment décrit.

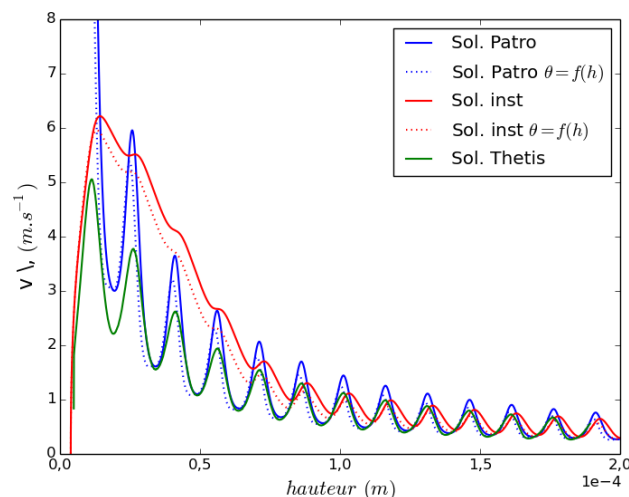


Figure 3.28 – Représentation de la vitesse d'infiltration avec prise en compte d'une fonction  $\theta(h)$

L'introduction de cette fonction (équation (3.56)) dans le modèle semi-analytique entraîne à la fois une faible atténuation de l'amplitude des variations de vitesse et un déphasage, ce dernier allant dans le même sens que celui observé sur la solution numérique obtenue avec Thétis. L'introduction

du terme instationnaire et de la fonction  $\theta = f(h)$  dans l'approche analytique permet d'accorder un certain crédit à la solution numérique donnée par Thétis. Néanmoins les variations d'angle de contact observées dans la simulation numérique et introduites dans le modèle analytique n'ont pour le moment pas été corrélées à des observations permettant ainsi de leur donner un sens physique.

### 3.4 Application : montées capillaires au sein de réseaux 2D modèles

Deux structures de milieux modèles représentatives d'un compact de poudre ont été envisagées pour la suite du travail. Les structures considérées sont présentées sur la figure 3.29. Les écoulements au sein de ces géométries vont impliquer des séparations et jonctions du front fluide, ces phénomènes ont peu été analysés dans ce cadre jusqu'à présent.



Figure 3.29 – Réseaux modèles

Du point de vue de la théorie de Dullien [34] la répétition périodique de ces deux motifs basés sur deux diamètres de pore identiques conduirait à des cinétiques d'imprégnation équivalente, bien que la représentation géométrique elle soit différente. La mise en place de ces géométries a révélée quelques problèmes à Thétis qui ont du être contournés. Cette démarche est détaillée en annexe A. La définition des obstacles solides se fait finalement via des fonctions exactes et la méthode de pénalisation comme précédemment.

#### 3.4.1 Simulation d'une ascension capillaire dans un réseau de pores modèle

Une simulation d'ascension capillaire du fluide modèle précédemment décrit (toujours considéré comme parfaitement mouillant à l'état d'équilibre) au sein du motif élémentaire a été effectuée. Le plus petit canal est toujours de largeur micrométrique. La figure 3.30 présente une séquence de capture de la fonction de phase en cours d'ascension capillaire.

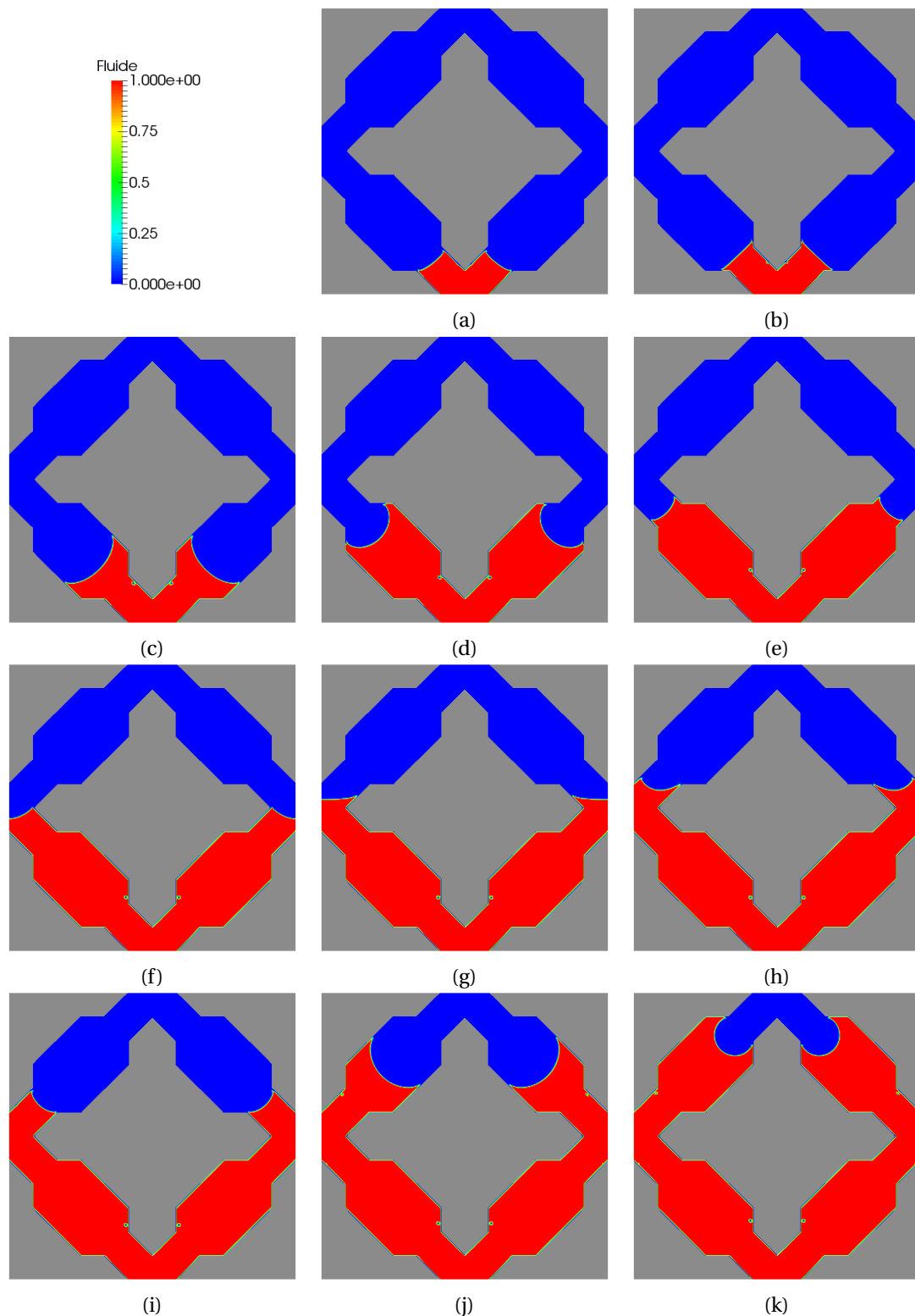


Figure 3.30 – Infiltration capillaire du motif élémentaire n°1

Le remplissage par capillarité du domaine est obtenu malgré quelques irrégularités. Lors des premiers instants l'interface liquide/air est plate, la mise en place du ménisque met en jeu de fortes vitesses qui conduisent à une courbure de l'interface nettement moins importante que celle obtenue pour un état statique. Des bulles font également leur apparition (captures (c), (j) et (k)), très probablement créées par le maillage cartésien utilisé et ceci pour différents paramètres numériques (CFL, taille de

maille) testés. Lors de la jonction des fronts (capture (f)) un fort ralentissement de la ligne triple est observé au niveau de chaque point anguleux. L'interface doit drastiquement changer d'orientation pour conserver l'angle de contact. Ce phénomène avait d'ores et déjà été relevé lors de la simulation d'écoulements diphasiques dans une jonction en T [135, 134]. La singularité géométrique qu'impose ce choix de représentation du milieu poreux entraîne l'exacerbation numérique et d'une singularité physique, la littérature fait d'ailleurs part de difficultés à ce sujet [136].

La mise en œuvre de telles simulations laisse apparaître de nouvelles difficultés qu'il faut considérer. De plus, la longueur d'établissement du ménisque n'est pas forcément atteinte au sein d'un segment, notamment dans les pores de faible diamètre ce qui amène à utiliser l'approche numérique dans un domaine où elle montre ses limites. C'est pourquoi, à l'heure actuelle, il est peu raisonnable de remonter à partir de simulations sur plusieurs motifs élémentaires à une dimension caractéristique  $r_{eff}$ . Des discussions sur l'approche numérique ont été conduites, certaines faiblesses identifiées comme l'allure du champ de vitesse au niveau du point triple, la représentativité de la dynamique ont été identifiées. Néanmoins, pour un fluide considéré comme parfaitement mouillant, la cinétique d'ascension capillaire en régime visqueux, tout comme les profils de pression le long de l'axe de géométrie simple simulés par Thétis sont comparables de manière satisfaisante aux solutions de référence. Le cadre de ce travail ne permettant pas de consacrer le temps nécessaire à la reprise de l'approche numérique existante ou à l'écriture d'une nouvelle approche, il a été choisi d'orienter la suite de l'étude numérique vers l'analyse d'écoulements capillaires au sein d'un canal plan aux parois verticales dont la section varie en cours d'ascension capillaire.

## 3.5 Introduction d'une modification structurale du pore au cours de l'écoulement

Dans le but d'évaluer la capacité de l'outil numérique Thétis à simuler une montée capillaire «réactive» à l'échelle du pore, l'analyse de cas simples, où phénomènes capillaires et modification structurale du pore sont couplés, a été entreprise. Dans cette section, la réaction chimique est uniquement représentée par l'évolution structurale du pore. Le couplage entre cette « réaction » et l'infiltration capillaire s'effectue uniquement au travers des effets visqueux, il est admis, ici, que l'évolution géométrique du pore se déclenche une fois le front de liquide passé et que la réaction chimique est tel que le volume de fluide consommé correspond au volume de solide formé.

### 3.5.1 Approche à l'échelle du pore

En généralisant la loi de Washburn à un canal bi-dimensionnel de forme quelconque, il est possible de définir un rayon effectif (noté  $e_{eff}$ ) caractérisant l'imbibition de ce canal (3.57).

$$h = \sqrt{\frac{2e_{eff}\gamma \cos(\theta)}{3\mu}} t \quad (3.57)$$

La vitesse d'ascension dans ce canal peut également s'écrire en fonction de ce rayon effectif :

$$v = \frac{e_{eff} \times \gamma \cos(\theta)}{3\mu h} \quad (3.58)$$

Dans le cas de milieux poreux réels, un rayon effectif peut être évalué via la loi de Washburn ou un modèle structural comme le modèle de Dullien [34]. Mais lorsque les propriétés de ce milieu sont impactées par une réaction chimique en cours d'imprégnation capillaire, il est difficile de quantifier l'évolution du rayon effectif. Une première analyse à l'échelle du pore a été développée pour appréhender cette évolution. La réaction altère uniquement la partie saturée du pore située en dessous du front. La symétrie du canal étudié est supposée conservée au cours de la montée capillaire (cf. figure 3.31). L'écoulement au sein du canal est caractérisé par un écoulement de Poiseuille donnée par l'équation (3.35).

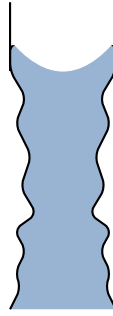


Figure 3.31 – Schéma d'un canal plan modifié par une réaction

En intégrant l'équation de Stokes (quasi-stationnaire) sur la hauteur du canal, le saut de pression peut être décomposé de la manière suivante :

$$\Delta P = \underbrace{\frac{3\mu\bar{v}}{e_0^2} h}_{\text{Perte de charge canal droit}} \underbrace{\left( \frac{1}{h} \int_0^h \frac{e_0^2}{e(y)^2} dy \right)}_{\text{Terme correcteur}} \quad (3.59)$$

Dans cette configuration (*cf.* figure 3.31, les effets capillaires sont constants. En appliquant la loi de Laplace, la vitesse d'infiltration s'écrit sous la forme suivante :

$$v = \frac{e_0}{\frac{1}{h} \int_0^h \frac{e_0^2}{e(y)^2} dy} \frac{\gamma \cos(\theta)}{3\mu h} \quad (3.60)$$

Par identification, un rayon effectif peut être géométriquement déterminé à partir de l'expression suivante :

$$e_{\text{eff}} = \frac{e_0}{\frac{1}{h} \int_0^h \frac{e_0^2}{e(y)^2} dy} \quad (3.61)$$

En d'autres termes, sous l'hypothèse d'un couplage limité aux effets visqueux, si la loi d'évolution du rayon du canal est une fonction du temps connue via le modèle réactionnel, l'évolution du rayon effectif peut être quantifiée. Deux lois d'évolution géométrique ont été imposées dans la suite de cette section, il est notamment proposé de comparer les résultats obtenus par simulation numérique avec Thétis et l'évolution théorique du rayon effectif calculée à partir de l'équation (3.61).

### 3.5.2 Modèle d'infiltration dans un canal de section variable par morceaux au cours du temps

Dans un premier temps, l'évolution géométrique imposée est une évolution discontinue par segments, la configuration étudiée est présentée sur la figure suivante :

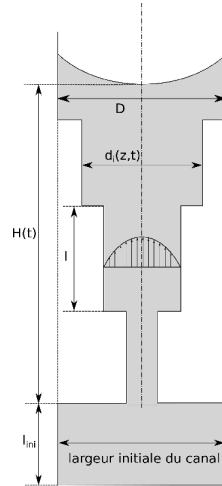


Figure 3.32 – Schéma d'un canal de section variable par morceaux

La hauteur du ménisque  $h(t)$  est directement lié au nombre de segments à considérer à chaque instant puisque  $h(t) = i(t) * l + \delta l(t)$ . La loi de Poiseuille étant supposée vérifiée dans chacun des segments remplis de fluide, la perte de charge au sein de l'ensemble du canal s'écrit alors :

$$\Delta P = 12\mu \left[ l \sum_i \frac{1}{d_i^3} + \frac{\delta l + l_{ini}}{D^3} \right] Q \quad (3.62)$$

La loi de rétrécissement imposée à chaque section droite du canal est une loi linéaire de la forme suivante :

$$d_i(t) = D - \alpha(t - t_i) \quad (3.63)$$

où  $t_i$  correspond à l'instant où le ménisque atteint un nouveau segment et  $\alpha$  est la vitesse de solidification considérée comme constante ici. En combinant ces équations avec la loi de Laplace, ce modèle permet à la fois d'estimer la vitesse d'ascension capillaire et la hauteur du ménisque (équation (3.64)).

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{D^2} \frac{1}{12\mu} \frac{1}{l \sum_i \frac{1}{d_i(t)^3} + \frac{\delta l(t) + l_{ini}}{D^3}} \quad (3.64)$$

Une constante  $\alpha$  importante conduit à l'obstruction complète du canal en cours d'ascension. Pour des valeurs intermédiaires, un ralentissement notable de l'ascension capillaire est prévu. La loi linéaire de rétrécissement (3.63) a également été implémentée dans Thétis via la méthode de pénalisation d'ordre 1 présentée précédemment 3.1.2. Le volume fluide se trouvant dans la zone à pénaliser est considéré comme instantanément transformé par « réaction » en solide. La figure 3.33 présente le champ fluide calculé par Thétis à différents instants pour un canal de largeur initiale  $e_0 = 0,5 \mu\text{m}$ .

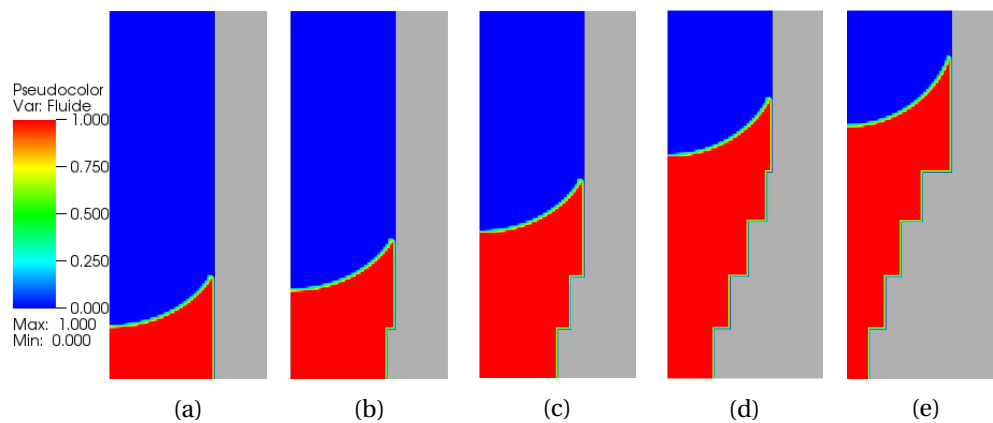


Figure 3.33 – Simulation d'une montée capillaire dans un canal de section variable par morceaux

La comparaison entre les cinétiques d'ascension capillaire issues du modèle (équation (3.64)) et de la simulation est présentée sur la figure 3.34 pour différentes valeurs de  $\alpha$ .

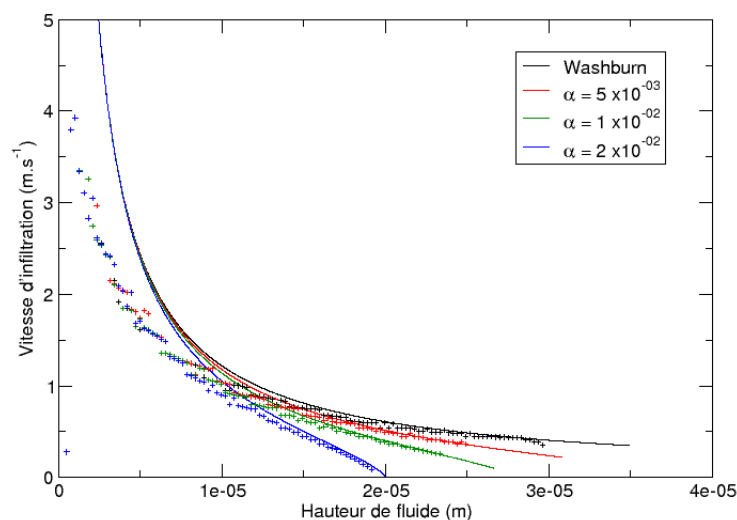


Figure 3.34 – Comparaison des cinétiques d'ascension capillaire

Les lignes continues correspondent aux solutions fournies par le modèle, alors que les croix correspondent aux résultats obtenus avec Thétis. Ces courbes illustrent une bonne prise en compte de la modification des effets visqueux par le code de calcul. Pour la valeur de  $\alpha$  la plus élevée, la vitesse atteint une valeur nulle, ce qui correspond, comme attendu, à une obstruction complète du canal avant un remplissage total par le liquide. L'évolution du rayon effectif associée à ces différentes simulations peut alors être évaluée à partir des cinétiques de montée capillaire, corrélées à une loi de Washburn généralisée donnée par l'équation (3.58). Ces résultats peuvent être comparés au calcul géométrique effectué à partir de l'équation (3.61).

### 3.5. Introduction d'une modification structurale du pore au cours de l'écoulement

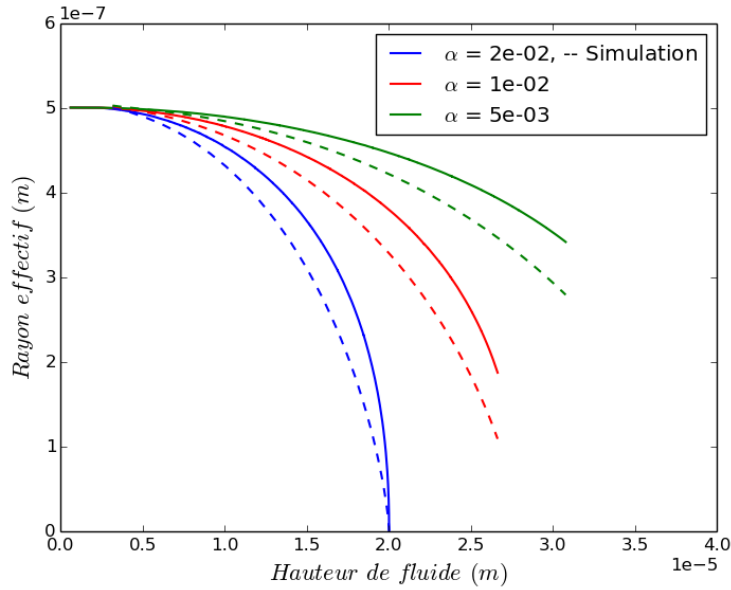


Figure 3.35 – Évolution du rayon effectif au cours des ascensions capillaires pour différentes valeurs de paramètres  $\alpha$

Thétis montre une bonne aptitude à la pénalisation en dynamique. L'impact de la modification de géométrie du pore sur la cinétique d'ascension capillaire est correctement retranscrit. Un modèle plus physique est proposé dans la sous-section suivante.

#### 3.5.3 Extension à un modèle de croissance basé sur la diffusion

Dans cette sous-section l'objectif est d'écrire une loi de croissance de la couche solide basée sur une loi de diffusion d'une espèce. La vitesse de réaction chimique est considérée comme infinie (*i.e.* : réaction instantanée), la variation de volume de la couche du produit de la réaction notée P par unité de temps peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{dV}{dt} = \Phi_{E_1} V_P \quad (3.65)$$

où  $dV$  est la variation de volume de la couche de produit P,  $\Phi_{E_1}$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) le flux de l'espèce n°1 à travers la surface dessinée par le bord de la couche de produit P (en contact avec l'espèce n°2) et  $V_P$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) le volume molaire du produit de la réaction.

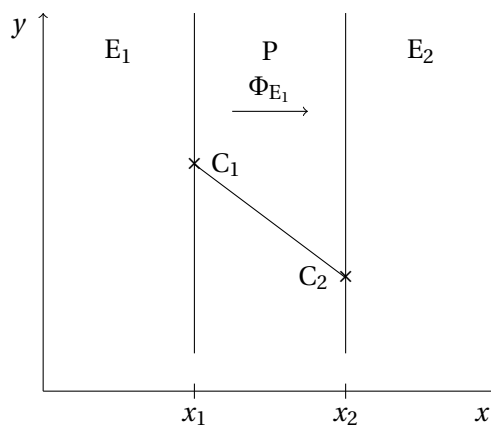


Figure 3.36 – Schéma du modèle diffusionnel 1D

La loi de conservation de quantité de matière traduit que l'opposé de la variation par unité de temps de



### Chapitre 3. Méthodes numériques pour la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et application à des problèmes modèles

la quantité de l'espèce n°1 dans un volume quelconque  $V$  est égale au flux sortant du vecteur densité de courant de particules  $\vec{j}_{E_1}$  à travers la surface fermée  $\Sigma_V$  délimitant le volume  $V$ .

$$-\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C dV = \oiint_{\Sigma_V} \vec{j}_{E_1} \cdot \vec{n}_{\Sigma_V} dS \quad (3.66)$$

où  $C$  est le concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ). L'hypothèse d'un régime quasi-stationnaire permet d'écrire :

$$\oiint_{\Sigma} \vec{j}_{E_1} \cdot \vec{n}_{\Sigma} dS = 0 \quad (3.67)$$

Dans le cadre d'une modélisation unidirectionnelle du phénomène (cf. figure 3.36), le flux et le profil de concentration sont uniquement dépendants de la coordonnée  $x$ , le Laplacien conduit à un profil de concentration molaire linéaire dans la couche de produit et à un vecteur densité de courant de particules constant :

$$\vec{j}_{E_1} = -D \times B \vec{e}_x \quad \text{et} \quad C = Bx + A \quad (3.68)$$

où  $A$  et  $B$  sont des constantes à déterminer à partir des conditions aux limites constantes  $C_1$  et  $C_2$ .

$$B = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1} \quad (3.69)$$

La constante  $B$  est négative car  $C_2 < C_1$ . Le flux  $\Phi_{E_1}$  est positif, ce qui représente bien la diffusion de l'espèce n°1 vers l'espèce n°2. Dans ce modèle unidirectionnel, la variation d'épaisseur de la couche de produit  $P$  par unité de temps s'écrit classiquement :

$$\frac{dx}{dt} = -D \frac{C_2 - C_1}{x} V_P \quad (3.70)$$

En première approximation, il est courant d'imposer  $C_1 = 1$  et  $C_2 = 0$ , la loi de croissance de la couche de produit de réaction est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{x} V_P \quad (3.71)$$

L'épaisseur  $x = x_2 - x_1$  de la couche de produit de la réaction peut être obtenue par résolution de l'équation différentielle précédente, une loi en racine carrée du temps est obtenue pour l'épaisseur  $x$  de la couche de produit de réaction. Cette seconde loi de rétrécissement a été implémentée dans le code Thétis, elle nécessite une initialisation de la largeur de la couche de produit de la réaction. Il est choisi d'initialiser la largeur de cette couche à une taille de maille dès que le fluide et la paroi solide sont en contact. La demi-largeur initiale du canal est identique au cas précédent (*i.e.*  $e_0 = 0,5 \mu\text{m}$ ). La figure 3.37 présente le champ fluide calculé par Thétis.



Figure 3.37 – Simulation d'une montée capillaire dans un canal de section variable par modèle diffusif

### 3.5. Introduction d'une modification structurale du pore au cours de l'écoulement

---

En noir la zone assimilable au carbone et en gris la couche de carbure de silicium. Au dessus du front, on aperçoit la couche initiale de carbure de silicium indispensable à la diffusion du carbone. Le mécanisme réactionnel entre de la poudre de carbone et du silicium liquide en milieu confiné reste encore obscur certains schémas réactionnels entre substrat poreux de carbone graphite ou vitreux et du silicium liquide présentés dans le premier chapitre évoquent ces phénomènes diffusifs en association avec d'autres phénomènes plus complexes comme de la dissolution associée à de la précipitation. Dans la littérature, la diffusion du carbone dans le carbure de silicium est considérée comme plus rapide que celle du silicium [43, 73]. Les ordres de grandeur fournis par la littérature [144, 42], conduisent dans le cas d'un canal micrométrique à des temps caractéristiques très distincts entre les phénomènes capillaires et diffusionnels (même si la couche initiale est très fine). Ce modèle très simplifié est peu représentatif du système réel, mais peu d'éléments ont permis de s'accorder sur un mécanisme réactionnel modèle, ainsi l'étude numérique d'un écoulement capillaire avec réactivité à l'échelle du pore n'a pas pu être poursuivie.

Après la présentation des méthodes numériques intégrées dans Thétis pour la résolution des équations du modèle 1-fluide et en particulier celle utilisée pour traiter l'angle de contact, ce chapitre analyse les résultats de simulations d'ascensions capillaires dans différentes géométries. Une méthodologie d'évaluation de la représentativité des résultats numériques est proposée dans le cadre de l'ascension capillaire d'un fluide entre deux plaques planes. Les résultats obtenus avec Thétis reproduisent de manière correcte certains phénomènes physiques comme le saut de pression à l'interface liquide-air et la vitesse d'ascension capillaire en régime établi. Cependant, la mise en œuvre de simulations d'écoulements capillaires à l'échelle micrométrique se révèle être un véritable challenge numérique et certains points restent non maîtrisés. En effet, la convergence spatiale de la méthode numérique dans le cadre d'une ascension capillaire ne peut être établie à l'heure actuelle, et la représentativité des variations d'angle de contact en cours d'ascension capillaire reste discutable. Cette analyse approfondie de ce cas en apparence simple, a permis d'évaluer les limites de la méthode actuelle, le développement d'une nouvelle méthode n'entrant pas dans le cadre de ce projet. L'étude a été complétée par la simulation de la montée capillaire au sein d'un canal sinusoïdal, permettant comme le propose Patro dans ses travaux une représentation de la cinétique de l'imprégnation d'un milieu poreux. Enfin, dans la perspective de modéliser des écoulements capillaires réactifs à cette échelle, l'analyse de cas simples, où phénomènes capillaires et modification structurale du pore sont couplés, est détaillée. Une bonne prise en compte de la modification des effets visqueux a été démontrée. Néanmoins, ces modèles simplifiés ne sont pas représentatifs du système réactif réel. Une fois que le mécanisme réactionnel sera mieux appréhender, il sera nécessaire de reprendre les simulations d'écoulements capillaires réactifs à l'échelle du pore. Dans le but de remonter à des données à l'échelle du VER pouvant être intégrées au modèle macroscopique, il faudrait dans de futurs travaux, avec la méthode de prise moyenne, procéder à un changement d'échelle. Cette procédure soulève quelques questions, qui n'ont pas été abordées à l'heure actuelle, notamment sur la définition du VER lors d'une ascension capillaire réactive.



## 4 Étude expérimentale de l'imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire

L'absence de données expérimentales, sur des imprégnations capillaires réactives de silicium fondu au sein de préformes tissées comprenant de la poudre de carbone, permettant la confrontation avec les résultats prédits par la voie numérique, a fait émerger l'envie d'améliorer la compréhension des couplages existants entre les phénomènes lors d'une imprégnation capillaire réactive pour un système modèle à température ambiante. Ainsi, une interprétation de l'impact d'une réaction chimique sur la cinétique d'imprégnation capillaire d'un milieu granulaire est proposée. Deux protocoles expérimentaux ont été mis en place, l'un permet le suivi d'une imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire et l'autre permet la mesure de la perméabilité d'un tel milieu ainsi que le suivi de son évolution lors d'un écoulement réactif.

---

4.1	Moyens et méthodes . . . . .	92
4.1.1	Caractérisation des poudres . . . . .	92
4.1.2	Protocole n°1 : évaluation de la perméabilité d'un milieu granulaire . . . . .	93
4.1.3	Procédure expérimentale n°2 : suivi d'une imprégnation capillaire d'un milieu granulaire . . . . .	97
4.2	Sélection et caractérisation des poudres . . . . .	99
4.2.1	Masse volumique apparente : pycnomètre à hélium . . . . .	100
4.2.2	Analyse granulométrique par diffraction laser (effectuées à l'IFTS <sup>1</sup> ) . . . . .	100
4.2.3	Observations au microscope optique . . . . .	102
4.3	Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif . . . . .	105
4.3.1	Milieu granulaire constitué de microbilles de verre . . . . .	106
4.3.2	Milieu granulaire constitué de microbilles de verre et de particules de cuivre . . . . .	108
4.4	Suivi d'imprégnations capillaires de milieux granulaires . . . . .	113
4.4.1	Milieux granulaires constitués de microbilles de verre . . . . .	113
4.4.2	Milieux granulaires constitués de microbilles de verre et de particules de cuivre . . . . .	118

---

1. Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives

## 4.1 Moyens et méthodes

L'objectif est d'étudier dans ce chapitre un milieu granulaire modèle, constitué d'un mélange de poudres inerte et réactive vis-à-vis du liquide qui est utilisé pour l'imbibition.

### 4.1.1 Caractérisation des poudres

**Masse volumique réelle :**  $\rho_p$

La masse volumique réelle  $\rho_p$  du matériau constitutif des particules solides est déterminée par pycnométrie à hélium. Cette masse volumique est définie comme le rapport entre la masse de l'échantillon et la différence entre le volume géométrique et le volume poreux accessible de l'échantillon. L'hélium est communément utilisé pour la pycnométrie car il est connu pour son aptitude à pénétrer dans des pores de faible dimension et pour ne pas se fixer par affinité sur les parois solides. En revanche, il n'a pas accès aux pores fermés, ce qui peut parfois engendrer des écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques. Le pycnomètre utilisé est le modèle AccuPyc II 1340 de Micrometrics. Il dispose de trois cellules de mesure dont les volumes respectifs sont  $1 \text{ cm}^3$ ,  $10 \text{ cm}^3$  et  $100 \text{ cm}^3$ . La cellule de mesure de volume  $10 \text{ cm}^3$  sera utilisée pour les différentes mesures. Cette cellule de mesure est reliée par une électrovanne à une cellule appelée cellule d'expansion de volume  $V_{exp}$  (cf. figure 4.1). Les volumes respectifs de ces cellules sont calibrés avant chaque série de mesures.

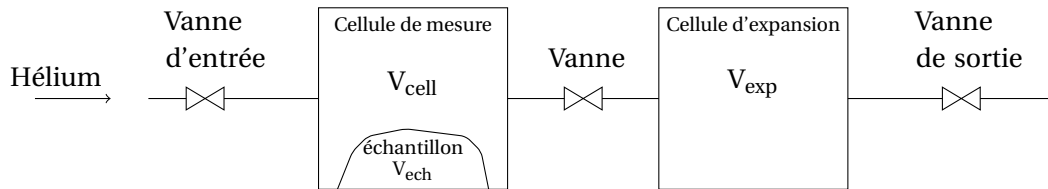


Figure 4.1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un pycnomètre à hélium

Lors d'une mesure, l'hélium est introduit dans la cellule de mesure jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur donnée  $P_{imp}$ , puis l'électrovanne entre les deux cellules s'ouvre, un équilibre de pression  $P_{eq}$  s'établit alors. La température est supposée constante et la loi des gaz parfaits est appliquée. Le volume de l'échantillon est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_{imp}}{P_{eq}} - 1} \quad (4.1)$$

La masse de l'échantillon introduit étant précisément connue, il est aisé de calculer la masse volumique recherchée. Cette méthode est utilisée pour déterminer les différentes masse volumique des poudres sélectionnées. Elle est également utilisée lors de la caractérisation des différents mélanges de poudres qui ont été effectués. En effet, la masse volumique de chaque poudre étant individuellement déterminée, il est possible de remonter aux proportions respectives des poudres constituant le mélange grâce aux relations suivantes :

$$\begin{cases} M_1 = M_{tot} - M_2 \\ M_2 = \frac{1}{\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}} \left( V_{ech} - \frac{M_{tot}}{\rho_1} \right) \end{cases} \quad (4.2)$$

où 1 et 2 sont les indices respectifs des deux poudres constituant le mélange.

### Granulométrie par diffraction laser

L'analyse granulométrique des poudres par diffraction laser consiste à déterminer la distribution de la taille des grains composant un échantillon représentatif. Elle permet de mesurer une large gamme de tailles de particules allant du submicronique au millimètre. La norme ISO 13320 préconise l'utilisation

des théories de Mie et de Fraunhofer pour l'analyse des spectres obtenus. Un certain nombre de critères permet de choisir la théorie la plus adaptée en fonction des paramètres à disposition de l'opérateur (comme par exemple l'indice de réfraction du matériau ou la taille moyenne des particules analysées). Il a été démontré que notamment dans le cas de particules fines, l'utilisation de l'approximation de Fraunhofer pouvait engendrer une erreur sur la mesure de la taille. La présence de populations réellement absentes ou d'un décalage de la distribution granulométrique vers les grosses particules sont les principales conséquences de l'utilisation de ce modèle au-delà des limites de son domaine de validité. Pour des particules de tailles supérieures à 50  $\mu\text{m}$ , la théorie de Fraunhofer est connue pour être une bonne approximation. Une des hypothèses importantes de ces deux théories est la sphéricité des particules analysées. Si les poudres étudiées comportent des grains non-sphériques quelques déviations peuvent être observées. La forme des grains des poudres sélectionnées sera observée au microscope optique.

### 4.1.2 Protocole n°1 : évaluation de la perméabilité d'un milieu granulaire

Les montages expérimentaux décrits, ici, ont pour objectif d'évaluer la perméabilité d'un milieu granulaire saturé et son évolution en cours de réaction chimique.

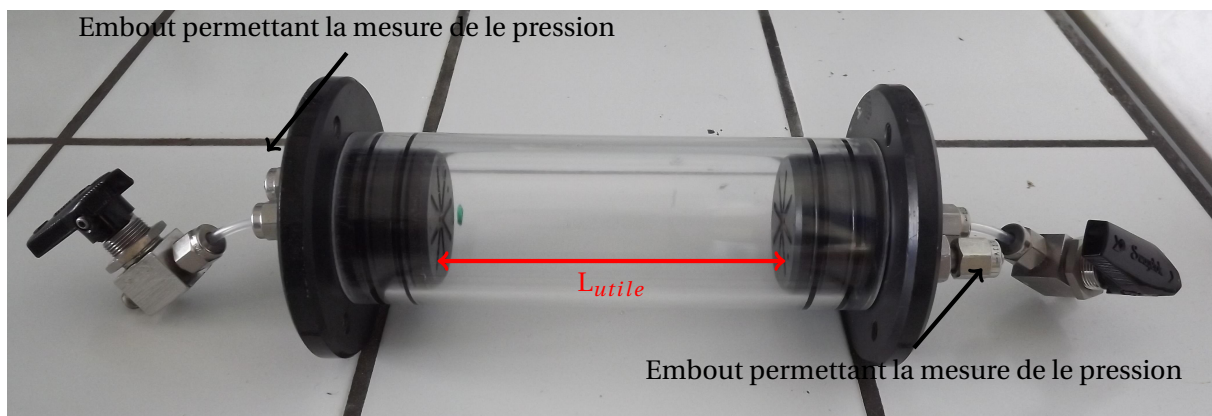


Figure 4.2 – Vue de la cellule de perméabilité vide

Le diamètre du tube est de 40 mm et la longueur minimale de l'échantillon est de 10 cm, cette longueur peut varier selon l'enfoncement des deux bouchons. La procédure globale est la suivante :

1. Préparation de l'échantillon : remplissage progressif d'une cellule cylindrique (cf. figure 4.2) avec des vibrations (discontinues) pour assurer une bonne compacité
2. Vérification de l'homogénéité par gammamétrie
3. Saturation du milieu en  $\text{CO}_2$  (injection d'environ 10 volumes de pores en position verticale)
4. Saturation du milieu en eau dégazée (injection d'environ 5 volumes de pores en position verticale)
5. Mesure de la porosité par gammamétrie
6. Mesure de la perméabilité absolue à l'eau (2 dispositifs différents sont utilisés)

L'ensemble de cette procédure prend au minimum 3 jours. Au cours de cette procédure, la porosité moyenne du milieu peut être déterminée de deux manières différentes : macroscopiquement par pesée, localement par gammamétrie.

### Mesure de la porosité par pesée

Une pesée de l'échantillon sec, puis une pesée du milieu saturé en eau, permettent de déterminer la porosité via la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{(m_{\text{saturé}} - m_{\text{sec}}) - \rho V_{\text{morts}}}{\rho V_{\text{utile}}} \quad (4.3)$$

où  $\rho$  est la masse volumique de l'eau,  $V_{\text{morts}}$  représente le volume additionnel d'eau contenu dans les bouchons de la cellule et dans les tubes de connexion. Le volume utile  $V_{\text{utile}}$  est lui évalué après la préparation de l'échantillon, le diamètre interne de la cellule étant connu, il faut mesurer la longueur du milieu granulaire. Afin d'estimer l'ordre de grandeur des volumes morts dans la cellule, une série de mesure a été effectuée. L'ensemble de la cellule (figure 4.2) est séché, puis pesé. La cellule est ensuite entièrement (raccords compris) saturée en eau à l'aide d'une pompe à vide. L'ensemble est à nouveau pesé. Ces deux pesées permettent d'évaluer la masse d'eau contenue dans la cellule, le volume utile étant connu l'ordre de grandeur des volumes morts peut être évalué. Cette mesure a été répétée à plusieurs reprises, l'ensemble des volumes morts pour ce dispositif a été évalué à  $V_{\text{morts}} = 5,2 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ .

### Mesure de la porosité par atténuation gamma

La porosité locale est évaluée à partir des mesures locales d'atténuation gamma de l'échantillon sec (étape n°2) puis de l'échantillon saturé (étape n°5). Dans cette étude les points de mesure sont choisis linéairement comme illustré sur la figure 4.3, la distance entre deux points de mesure a été fixée à 0,5 cm.

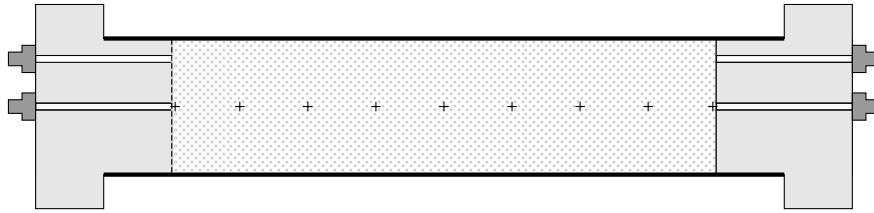


Figure 4.3 – Schéma de la position des points de mesure utilisés pour la gammamétrie

Une source d'Amercium 241, a une énergie de rayonnement de 59,6 keV et une activité de 300 Ci. L'atténuation d'un rayonnement radioactif traversant le matériau cible est décrit par la loi de Beer :

$$N = N_0 \exp \left( \sum_i \xi_i x_i \right) \quad (4.4)$$

où  $\xi_i$ ,  $x_i$  désignent respectivement le coefficient d'atténuation et l'épaisseur de la phase  $i$ .  $N_0$  et  $N$  sont respectivement le nombre de photons émis par la source et le nombre de photons ayant traversés le milieu poreux. L'étape n°2 de la procédure consiste à effectués un premier comptage sur le milieu sec. Ce comptage est traduit par l'équation suivante :

$$N_1 = N_0 \exp (-\xi_s x_s) \quad (4.5)$$

où  $s$  est l'indice de la phase solide. L'absorption de la phase gazeuse est négligée car son coefficient d'atténuation est très faible devant celui de la phase solide. Le second comptage sur le milieu saturé (étape n°5) est lui traduit par l'équation suivante :

$$N_2 = N_0 \exp (-\xi_s x_s - \xi_w x_w) \quad (4.6)$$

où  $w$  est l'indice associé à l'eau. La comparaison de ces deux comptages permet l'évaluation de la porosité locale. La distance de milieu granulaire traversée par le rayonnement gamma est notée  $X$ , l'épaisseur  $x_w$  d'eau traversée s'écrit alors :

$$x_w = X\varepsilon \quad (4.7)$$

La combinaison des équations (4.5), (4.6) et (4.7) permet d'exprimer la porosité de la manière suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{\xi_w X} \ln\left(\frac{N_1}{N_2}\right) \quad (4.8)$$

Comme toute mesure expérimentale sa précision dépend de nombreux facteurs. Les comptages peuvent être influencés par différents facteurs environnementaux comme la température de la pièce et l'électronique de mesure présente. Il convient pour limiter les écarts provoqués par ces facteurs de contrôler l'environnement avant toute mesure. L'erreur relative sur un comptage est évaluée à partir d'une loi de Poisson qui représente les fluctuations statistiques.

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4.9)$$

La précision de la mesure dépend donc du temps de comptage, plus il est important meilleure sera la précision de la mesure. Comme les mesures sont effectuées en statique, le temps de comptage peut être relativement important ce qui permettra de diminuer l'erreur. L'incertitude sur la porosité est alors évaluée via la méthode de propagation des incertitudes.

$$\Delta\varepsilon = \left| \frac{\partial\varepsilon}{\partial X} \right| \Delta X + \left| \frac{\partial\varepsilon}{\partial N_1} \right| \Delta N_1 + \left| \frac{\partial\varepsilon}{\partial N_2} \right| \Delta N_2 \quad (4.10)$$

Afin d'effectuer les mesures de porosité locale, il est nécessaire de déterminer le coefficient d'absorption de l'eau. Pour cela, une cellule étalon, de taille connue, partiellement remplie d'eau est utilisée. Deux comptages sont effectués, un au travers de la zone saturée l'autre au travers de la phase gazeuse (cf. figure 4.4).

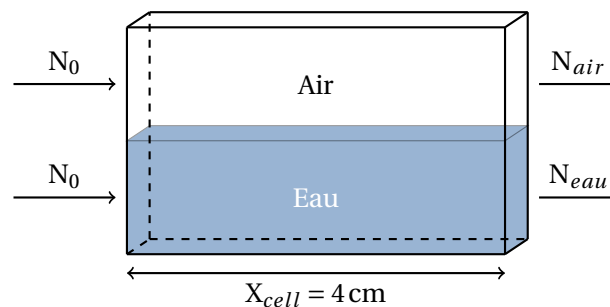


Figure 4.4 – Cellule étalon permettant la mesure du coefficient d'absorption de la phase liquide

Suite aux deux comptages, le coefficient d'absorption de l'eau est directement déterminé par la relation (4.8), qui remaniée conduit à l'expression suivante pour le coefficient  $\xi_w$  :

$$\xi_w = \frac{1}{X_{cell}} \ln\left(\frac{N_{air}}{N_{eau}}\right) \quad (4.11)$$

Les comptages ont été réalisés pour 5 temps différents 60 s, 120 s, 180 s, 300 s et 600 s. L'ensemble des valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant :

Temps de comptage	60 s	120 s	180 s	300 s	600 s
$N_{air}$	323 390	646 757	969 472	1 613 762	3 218 367
$N_{eau}$	145 369	289 361	435 288	725 378	1 451 344
Écart type air $\frac{1}{\sqrt{N_{air}}}$	$1,76 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$7,87 \times 10^{-4}$	$5,57 \times 10^{-4}$
Écart type eau $\frac{1}{\sqrt{N_{eau}}}$	$2,62 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-4}$
<b>Coefficient d'absorption de l'eau <math>\xi_w</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0,200	0,201	0,200	0,200	0,199

Tableau 4.1 – Détermination du coefficient d'atténuation de l'eau en fonction du temps de comptage



Mesure de la perméabilité absolue à l'eau

La perméabilité du milieu granulaire est obtenue à partir de la loi de Darcy (1D) (cf. 1.3.2), appliquée à un écoulement monophasique horizontal.

$$Q = \frac{kA \Delta P}{\mu L} \tag{4.12}$$

où A est la section droite de l'échantillon. Pour déterminer la perméabilité du milieu granulaire, il y a alors deux possibilités : travailler à débit imposé ou à charge imposée. Dans le premier cas, pour différents débits d'eau croissants puis décroissants, la perte de charge le long du milieu est mesurée à l'aide d'un capteur de pression différentielle. Dans le second cas, pour différentes charges imposées, le débit en sortie du milieu est mesuré. Les deux configurations sont présentées sur les figures 4.5 et 4.6.

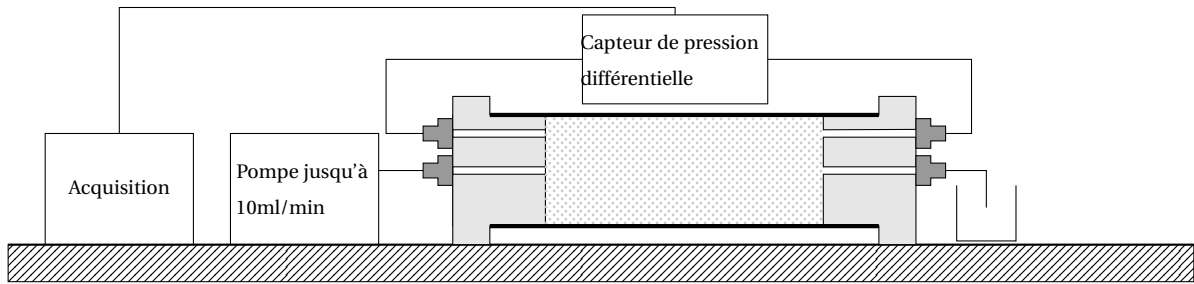


Figure 4.5 – Dispositif expérimental de mesure de perméabilité à débit imposé

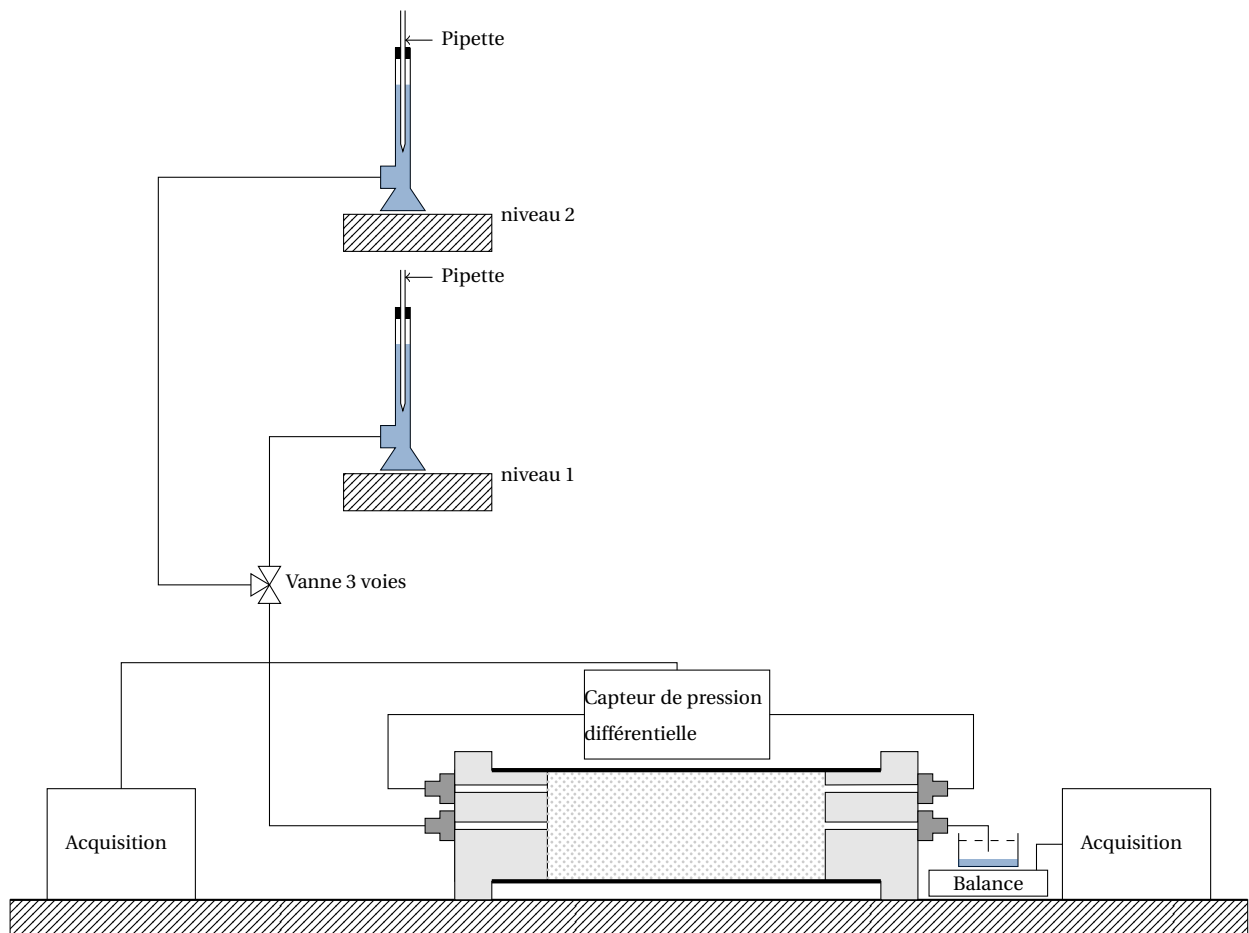


Figure 4.6 – Dispositif expérimental de mesure de perméabilité à charge imposée

Le second dispositif se base sur le principe des Vases de Mariotte, ainsi la charge imposée au cours de l'essai reste constante, tant que le niveau est supérieur à l'extrémité basse de la pipette. Le capteur de pression différentielle est uniquement là pour évaluer cette charge. Il a été montré que cette charge était inférieure à la pression hydrostatique, car la pression au bout des pipettes n'est pas égale à la pression atmosphérique. Cette pression dépend, en l'occurrence, de la taille de l'orifice de la pipette (cf. figure 4.7)

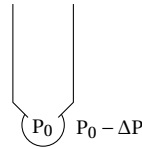


Figure 4.7 – Schéma de l'extrémité de la pipette

où  $\Delta P$  est défini par la loi de Laplace  $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$ . Pour une taille de bulle d'environ 1 mm,  $\Delta P \approx 146$  Pa. Pour les deux configurations, la courbe  $\Delta P = f(Q)$  se trouve être une droite de coefficient directeur  $\frac{\mu L}{k_l S}$ , ce qui permet la détermination de la perméabilité effective  $k_l$ .

### 4.1.3 Procédure expérimentale n°2 : suivi d'une imprégnation capillaire d'un milieu granulaire

#### Principe et montage expérimental

L'objectif de ce dispositif est de suivre une imprégnation capillaire d'un milieu granulaire. Il a été choisi de procéder à un suivi de la masse du milieu ainsi qu'à un suivi visuel de la hauteur du front de liquide. Le montage est décrit schématiquement sur la figure 4.8. Le milieu granulaire est contenu dans un tube, qui est suspendu et pesé puis mis en contact avec le bain de liquide par affleurement.

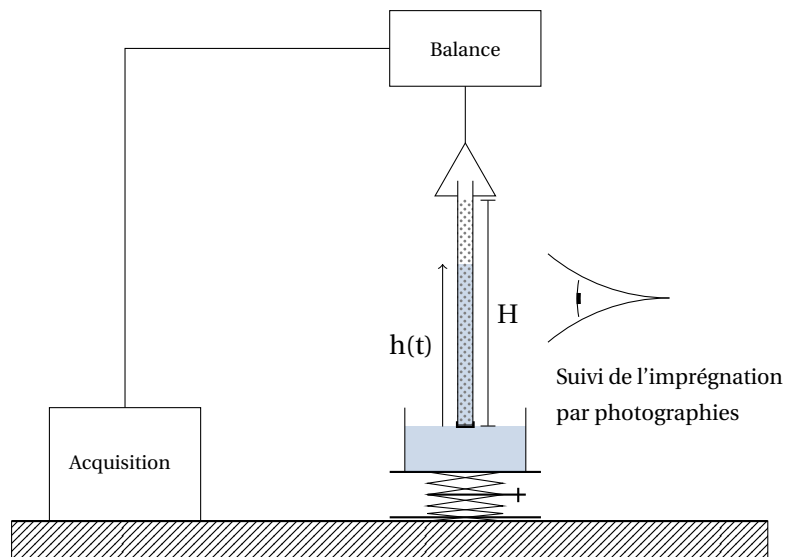


Figure 4.8 – Schéma du montage expérimental de suivi d'imprégnation capillaire

Le système d'accroche fabriqué assure la verticalité du tube contenant le milieu poreux. Les particules sont contenues dans le tube grâce à la mise en place d'un filtre tenu par un collier de serrage sur la partie inférieure du tube.

### Préparation du milieu granulaire

L'utilisation de mélange sulfochromique n'étant plus tolérée au laboratoire, le nettoyage du tube en verre est minutieusement effectué à l'éthanol et à l'acétone avant d'être séché à l'air comprimé. Les particules, elles, ne subissent aucun traitement particulier avant la constitution du milieu. L'objectif est d'obtenir, dans la mesure du possible, un milieu homogène et relativement compact. Pour cela, différents protocoles ont été testés selon les proportions du mélange de poudres utilisées. La compaction du milieu pouvant notamment être assurée par un remplissage progressif du tube sur une table vibrante.

### Mesure de la porosité par pesée

Afin de caractériser, macroscopiquement, le milieu granulaire étudié, il est possible de calculer une porosité moyenne par pesée. Chaque mélange de poudre étant individuellement caractérisé à l'aide du pycnomètre, la masse volumique équivalente  $\rho_{eq}$  du mélange est connue. La porosité se calcule alors à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_s}{V_{utile}} = 1 - \frac{m_s}{\rho_{eq}\pi r^2 H} \quad (4.13)$$

où  $V_s$  est le volume de l'ensemble des particules solides,  $V_{ut}$  le volume utile du capillaire,  $m_s$  la masse de particules contenues dans le capillaire,  $H$  la hauteur du milieu granulaire.

### Suivi d'une imbibition

Le suivi de l'imprégnation capillaire s'effectue d'une part via un suivi visuel par photographies et d'autre part via un suivi de masse. L'acquisition de l'évolution de la masse de l'échantillon s'effectue grâce à un programme développé sur le logiciel Labview. Ce signal de masse doit être corrigé pour tenir compte à la fois de la poussée d'Archimède (si l'échantillon n'affleure pas parfaitement à la surface du bain) et de la présence du ménisque formé sur la paroi extérieure du tube capillaire. L'influence de ces deux phénomènes est considérée comme constante en cours d'imprégnation. Le signal de masse enregistré est donc corrigé à l'aide de la masse finale mesurée après rupture du contact entre le tube capillaire et le bain. Afin d'analyser les résultats expérimentaux, le signal de masse corrigé est converti en hauteur, via la relation suivante :

$$h(t) = \frac{m(t)}{\rho\varepsilon\pi r^2} \quad (4.14)$$

La porosité  $\varepsilon$ , déterminée par pesée, est supposée homogène dans tout le milieu granulaire. Cette évolution de hauteur est alors à comparer à loi de Washburn définie pour les milieux poreux dans le chapitre 1 et rappelée ici :

$$h(t) = \sqrt{\frac{\gamma d_{eff} \cos\theta}{4\mu}} t \quad (4.15)$$

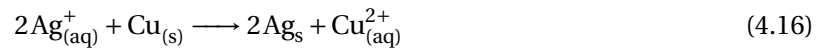
Cette loi est valable pour le régime visqueux de l'imprégnation capillaire du milieu poreux. L'objectif est d'évaluer le diamètre effectif  $d_{eff}$  caractéristique de l'imprégnation capillaire du milieu granulaire. Ce diamètre effectif sera également comparé à la valeur calculée avec l'expression de White [133] donnée par l'équation (4.17). La courbe  $h^2 = f(t)$  est alors tracée et le coefficient directeur de la droite obtenue est supposé égal à  $\frac{\gamma d_{eff} \cos\theta}{4\mu}$ . Pour déterminer le diamètre effectif à partir de ce coefficient, il faut connaître une estimation de la valeur de  $\cos\theta$ . En pratique, il est courant d'utiliser un fluide organique considéré comme parfaitement mouillant comme par exemple le n-hexane, le cyclohexane ou encore le dodécane pour caractériser le milieu avant de passer au fluide d'intérêt. Même si une incertitude sur l'évolution de l'angle de contact d'avancée en cours d'imprégnation persiste, il sera considéré comme nul pour ces fluides, cités précédemment, considérés comme parfaitement mouillants. Dans le cadre d'une imprégnation capillaire réactive, selon le rapport entre le temps caractéristique des phénomènes capillaires et celui associé à la cinétique de réaction, il est envisageable, que le diamètre

effectif devienne une fonction du temps ainsi que l'angle de contact d'avancée. L'objectif est d'observer et de quantifier l'impact d'une réaction chimique sur la cinétique d'imprégnation capillaire d'un milieu granulaire.

Cette section décrit l'ensemble des techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des milieux granulaires. La section suivante présente les poudres sélectionnées pour cette étude ainsi que leurs caractéristiques.

## 4.2 Sélection et caractérisation des poudres

Le choix des poudres constituant le milieu granulaire modèle s'est porté vers des microbilles de verre et de cuivre. L'imbibition d'une solution de nitrate d'argent conduira, étant donné la réaction d'oxydo-réduction détaillée dans l'équation (4.16), à la formation d'un précipité d'argent.



La situation étudiée ici, diffère quelque peu de celle rencontrée dans le procédé «*RMI*», car la concentration en réactif dans la phase liquide va évoluer au cours du temps et ne sera pas homogène dans toute la phase liquide. Par ailleurs, d'après les tables d'enthalpie de formation standard, l'enthalpie de réaction est  $\Delta_r H^\circ = -146,78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cette réaction est donc exothermique.

Afin de sélectionner les lots de poudre pour cette étude, il a été nécessaire de déterminer l'ordre de grandeur des tailles de particules souhaitées. Comme présenté dans le premier chapitre de ce mémoire, White [133] propose une expression du rayon de pore effectif pour un assemblage de particules, ce rayon est calculé à partir de paramètres caractéristiques du milieu poreux via la relation suivante :

$$r_{\text{eff}} = \frac{2\varepsilon}{(1-\varepsilon)\rho_p S} \quad (4.17)$$

avec  $\varepsilon$  la porosité du milieu,  $\rho_p$  la masse volumique des particules solides et  $S$  l'aire spécifique exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Cette aire spécifique peut être rapportée au volume et s'exprimer en  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . La surface spécifique  $s$  du milieu est alors définie comme le rapport entre la surface de l'aire interfaciale et le volume du milieu, elle peut se calculer de la manière suivante :

$$s = \rho S = \Sigma/V_T = \frac{N_s \pi d^2}{V_T} = \frac{V_s}{\frac{\pi}{6} d^3} \frac{\pi d^2}{V_T} = \frac{6(1-\varepsilon)V_T}{dV_T} = \frac{6(1-\varepsilon)}{d} \quad (4.18)$$

avec  $d$  le diamètre des particules constituant l'empilement. L'objectif est de déterminer l'ordre de grandeur de  $d$  compatible avec les observations souhaitées. La loi de Jurin (équation (4.19)), permet d'exprimer la hauteur d'équilibre atteinte par un fluide dans un capillaire de rayon  $R$ .

$$h_{\text{eq}} = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho g R} \quad (4.19)$$

En étendant cette loi à un milieu poreux caractérisé par un rayon de pore effectif défini par l'équation (4.17), il est possible de calculer un ordre de grandeur de  $d$ . Pour cela, une situation «idéale» (mais peu réaliste) où le fluide est parfaitement mouillant sur l'ensemble des particules est considérée.

$$d = \frac{6\gamma(1-\varepsilon)^2}{\rho g \varepsilon h_{\text{eq}}} \quad (4.20)$$

En considérant de l'eau ( $\gamma \simeq 0,073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $\rho \simeq 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), un empilement compact ( $\varepsilon = 0,36$ ) et une hauteur d'équilibre suffisamment grande de l'ordre de 1,5m, le diamètre des particules à considérer est  $d \simeq 50 \mu\text{m}$ . Le choix pour la poudre de cuivre étant limité au produit proposé par Sigma Aldrich «*Copper powder (spheroidal), 14-25  $\mu\text{m}$ , 99%*», il a été convenu d'analyser des microbilles de verre de diamètre inférieur à 50 $\mu\text{m}$ . Ceci a pour conséquence une augmentation de la hauteur

## Chapitre 4. Étude expérimentale de l'imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire

d'équilibre attendue, ce qui n'est pas un problème dans notre cas tant que le régime observé est un régime visqueux. Le nombre de Bond est dans ce cadre très inférieur à un, les forces gravitationnelles seront négligées pour l'analyse des différentes imprégnations. Pour ce projet, 3 lots de poudre ont donc été caractérisés :

1. des microbilles de verre Microperl®,  $d_{50} \approx 20\mu\text{m}$ , *Sovitec*;
2. des microbilles de verre,  $d < 45\mu\text{m}$ , (*AGP abrasif*) ;
3. une poudre de cuivre,  $d < 25\mu\text{m}$ , (*Sigma aldrich*) ;

### 4.2.1 Masse volumique apparente : pycnomètre à hélium

Les valeurs respectives de masse volumique de chaque échantillon, obtenues avec le pycnomètre à hélium dont le principe a été précédemment présenté, sont récapitulées dans le tableau 4.2.

Produit	Masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	Estimation d'erreur ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
Microbilles de verre Microperl®, <i>Sovitec</i>	2482	$\pm 15$
Microbilles de verre, <i>AGP abrasif</i>	2460	$\pm 11$
Poudre de cuivre, <i>Sigma aldrich</i>	8405	$\pm 19$
Plaque de cuivre	8848	$\pm 14$

Tableau 4.2 – Masse volumique obtenue avec le pycnomètre à gaz

Les valeurs obtenues pour les microbilles de verre sont cohérentes avec celles attendues. En revanche, la valeur obtenue pour la poudre de cuivre est, elle, bien inférieure à celle communiquée par le fournisseur :  $\rho_{Cu} = 8960\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . La mesure a été reproduite à plusieurs reprises sans évolution significative du résultat. Une mesure sur un morceau de plaque solide de cuivre a été effectuée pour vérification, cette dernière conduit à une masse volumique plus cohérente par rapport à la valeur connue. Deux explications sont envisageables soit il y a une erreur lors de la pesée des échantillons de poudre introduits dans la cellule de mesure du pycnomètre, soit le volume de solide mesuré est plus grand que le volume réel de l'échantillon. Les tailles de particules étant très faibles (quelques microns), il est possible que quelques agrégats se soient formés empêchant l'hélium d'accéder à toutes les porosités. Le volume de solide mesuré serait alors plus important que le volume réel. Le protocole de pesée étant identique pour toutes les poudres, il serait surprenant qu'une telle erreur se soit reproduite uniquement pour les échantillons de poudre de cuivre.

### 4.2.2 Analyse granulométrique par diffraction laser (effectuées à l'IFTS<sup>2</sup>)

Une analyse granulométrique des trois poudres sélectionnées a été effectuée à l'IFTS, la mise en place d'un tamisage a été ensuite discutée. Deux analyses ont été effectuées pour chaque échantillon, la première sans ultrasons (notés US) et la deuxième avec. L'utilisation d'ultrasons permet l'élimination des agrégats de particules au sein de l'échantillon. Les distributions relatives en volume sont détaillées sur les trois figures suivantes et un tableau récapitulatif est également présenté pour chaque échantillon.

2. Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives

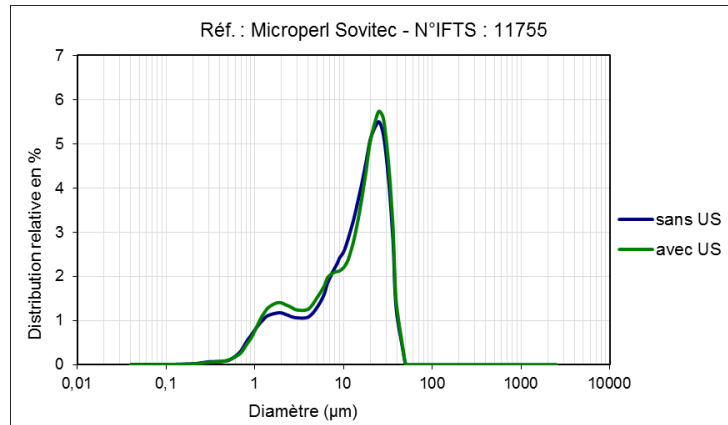


Figure 4.9 – Distribution relative en volume (%) (poudre de verre *Sovitec*)

	$d_{10}$ (µm)	$d_{50}$ (µm)	$d_{90}$ (µm)
sans US	1,62	13,61	29,22
avec US	1,6	13,6	29,69

Tableau 4.3 – Différents diamètres caractéristiques des particules (poudre de verre *Sovitec*)

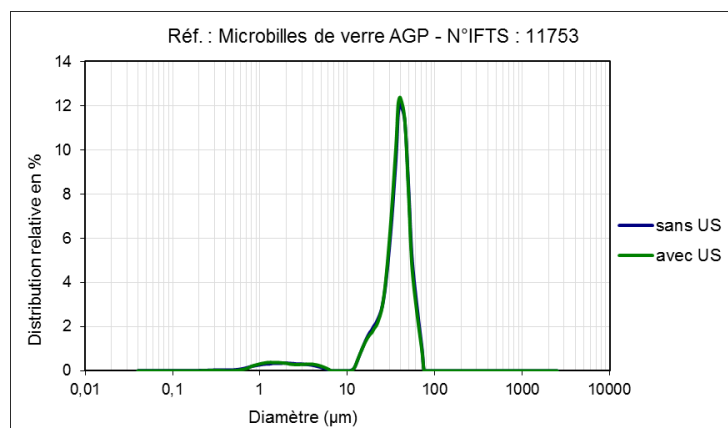


Figure 4.10 – Distribution relative en volume (%) (poudre de verre *AGP*)

	$d_{10}$ (µm)	$d_{50}$ (µm)	$d_{90}$ (µm)
sans US	15,81	36,06	51,24
avec US	15,83	35,72	50,43

Tableau 4.4 – Différents diamètres caractéristiques des particules (poudre de verre *AGP*)

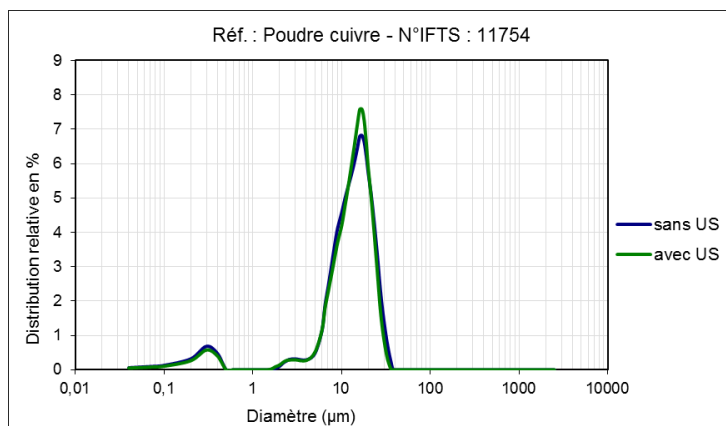


Figure 4.11 – Distribution relative en volume (%) (poudre de cuivre)

	$d_{10}$ (µm)	$d_{50}$ (µm)	$d_{90}$ (µm)
sans US	2,65	12,63	21,91
avec US	3,61	12,93	21,05

Tableau 4.5 – Différents diamètres caractéristiques des particules (poudre de cuivre)

Les écarts minimes entre les courbes sans et avec ultrasons pour l'ensemble des échantillons analysés, laisse penser que ces derniers comprenaient peu d'agglomérats. La distribution obtenue pour le cuivre est bi-modale. La population constituées des plus fines particules de cuivre représentant, en cumulé, moins de 10% de l'échantillon, la mise en place d'une étape de tamisage a été écartée. En ce qui concerne les deux échantillons de microbilles de verre, deux distributions complètement différentes ont été obtenues. Pour la poudre *AGP* la distribution est quasiment unimodale, avec un  $d_{50}$  plus important que pour la poudre de cuivre (rapport  $\approx 2,7$ ). La distribution des microbilles *Sovitec* est beaucoup plus étendue. Même si le  $d_{50}$  aurait pu être plus intéressant pour envisager un empilement monodisperse, il aurait été indispensable de passer par une étape de tamisage. Pour cette raison, il a été choisi de constituer l'ensemble des milieux granulaires étudiés dans ce chapitre à partir des microbilles de verre fournies par *AGP abrasif* et la poudre de cuivre fournie par *Sigma Aldrich*. Le rapport entre les deux diamètres moyens  $d_{50}$  n'est pas un problème en termes de représentativité car il existe également un certain rapport de taille entre la poudre de carbure de silicium et celle de carbone utilisées dans le procédé RMI.

### 4.2.3 Observations au microscope optique

#### Aspect et taille des grains

Des images des différentes poudres ont été prises au microscope optique (Keyence) et sont présentées sur les figures 4.12 et 4.14. Le traitement des images de la figure 4.14 permet de déterminer la taille de quelques particules. Les valeurs obtenues sont bien dans les plages précédemment déterminées par l'analyse granulométrique.

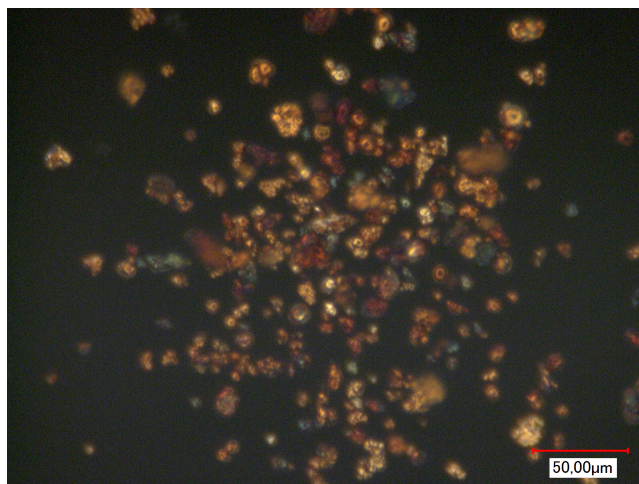


Figure 4.12 – Image des particules de cuivre, échelle 50 μm

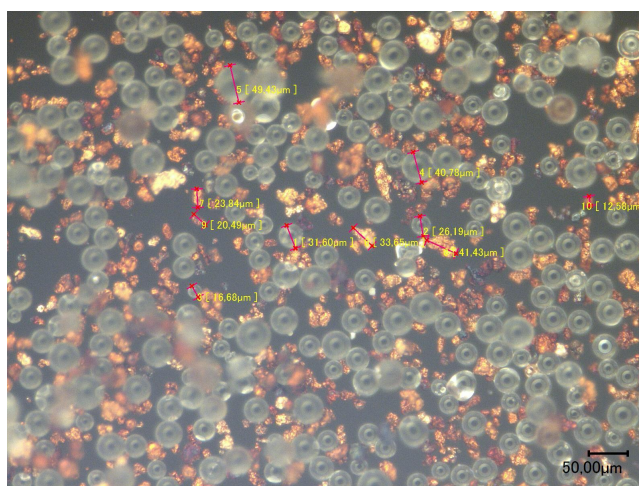


Figure 4.13 – Image n°1 d'un mélange de particules de cuivre et de microbilles de verre *AGP*, échelle 50 μm

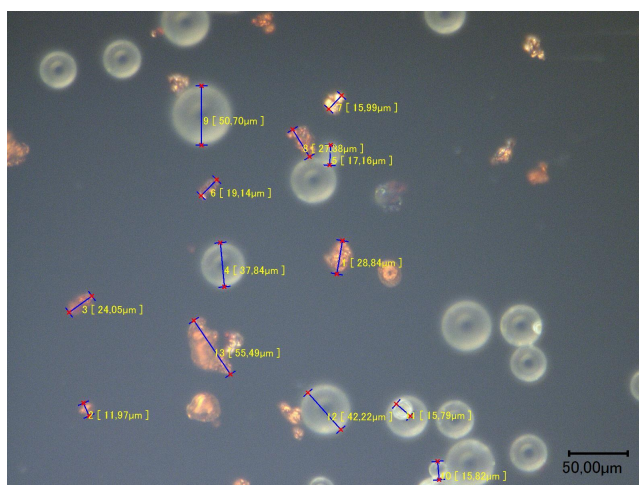


Figure 4.14 – Image n°2 d'un mélange de particules de cuivre et de microbilles de verre *AGP*, échelle 50 μm



## Chapitre 4. Étude expérimentale de l'imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire

Comme attendu les microbilles de verre présentent un caractère sphérique tout à fait remarquable en comparaison des particules de cuivre qui ont plutôt la forme de paillettes et des rapports d'aspect parfois importants. Cette différence d'aspect est à noter mais dans les modèles utilisés dans la suite la sphéricité de l'ensemble des poudres sera admise.

### Aspect du précipité d'argent

La réaction chimique entre le cuivre et les ions  $Ag^+$ , rappelée par l'équation (4.16), conduit à la formation d'un précipité d'argent, communément appelé « Arbre de Diane » [21]. La formation de ce précipité a été observée au microscope optique autour d'un fil de cuivre dans un premier temps, puis autour des particules de cuivre.



Figure 4.15 – Formation d'un arbre de Diane le long d'un fil de cuivre

La cinétique de formation et la structure de l'arbre dépendent de la concentration en ions  $Ag^+$  de la solution étudiée. L'observation suivante souhaitée était la formation du précipité d'argent sur la poudre de cuivre en milieu confiné afin de mieux appréhender les modifications de l'espace poral au sein du milieu granulaire. Cette configuration n'étant pas simple à reproduire, il a été choisi d'observer entre lame et lamelle uniquement des particules de cuivre. Une goutte de solution de nitrate d'argent est alors déposée sur le bord de l'échantillon pour qu'elle s'infilte entre la lame et la lamelle (cf. figure 4.16).

### 4.3. Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif

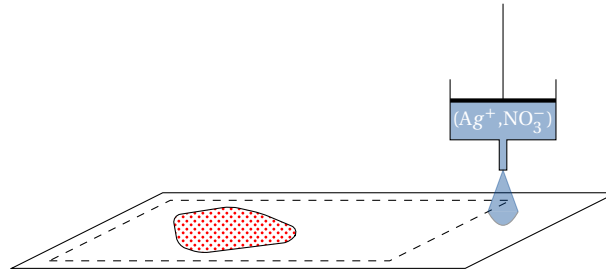


Figure 4.16 – Schéma de la configuration mise en place pour l'observation de l'imprégnation capillaire réactive d'un amas de poudre de cuivre

La figure 4.17 présente une série de vues prises au cours d'un essai.

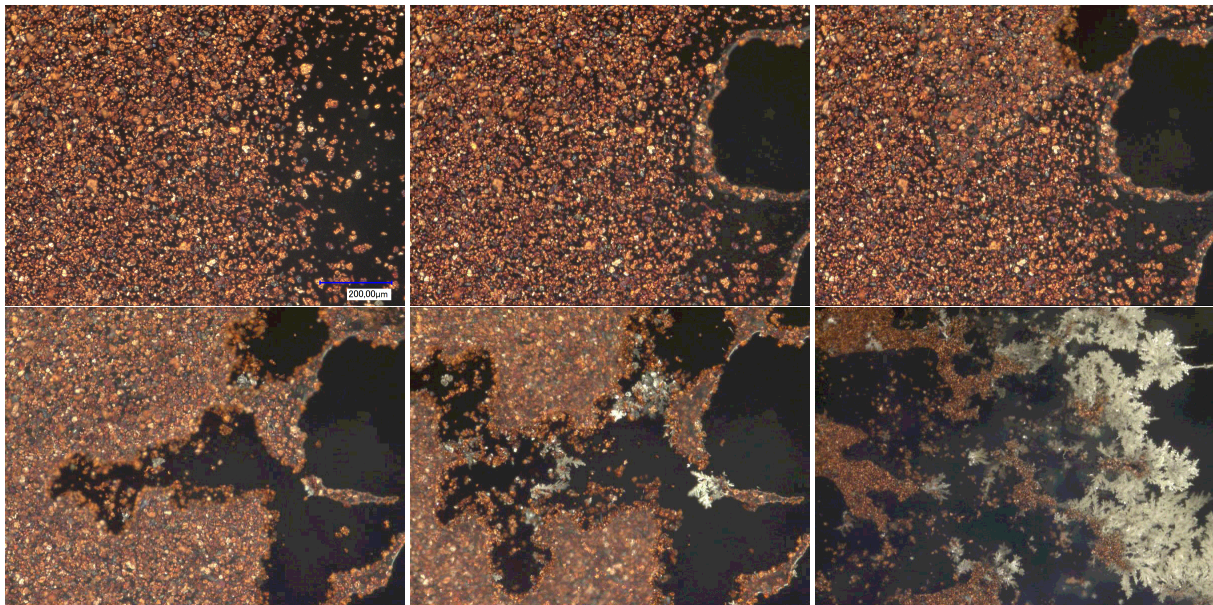


Figure 4.17 – Infiltration d'une solution de nitrate d'argent entre lame et lamelles

Le milieu n'étant pas entièrement confiné, les particules ont été transportées par l'écoulement, des phénomènes de piégeage d'air ont également été observés. Le précipité d'argent se forme presque uniquement sur les particules que le fluide a rencontré en premier, ceci pourrait se reproduire en milieu confiné.

Cette section présente les caractéristiques des poudres à disposition. La poudre de cuivre (Sigma Aldrich) et les microbilles de verre (AGP) ont été sélectionnées pour la constitution du milieu granulaire. Le tamisage des poudres n'a pas été mis en place, il faudra donc en tenir compte dans l'analyse des résultats. Quelques observations au microscope optique permettant de caractériser l'aspect des poudres et du dépôt d'argent ont également été effectuées. La section suivante est consacrée aux résultats obtenus via le protocole n°1, la perméabilité de milieux granulaires est évaluée.

### 4.3 Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif

Le protocole n°1 a été déroulé sur différents milieux. Dans un premier temps, les résultats obtenus pour un milieu entièrement constitué de microbilles de verre sont présentés et comparés à la valeur calculée à partir de la relation de Kozeny-Carman (rappelée par l'équation (4.21) pour un milieu poreux

composé de grains sphériques de dimension caractéristique  $d$ ).

$$k = \frac{d^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (4.21)$$

### 4.3.1 Milieu granulaire constitué de microbilles de verre

#### Détermination de la porosité par pesée et par gammamétrie

La porosité moyenne déterminée par pesée est ici  $0,35 \pm 0,02$ , cette porosité «macroscopique» va être comparée à la cartographie 1D obtenue par atténuation gamma (cf. figure 4.18). Pour ce milieu, les points sont espacés de 0,5 cm, le temps de comptage à sec et saturé est de 180 s pour tous les points.

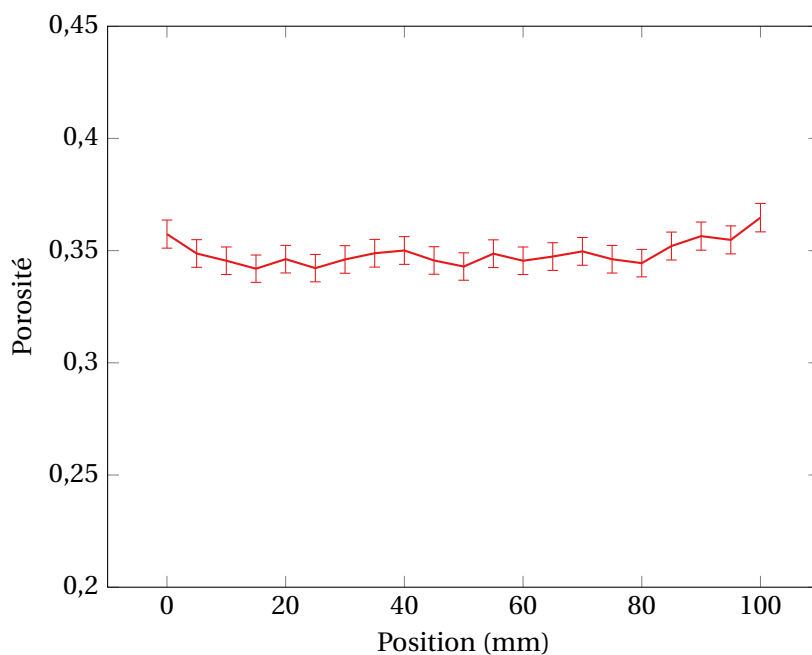


Figure 4.18 – Profil de porosité mesuré par atténuation gamma

Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,34 et 0,36 ce qui est cohérent avec la valeur moyenne déterminée par pesée.

#### Détermination de la perméabilité absolue à l'eau

Pour ce milieu référence, les deux dispositifs précédemment décrits (cf. figure 4.5 et 4.6) ont été testés. La figure présente les courbes  $Q = f(\Delta P)$  pour des débits croissants et décroissants.

### 4.3. Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif

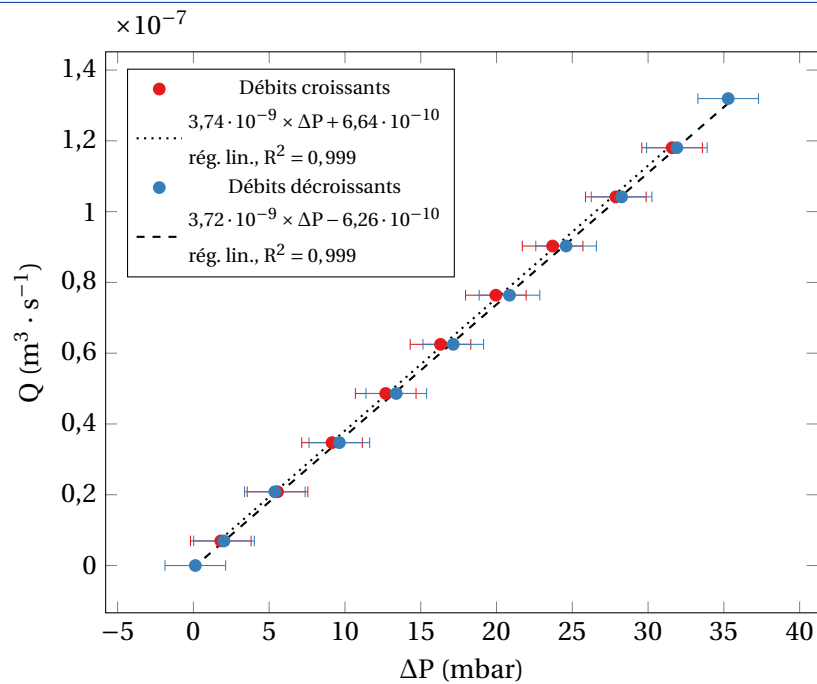


Figure 4.19 – Courbes  $Q = f(\Delta P)$

Les courbes obtenues sont bien linéaires et quasiment superposées, le coefficient directeur permet donc de calculer la perméabilité absolue à l'eau à partir de la loi de Darcy (équation (4.12)). Les valeurs de perméabilité obtenues à partir de ces deux pentes sont synthétisées dans le tableau 4.6 et comparées à la valeur donnée par la loi de Kozeny-Carman (équation (4.21)). Le diamètre de grain considéré est le  $d_{50}$  donné sans US dans le tableau 4.4.

Débits croissants	Débits décroissants	Kozeny-Carman
$2,98 \times 10^{-12} \text{ m}^2$	$2,62 \times 10^{-12} \text{ m}^2$	$0,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2$

Tableau 4.6 – Perméabilité absolue à l'eau mesurée à débit imposé (microbilles de verre)

L'ordre de grandeur obtenu est satisfaisant en comparaison avec celui calculé avec la relation de Kozeny-Carman qui considère une unique taille de grain. La mesure de perméabilité a été répétée à l'aide du second protocole basé sur le principe des Vases de Mariotte, cette fois-ci, c'est la charge qui est imposée et le débit mesuré en sortie d'échantillon. La figure 4.20 présente les portions de la courbe  $m = f(t)$  pour les deux niveaux considérés. Le capteur de pression différentielle est branché en parallèle de l'échantillon, il permet d'évaluer la charge imposée et de s'assurer que cette dernière reste constante au cours de l'acquisition de masse. La charge imposée pour le premier niveau est 5 mbar et 9,6 mbar pour le second niveau.

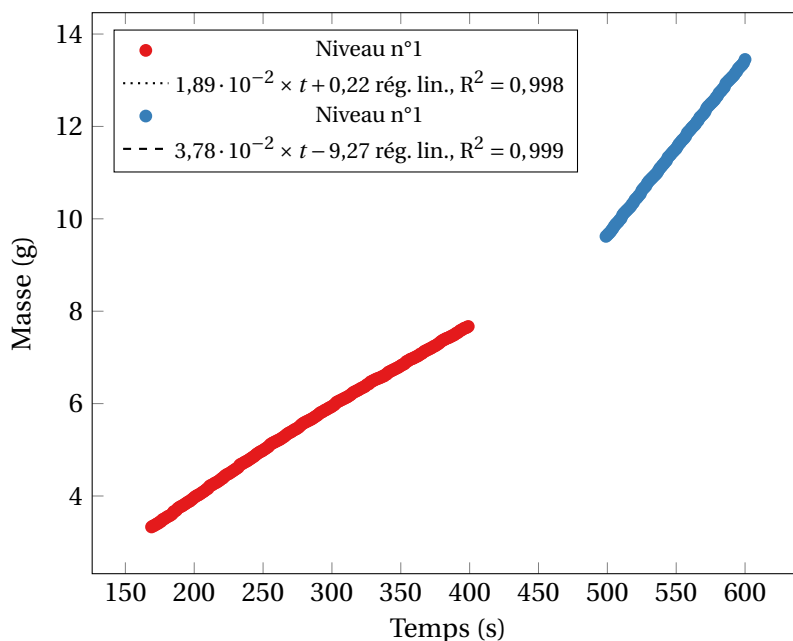


Figure 4.20 – Courbes  $m=f(t)$

Les courbes obtenues sont comme attendues linéaires et une nouvelle identification de la perméabilité via la loi de Darcy est possible. Les valeurs de perméabilité obtenues à partir de ces deux pentes sont présentées dans le tableau 4.7 et de nouveau comparées à la valeur donnée par la loi de Kozeny-Carman.

Niveau n°1	Niveau n°2	Kozeny-Carman
$2,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2$	$3,09 \times 10^{-12} \text{ m}^2$	$0,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2$

Tableau 4.7 – Perméabilité absolue à l'eau mesurée à charge imposée (microbilles de verre)

Ces résultats permettent de valider les deux protocoles de mesure de la perméabilité absolue à l'eau. Le premier protocole va à présent être utilisé afin d'évaluer la perméabilité absolue à l'eau pour un milieu granulaire constitué de microbilles de verre et de particules de cuivre. Le dispositif à charge imposé est utilisé pour l'injection d'une solution de nitrate d'argent dans le milieu, l'impact de la formation du dépôt d'argent, issu de la réaction d'oxydo-réduction (4.16), sur la perméabilité est alors évalué.

### 4.3.2 Milieu granulaire constitué de microbilles de verre et de particules de cuivre

#### Préparation de l'échantillon

Des essais exploratoires sur une cellule entièrement remplie par un mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre ont mis en avant des difficultés lors de l'injection de la solution de nitrate d'argent. En effet, très rapidement de façon similaire aux observations effectuées lors des imprégnations, la réaction se localise à l'entrée de la cellule de perméabilité, obstruant entièrement le media filtrant (cf. figure 4.21).

### 4.3. Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif



Figure 4.21 – Obstruction du media filtrant lors de l'injection de la solution de nitrate d'argent

Pour s'affranchir de ce problème et mesurer l'impact de la réaction chimique sur la perméabilité du milieu granulaire, il a été choisi de décomposer le milieu en trois sous-milieux associés en série (cf. figure 4.22)

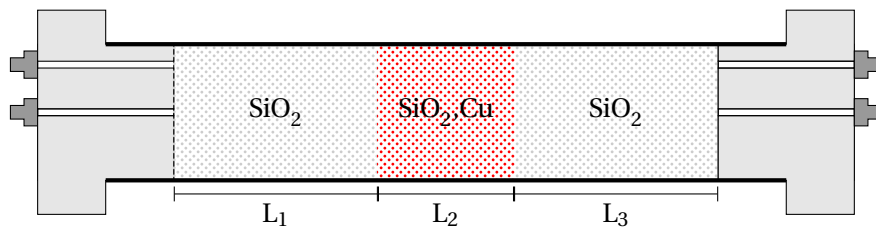


Figure 4.22 – Représentation schématique de la composition du milieu poreux

Dans cette configuration, la résistance hydraulique équivalente du milieu est définie par la relation (4.22).

$$R_{eq} = R_1 + R_2 + R_3 \quad (4.22)$$

où,

$$R_i = \frac{L_i \mu}{k_i A} \quad (4.23)$$

avec  $A$  est la section de l'échantillon. Cette résistance hydraulique est, par ailleurs, définie comme le rapport entre la différence de pression entre les extrémités du milieu et le débit. Il est donc aisé à partir de la loi de Darcy (équation (4.12)), de revenir à la notion de perméabilité. Lors de l'infiltration de la solution de nitrate d'argent, les variations de débit et donc de résistance hydraulique sont entièrement attribuées à la zone n°2 comprenant les particules de cuivre. Les résistances hydrauliques des zones 1 et 3 sont elles supposées constantes et équivalentes à celle, déterminée à partir de l'essai sur le milieu entièrement constitué de microbilles de verre.

#### Détermination de la porosité par pesée et par atténuation gamma

La porosité moyenne déterminée par pesée est ici  $0,34 \pm 0,03$ , cette porosité «macroscopique» n'est pas représentative de la composition multiple de l'échantillon. La cartographie 1D obtenue grâce à la gammamétrie donne plus de détails sur la composition du milieu (cf. figure 4.23)

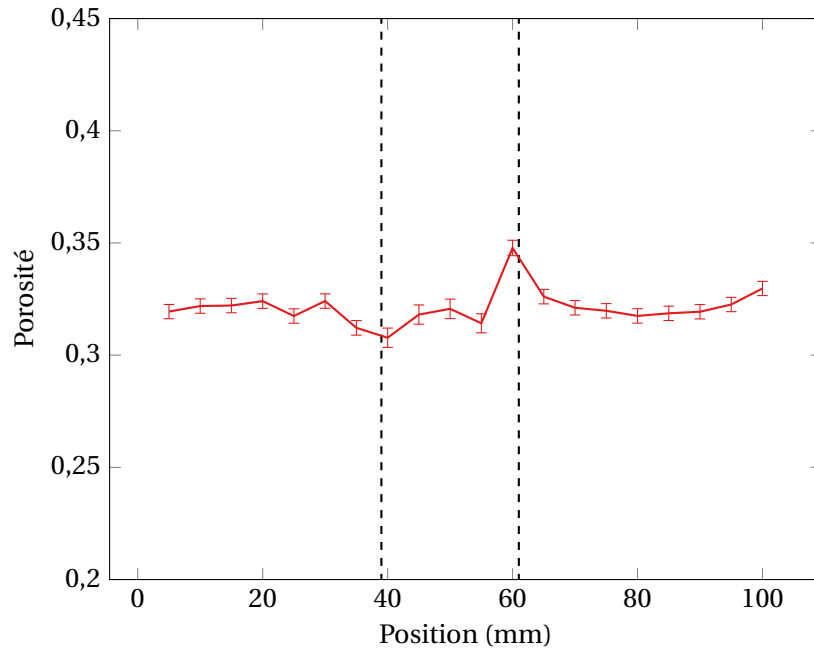


Figure 4.23 – Profil de porosité mesuré par atténuation gamma

Des variations plus importantes sont observées dans la zone n°2 contenant le mélange. Le milieu n'étant pas homogène dans cette zone et les coefficients d'absorption des deux solides étant très différents, un léger défaut de placement peut entraîner une importante variation lors du comptage.

#### Détermination de la perméabilité à l'eau

Pour ce milieu référence, les deux dispositifs précédemment décrits (cf. figure 4.5 et 4.6) ont été testés. La figure 4.24 présente les courbes  $Q = f(\Delta P)$  pour des débits croissants et décroissants.

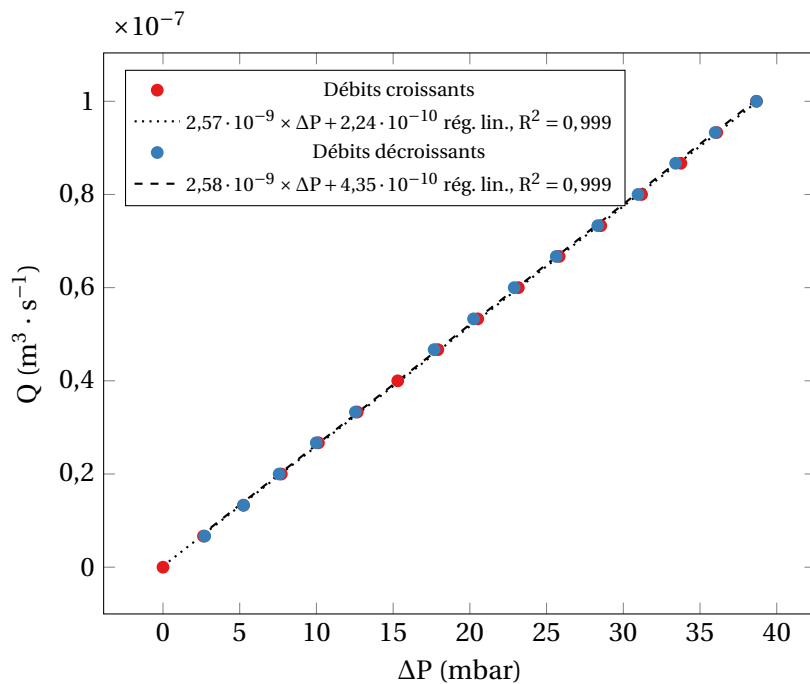


Figure 4.24 – Courbes  $Q = f(\Delta P)$

### 4.3. Évaluation de la perméabilité de milieux granulaires et suivi de l'évolution de la résistance hydraulique pour un écoulement réactif

La valeur de perméabilité obtenue en considérant l'ensemble du milieu est de  $2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ , l'ordre de grandeur est tout à fait cohérent avec celle obtenue pour le précédent milieu, mais il n'est pas représentatif de la composition du milieu. L'objectif à présent est d'évaluer l'impact de la réaction chimique sur cette perméabilité.

#### Évolution de la perméabilité lors de l'injection d'une solution de nitrate d'argent à $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Une solution de nitrate faiblement concentrée (à  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) est injecté grâce au dispositif basé sur les vases de Mariotte, l'utilisation de la pompe n'étant pas envisageable avec cette solution. L'alimentation en nitrate d'argent se fait à partir du second niveau. La figure 4.25 présente la courbe  $m = f(t)$  pour le second niveau, la solution de nitrate d'argent est injecté à partir de  $t = 348 \text{ s}$ .

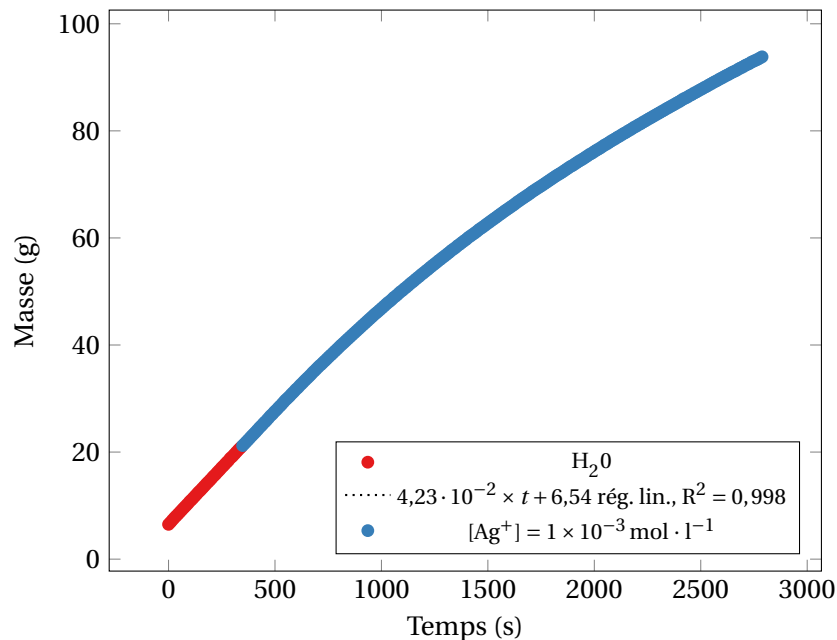


Figure 4.25 – Courbes  $m=f(t)$

La première partie de la courbe qui correspond à l'injection d'eau est comme précédemment linéaire, le coefficient directeur conduit à une perméabilité absolue à l'eau de l'ordre de  $3,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ , ce qui correspond à l'ordre de grandeur déterminé auparavant. La suite de la courbe qui correspond à la phase d'injection de la solution de nitrate d'argent n'est plus linéaire. L'évolution du débit et donc de la perméabilité est, par hypothèse, entièrement attribué à la zone contenant le mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre. La figure présente l'évolution de la résistance hydraulique de cette zone.



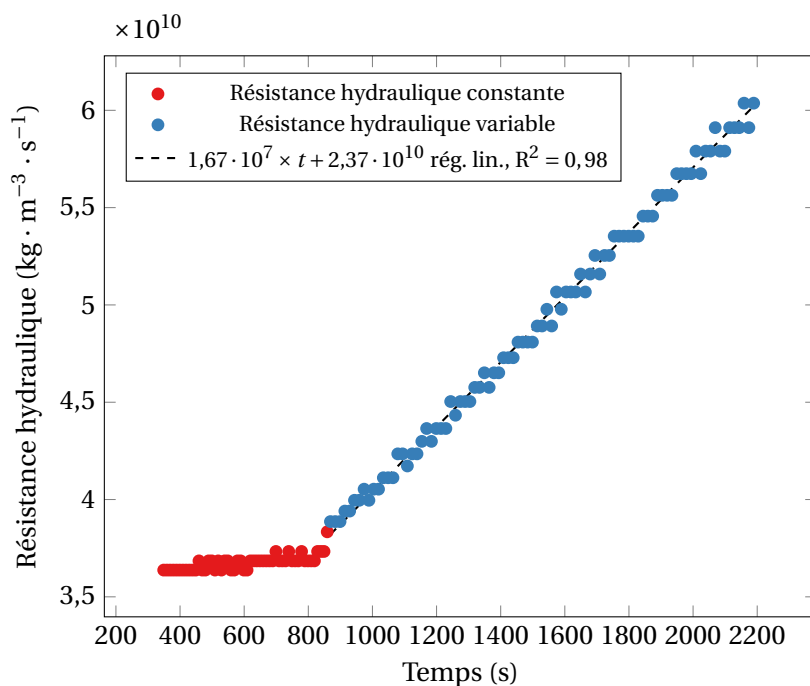


Figure 4.26 – Évolution de la résistance hydraulique de la zone n°2 au cours de l’injection de la solution de nitrate d’argent

La résistance hydraulique semble varier linéairement au cours du temps dans cette configuration. La résistance hydraulique étant inversement proportionnelle à la perméabilité, il est aisé, à ce stade d’estimer l’évolution de la perméabilité au cours de l’expérience. Néanmoins, après observation du milieu en post-injection, il apparaît que la zone impactée par la réaction est très limitée (*cf.* figure 4.27).

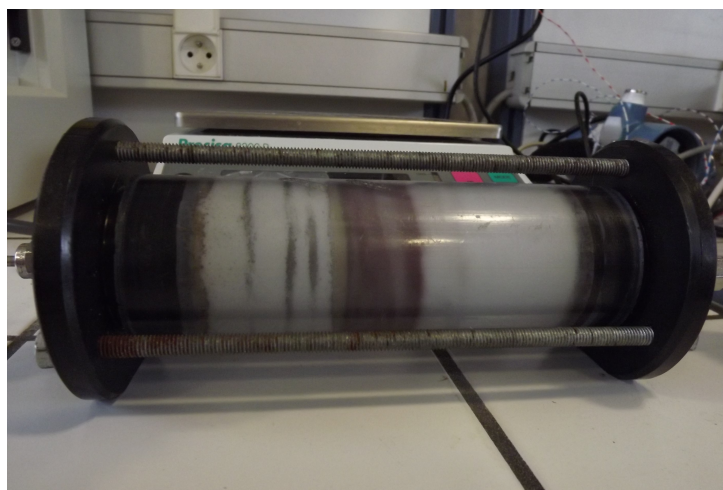


Figure 4.27 – Cellule de perméabilité après l’injection de la solution de nitrate d’argent

Quelques traces de dépôt d’argent sont visibles dans la zone n°1 à gauche de la zone n°2, néanmoins la réaction est visiblement concentrée sur la section droite d’entrée de la seconde zone. Les particules de cuivre en sortie de cette seconde zone n’ont visiblement côtoyé aucun ion argent. Un découpage de l’échantillon montre que les dépôts observés dans la première zone sont uniquement périphériques (*cf.* figure 4.28) et probablement causé soit par un mauvais nettoyage de la cellule entre deux essais ou à la chute de particules lors du remplissage de la cellule, cette zone étant remplie en premier.

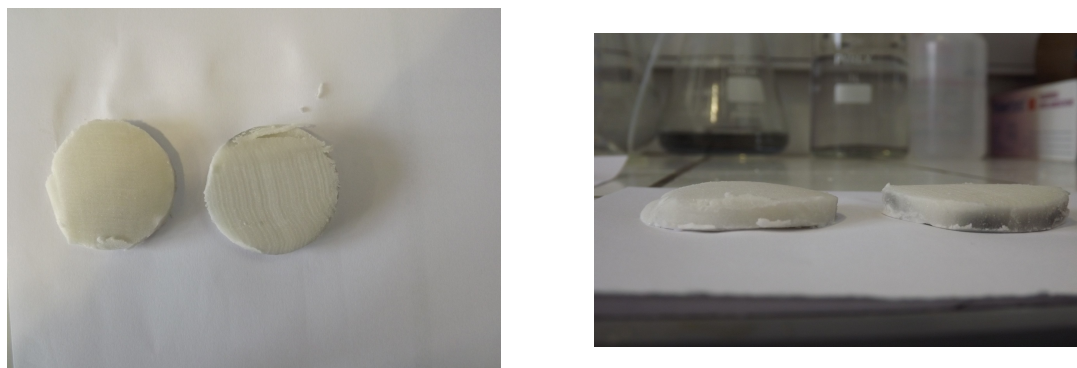


Figure 4.28 – Découpe de la zone n° du milieu granulaire après l'injection de la solution de nitrate d'argent

L'observation de la section droite où le dépôt d'argent est principalement concentré n'a pas pu être réalisé sur cet essai. Cette configuration, où les ions argent sont immédiatement réduits au contact du cuivre, se reproduira vraisemblablement dans le cadre des imprégnations capillaires, ce qui risque de limiter la zone impactée par la réaction chimique.

Cette section a été consacré à la présentation des résultats de mesure de perméabilité de milieux granulaire. Les deux protocoles mis en place permettent une évaluation satisfaisante de la perméabilité absolue à l'eau de ce type de milieu poreux. La section suivante présente les résultats obtenus lors du suivi d'imprégnations capillaire de ces milieux.

#### 4.4 Suivi d'imprégnations capillaires de milieux granulaires

N'ayant pas la possibilité de mettre en place un protocole de séchage du milieu granulaire, il a été nécessaire de s'assurer de la bonne reproductibilité des résultats. Pour cela, le protocole n°1 a été répété 5 fois, pour l'imprégnation d'eau d'un milieu granulaire entièrement constitué de microbilles de verre. Puis une imprégnation de n-hexane a été réalisée sur un milieu semblable. Par la suite, deux milieux granulaires constitués d'un mélange de microbilles de verre et de poudre de cuivre ont été étudiés.

##### 4.4.1 Milieux granulaires constitués de microbilles de verre

###### Reproductibilité des résultats

Pour les 5 essais de reproductibilité, le milieu du premier essai a été constitué progressivement sur la table vibrante alors que les 4 autres sont élaborés sans vibrations. Ce choix a été effectué dans la perspective d'élaborer des milieux avec un mélange des deux poudres. Il a été préalablement constaté que les vibrations nuisaient à l'homogénéité du mélange de par la différence de taille et de densité entre les poudres. Les porosités respectives de chaque milieu déterminées par pesée sont répertoriées dans le tableau suivant :

n° essai	1	2	3	4	5
$\varepsilon$	0,34±0,02	0,37±0,02	0,39±0,02	0,37±0,02	0,38±0,02

Tableau 4.8 – Porosités déterminées par pesée des milieux granulaires (microbilles de verre)

Quelques captures saisies lors d'une imprégnation capillaire sont présentées sur la figure 4.29.

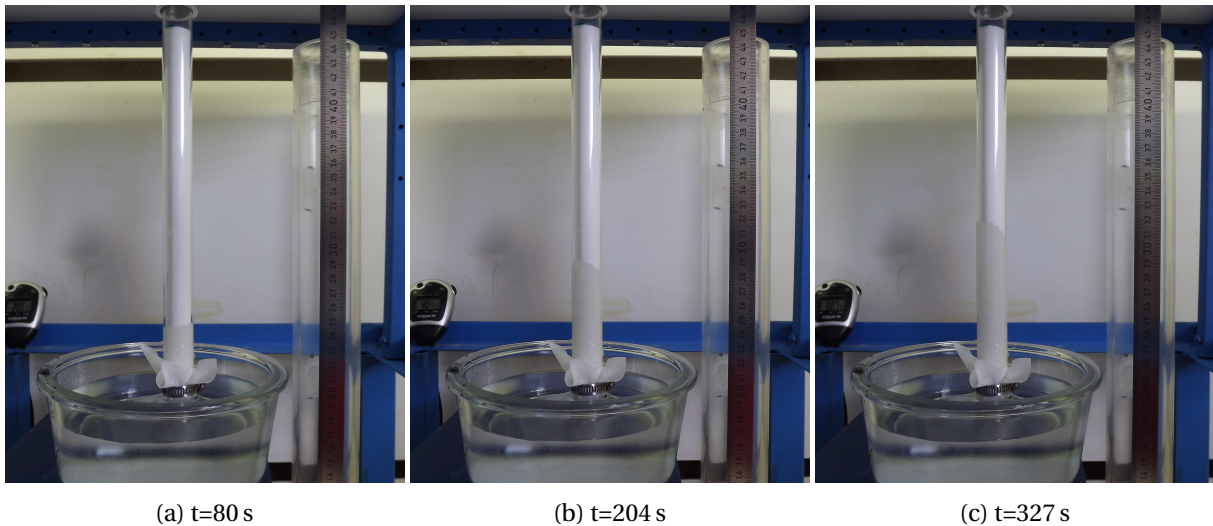


Figure 4.29 – Vues de l'imprégnation capillaire d'eau dans un milieu granulaire constitué de microbilles de verre à différents instants

Des instabilités sont observées au niveau du front, probablement induites par des inhomogénéités locales ou un état de propreté des microbilles de verre disparate. La figure 4.30 présente les courbes d'imprégnations capillaires des cinq milieux par de l'eau, ces courbes sont obtenues à partir de l'équation (4.14).

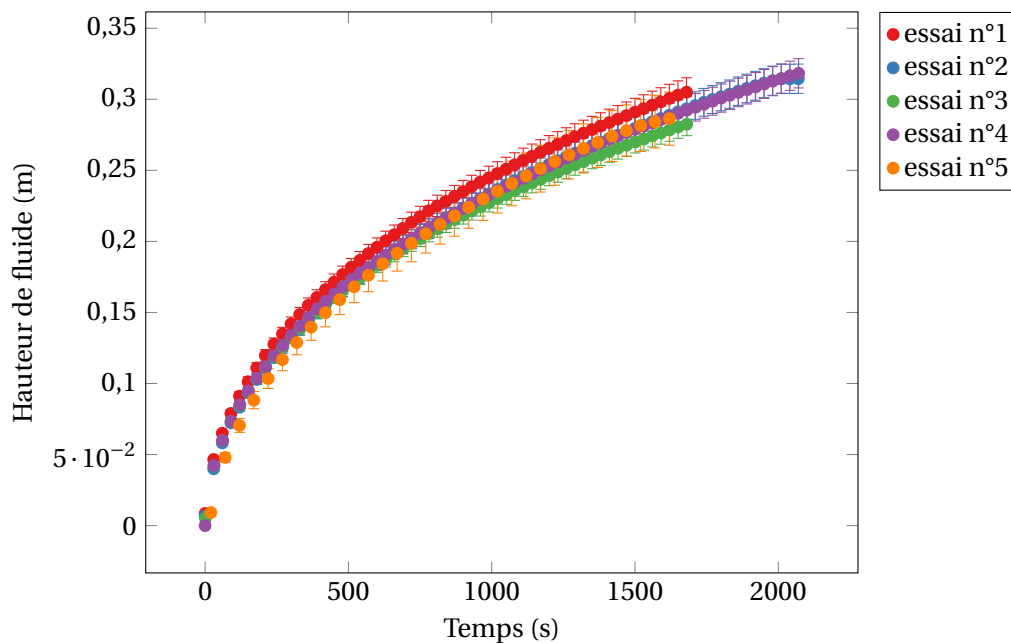


Figure 4.30 – Évolution de la hauteur imprégnée en fonction du temps pour les 5 essais de reproductibilité

Une bonne reproductibilité des résultats est observée, ce qui permet d'envisager de comparer les essais entre eux par la suite.

Afin de déterminer un diamètre effectif, comme décrit dans le protocole, une montée de n-hexane est réalisée sur deux milieux équivalents aux précédents.

**Détermination d'un diamètre effectif : imprégnation capillaire de n-hexane**

Le n-hexane a été choisi pour ses propriétés de mouillage. Les résultats seront donc analysés sous l'hypothèse  $\cos\theta \approx 1$ . Le montage décrit dans la sous-section 4.1.3, est installé sous une sorbonne afin de respecter les précautions nécessaires à la manipulation du n-hexane. Les propriétés de la solution de n-hexane sont décrites dans le tableau 4.9.

$\rho$	$\mu$	$\gamma$
$660 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$0,31 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$18,4 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

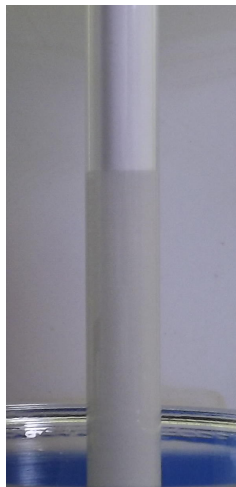
Tableau 4.9 – Propriétés du n-hexane à 20 °C

Les porosités respectives des deux milieux déterminées par pesée sont répertoriées dans le tableau suivant :

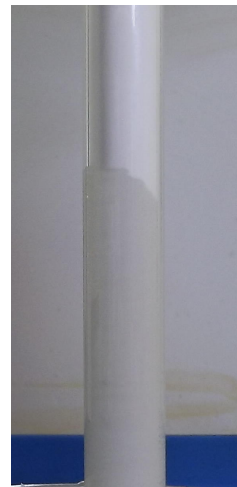
n° essai	1	2
$\epsilon$	$0,39 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$

Tableau 4.10 – Porosité des milieux granulaires constitués de microbilles de verre pour une imprégnation de n-hexane

La figure 4.31 permet de visualiser la différence d'allure entre le front d'eau et celui de n-hexane.



(a) Imprégnation de n-hexane



(b) Imprégnation d'eau

Figure 4.31 – Vues de l'imprégnation capillaire de n-hexane (a) et d'eau (b)

Le front est beaucoup plus stable et homogène qu'avec l'eau. Néanmoins, assez rapidement approximativement à un tiers du milieu, soit après environ 250 s, un gradient de saturation est visible à l'œil nu au sein du milieu. La courbe  $h^2 = f(t)$  dévie alors assez fortement de la droite attendue. Cette déviation est observé sur les deux essais et est attribuée à des phénomènes d'évaporation du n-hexane, qui est très volatile. Seules les données du début de l'imprégnation, sur environ 8 cm sont analysées pour déterminer un rayon effectif pour les deux essais. La figure 4.32 présente les courbes  $h^2 = f(t)$  ainsi que les droites de régression associées.

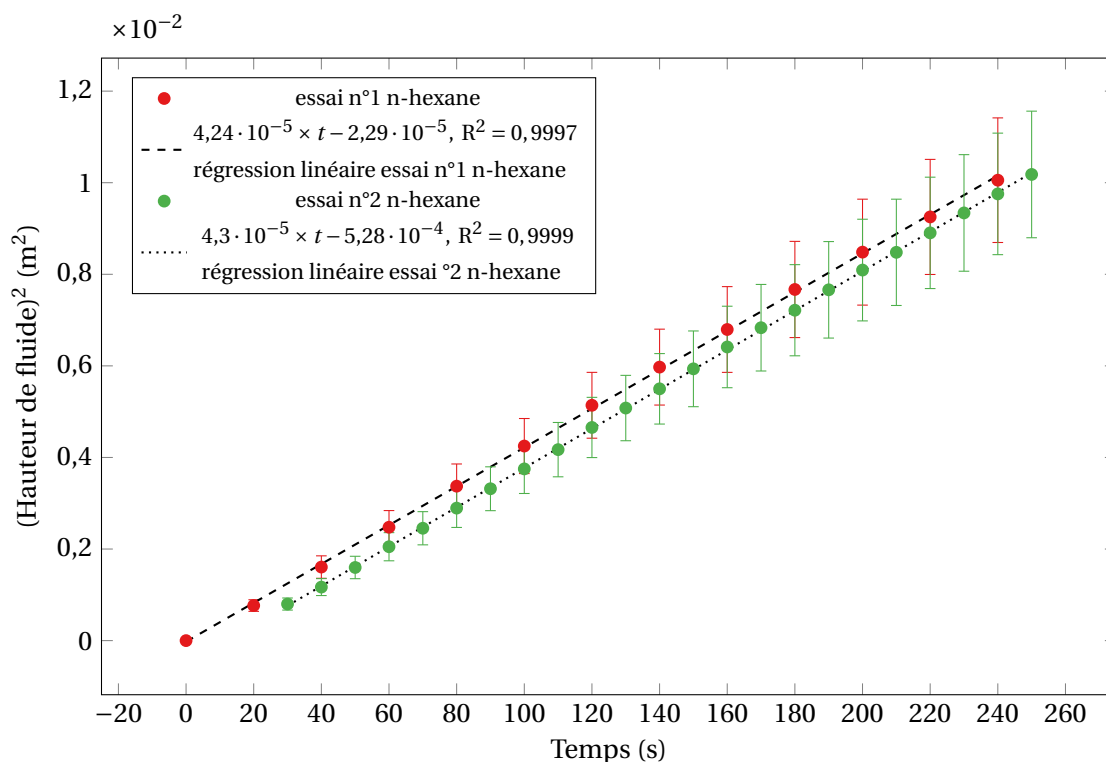


Figure 4.32 – Évolution du carré de la hauteur du front de n-hexane en fonction du temps

Ces deux courbes conduisent via la loi de Washburn (équation (4.15)) aux diamètres effectifs suivants :

n° essai	1	2
$d_{\text{eff}}$	$2,86 \times 10^{-6} \text{ m}$	$2,90 \times 10^{-6} \text{ m}$

Tableau 4.11 – Diamètres effectifs calculés via la loi de Washburn étendue aux milieux poreux via l'imprégnation de n-hexane

L'écart entre les deux valeurs obtenues est inférieur à 2%. Le diamètre effectif déterminé grâce à l'imprégnation de n-hexane se révèle être environ un ordre de grandeur inférieur à la taille des particules de verre constituant le milieu granulaire. Ce diamètre effectif est caractéristique de l'imprégnation capillaire du milieu granulaire constitué de microbilles de verre. La théorie de White [133] (équation (4.17)) conduit à une valeur de diamètre effectif de  $2,49 \times 10^{-6} \text{ m}$ . Il y a environ 15% d'écart entre la valeur calculée avec la formule de White et la valeur déterminée expérimentalement, il faut noter que la valeur calculée à partir de la formule de White utilise une seule taille de particule donnée par le  $d_{50}$  donné dans le tableau 4.4. La valeur expérimentale n'a pu être comparée à l'approche de Dullien car la détermination des diamètres caractéristiques  $d_1$  et  $d_2$  n'a pas pu être réalisée. Le milieu n'étant pas consolidé, la porosimétrie mercure, qui est souvent employée pour évaluer le diamètre  $d_1$  de ces milieux, n'a pas pu être réalisée. Ce diamètre effectif peut dorénavant être utilisé pour estimer l'angle de contact d'avancée moyen de l'eau lors de l'imprégnation d'un milieu granulaire constitué de microbilles de verre.

#### Détermination de l'angle de contact d'avancée de l'eau

En comparant les courbes  $h^2 = f(t)$  d'un essai d'imprégnation de n-hexane et celle d'une essai d'imprégnation d'eau (cf. figure 4.33), il est aisé à partir des propriétés des fluides utilisés de remonter à l'angle d'avancée de l'eau. Le diamètre effectif déterminé via le coefficient directeur de la droite  $h^2 = f(t)$  de l'imprégnation de n-hexane est considéré comme identique à celui du milieu imprégné

par l'eau.

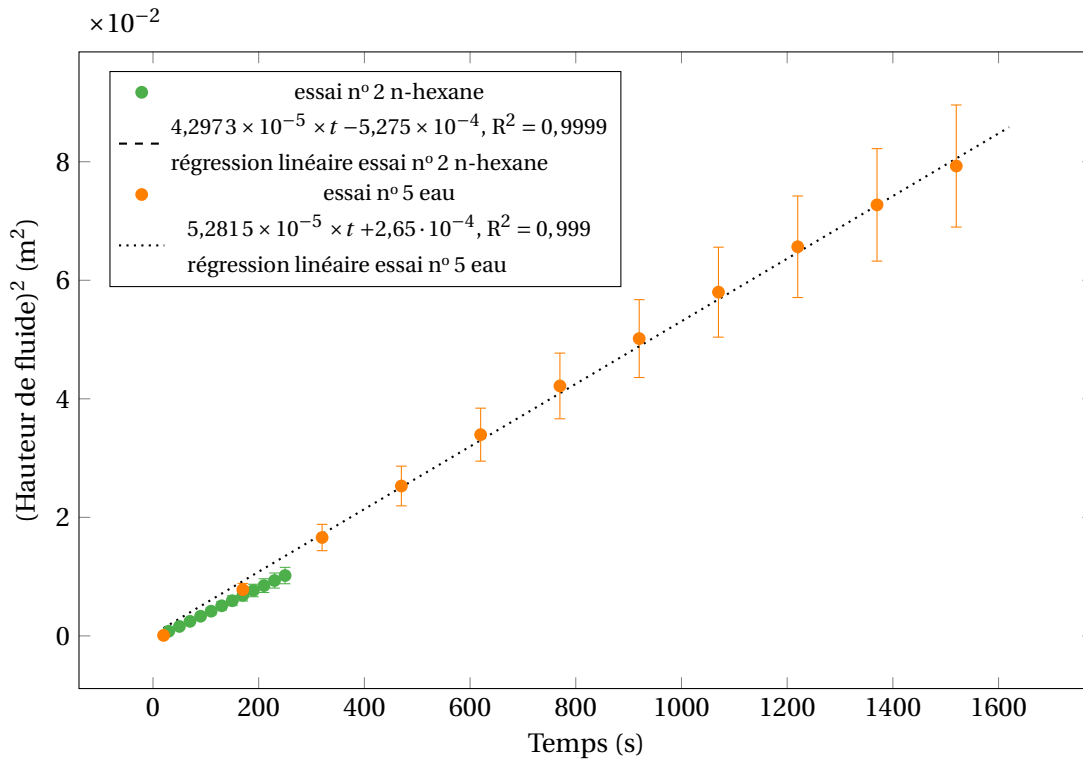


Figure 4.33 – Évolution du carré de la hauteur du front de fluide en fonction du temps pour l'imprégnation de n-hexane et d'eau

L'analyse de ces deux régressions linéaires dont les coefficients directeurs sont respectivement pour l'imprégnation de n-hexane  $\frac{\gamma_{n\text{-hexane}} d_{\text{eff}}}{4\mu_{n\text{-hexane}}}$  et pour l'imprégnation de l'eau  $\frac{\gamma_{\text{eau}} d_{\text{eff}} \cos \theta_a}{4\mu_{\text{eau}}}$ . Le tableau 4.12 résume donc les grandeurs calculées à partir de ces deux essais.

	Coefficient directeur de la régression linéaire	Valeur calculée
essai n°2 n-hexane	$4,3 \times 10^{-5}$	$d_{\text{eff}} = 2,90 \times 10^{-6} \text{ m}$
essai n°5 eau	$5,28 \times 10^{-5}$	$\cos \theta_a \approx 0,99$

Tableau 4.12 – Détermination de l'angle de contact d'avancée de l'eau

La détermination de l'angle de contact d'avancée de l'eau dans un tel milieu est très sensible à la valeur du diamètre effectif, ce qui explique que l'on calcule un  $\cos \theta_a$  très proche de 1. Ces deux essais sont comparés car ils ont été réalisés dans des conditions opératoires identiques. Il existe une certaine incertitude portant sur la reproductibilité du diamètre effectif. S'il on considère 2% d'incertitude sur le diamètre effectif. L'angle de contact d'avancée de l'eau dans un tel milieu peut être estimé inférieur à 15°, ce qui dans le cas extrême  $\theta_a = 15^\circ$  n'impacte que faiblement la cinétique d'imprégnation.

Dans cette section les résultats obtenus via le protocole de suivi d'imprégnation ont été présentés pour un milieu entièrement constitué de microbilles de verre. En l'absence de procédure expérimentale de séchage des milieux granulaire, des essais de reproductibilité d'imprégnation d'eau ont été menés. Une bonne reproductibilité ayant été démontrée, des essais de caractérisation grâce au n-hexane ont été réalisés. La sous-section suivante reprend cette démarche pour un milieu granulaire constitué d'un mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre.

#### 4.4.2 Milieux granulaires constitués de microbilles de verre et de particules de cuivre

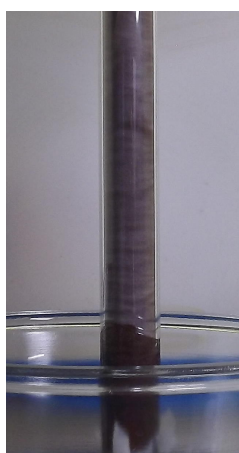
Dans cette sous-section quatre milieux constitués d'un mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre (à 2% en volume) ont été étudiés. Quatre imprégnations différentes ont été réalisées : une de n-hexane, une d'eau, deux de solution de nitrate d'argent à deux concentrations différentes. Ces quatre milieux ont été constitués sans compaction car, d'une part, des difficultés ont été rencontrées pour contrôler l'homogénéité du mélange et d'autre part les particules de cuivre étant plus denses et plus petites, elles ont tendance à fortement modifier l'empilement sous l'effet des vibrations. Les porosités moyennes évaluées par pesée des quatre milieux sont présentées dans le tableau 4.13.

	Milieu n°1	Milieu n°2	Milieu n°3	Milieu n°4
fluide	n-hexane	eau	solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	solution de nitrate d'argent à $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$\varepsilon$	$0,40 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$

Tableau 4.13 – Porosités des milieux constitués de microbilles de verre et de particules de cuivre ( $f_{Cu} = 0,02$ )

#### Détermination du diamètre effectif et de l'angle d'avancée de l'eau

Comme précédemment le diamètre effectif et l'angle d'avancée de l'eau sont respectivement déterminés à partir des imprégnations de n-hexane et d'eau. Une nouvelle fois, une forte évaporation du n-hexane est constatée, le diamètre effectif est donc calculé à partir de l'imprégnation d'une portion du milieu. Quelques photographies des deux imprégnations sont exposées sur la figure 4.34.



(a) Imprégnation de n-hexane



(b) Imprégnation d'eau

Figure 4.34 – Vues d'imprégnation capillaire de n-hexane (a) et d'eau (b) dans un milieu granulaire constitué d'un mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre

De manière plus significative que sur les précédents essais, l'imprégnation d'eau est très hétérogène (cf. figure 4.34) contrairement à celle de n-hexane. Il est important de noter ici que l'angle de contact entre l'eau et le cuivre est connu pour être plus important que l'angle de contact entre l'eau et le verre. Il dépend notamment de la nature du cuivre servant de substrat, ce qui explique la grande disparité des valeurs (entre  $40^\circ$  et  $90^\circ$ ) que l'on peut trouver dans la littérature [59, 94, 115]. La figure 4.34 illustre également les difficultés précédemment évoquées pour la préparation des milieux. Les milieux obtenus sont stratifiés, le mélange des deux poudres n'est pas homogène. Ce point n'a guère pu être amélioré au cours de ce projet. L'analyse comparée de ces deux imprégnations permet néanmoins d'évaluer l'angle d'avancée moyen de l'eau dans le mélange de particules. La figure 4.35 présente les

#### 4.4. Suivi d'imprégnations capillaires de milieux granulaires

deux courbes  $h^2 = f(t)$  ainsi que les régressions linéaires associées. Les valeurs déterminées pour  $d_{eff}$  et  $\cos\theta_a$  sont répertoriées dans le tableau 4.14.

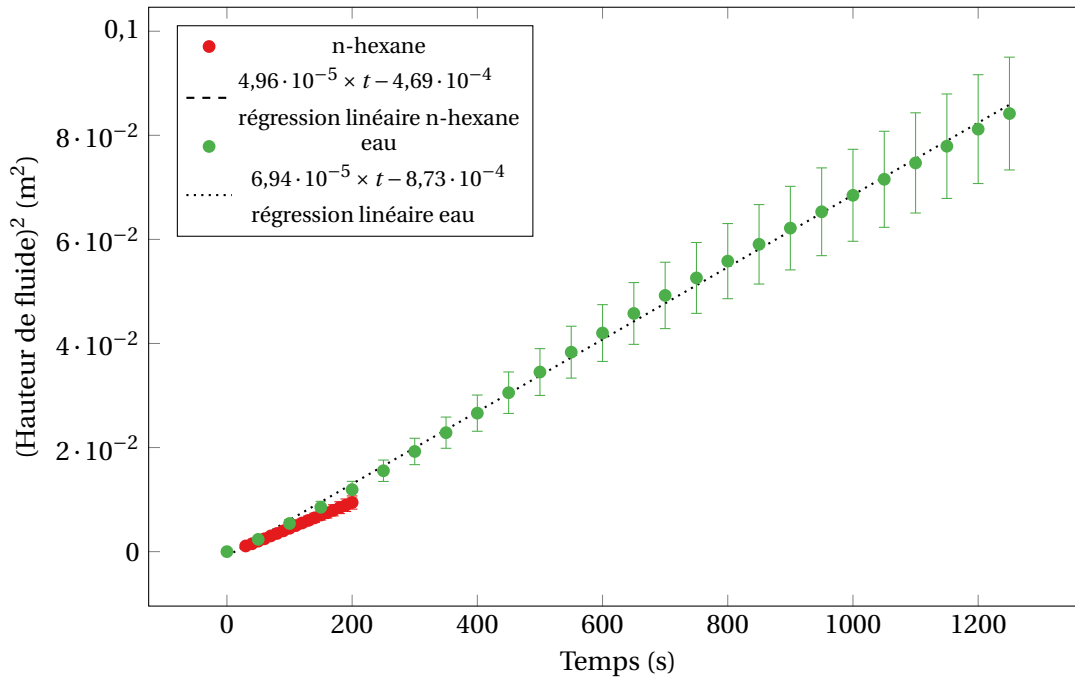


Figure 4.35 – Évolution du carré de la hauteur du front de fluide en fonction du temps pour l'imprégnation de n-hexane et d'eau,  $f_{Cu} = 0,02$

	Coefficient directeur de la régression linéaire $m^2 \cdot s^{-1}$	Valeur calculée
essai °1 n-hexane	$4,95 \times 10^{-5}$	$d_{eff} = 3,34 \times 10^{-6} m$
essai °5 eau	$6,94 \times 10^{-5}$	$\cos\theta_a \approx 1,13$

Tableau 4.14 – Détermination de l'angle de contact d'avancée de l'eau ( $f_{Cu} = 0,02$ )

Le diamètre effectif déterminé est légèrement plus important que celui précédemment évalué sur le milieu uniquement constitué de microbilles de verre. Le cosinus de l'angle d'avancée déterminé est, ici, supérieur à 1, ce qui n'est pas physique. La reproductibilité des milieux est beaucoup plus délicate dans le cadre d'un mélange de poudres puisque, comme illustré sur la figure 4.34, des stratifications sont visibles. De plus, les angles de contact sur les deux poudres étant très différents, l'hétérogénéité du milieu peut conduire à certaines déviations de la cinétique d'imprégnation. Pour évaluer précisément l'impact des particules de cuivre sur l'angle d'avancée, il faudrait être en mesure de procéder à l'imprégnation du n-hexane et de l'eau sur le même empilement. A priori, on s'attendrait à ce que l'angle de contact d'avancée de l'eau soit dans ce cas supérieur à celui évalué sur les empilements de microbilles de verre.

#### Imprégnation réactive du milieu granulaire

Deux concentrations de nitrate d'argent ont été utilisées pour ces essais, comme précisé dans le tableau 4.13, le milieu n°3 est imprégné par une solution à  $0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$  et le milieu n°4 est imprégné par une solution à  $1,0 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ . La figure 4.36 montre les courbes de hauteur calculée à partir de la masse pour les imprégnations des milieux n°2,3 et 4.



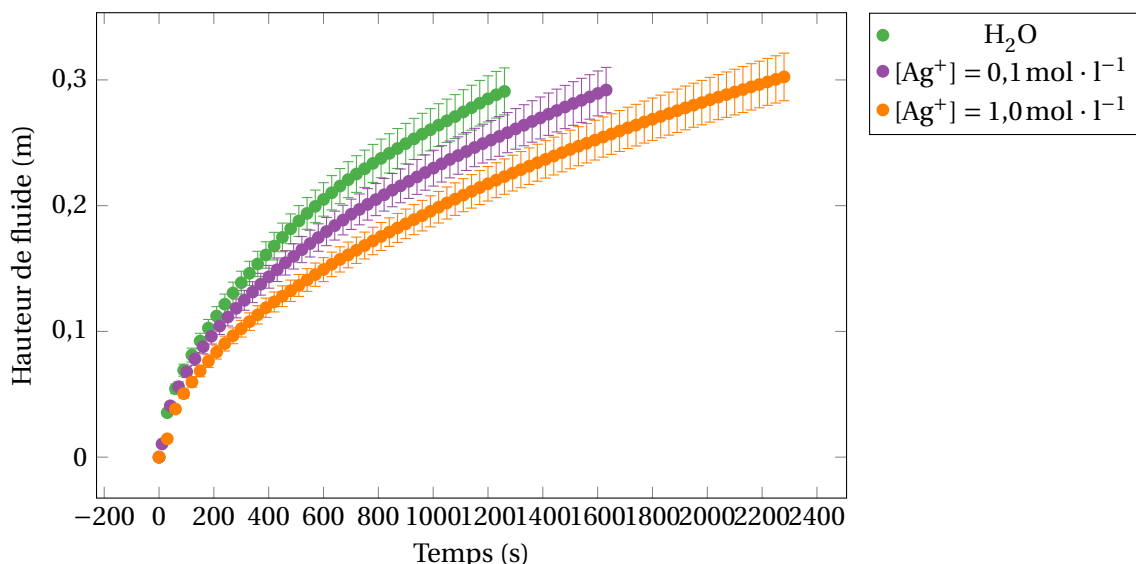


Figure 4.36 – Évolution de la hauteur en fonction du temps

Lors de ces imprégnations le front de fluide est plus stable et homogène que lors de l'imprégnation d'eau. La figure 4.36 illustre très nettement que la réaction chimique entre le cuivre et les ions argent a un impact non négligeable sur la cinétique d'imprégnation capillaire du milieu granulaire. Plus la concentration de la solution de nitrate d'argent est élevée, plus l'imprégnation se fait lentement. Visuellement cette réaction est localisée à l'entrée du milieu. Le dépôt d'argent est même visible en dehors du filtre tenu par le collier de serrage lorsque [Ag<sup>+</sup>] = 1,0 mol · l<sup>-1</sup> (cf. figure 4.38). Les courbes  $h^2 = f(t)$ , des imprégnations des milieux n°2,3 et 4 sont présentées sur la figure 4.37, ces courbes vont permettre d'évaluer l'impact de la réaction chimique sur le diamètre effectif.

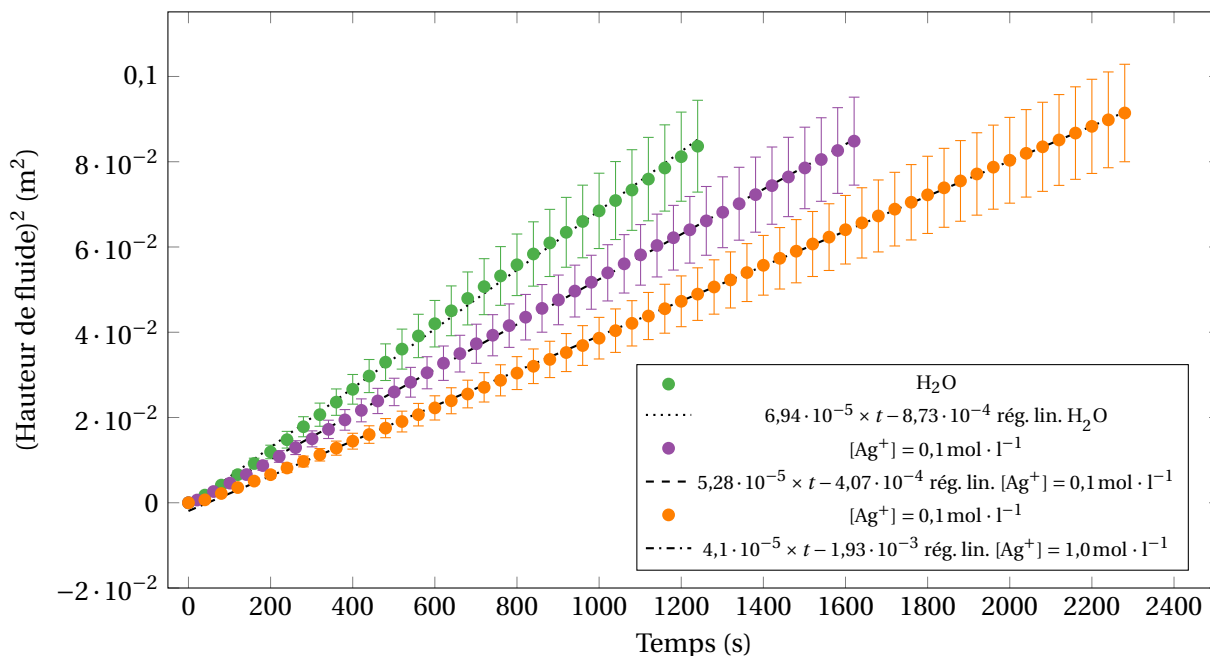


Figure 4.37 – Évolution du carré de la hauteur du front de fluide en fonction du temps pour l'imprégnation d'eau et solution de nitrate d'argent à différentes concentrations ( $f_{Cu} = 0,02$ )

Étonnamment, les courbes  $h^2 = f(t)$  des imprégnations réactives présentent également un caractère linéaire, avec un coefficient directeur, certes, moins élevé que la courbe de référence obtenue avec

#### 4.4. Suivi d'imprégnations capillaires de milieux granulaires

l'eau. N'ayant pas la possibilité de vérifier l'ensemble des propriétés physiques des solutions de nitrate d'argent utilisées, ces dernières sont considérées, à défaut, comme proche de celles de l'eau. Ceci revient à dire que lors des deux imprégnations réactives, seul le diamètre effectif est modifié. Néanmoins, les courbes  $h^2 = f(t)$  de la figure 4.37 permettent de l'identifier comme une constante. Les diamètres effectifs calculés à partir des différentes régressions linéaires sont répertoriés dans le tableau 4.15.

	Coefficient directeur de la régression linéaire	Diamètre effectif calculé
Milieu n°2 H2O	$4,95 \times 10^{-5}$	$3,80 \times 10^{-6}$ m
Milieu n°3 [Ag+]=0,1 mol · l <sup>-1</sup>	$5,28 \times 10^{-5}$	$2,89 \times 10^{-6}$ m
Milieu n°4 [Ag+]=1,0 mol · l <sup>-1</sup>	$2,25 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-6}$ m

Tableau 4.15 – Détermination des diamètres effectifs,  $f_{Cu} = 0,02$

Pour autant, les observations permettent de localiser la réaction à l'entrée du milieu granulaire (cf. figure 4.38), il semble raisonnable de supposer que la réaction affecte alors majoritairement les effets visqueux sur une portion réduite du milieu et que les effets capillaires eux restent constants en cours d'imprégnation.



Figure 4.38 – Vue du dépôt d'argent formé au sein du milieu n°4 en fin d'imprégnation

Le modèle précédemment utilisé, d'un diamètre équivalent dans l'ensemble du milieu n'est pas représentatif des phénomènes observés, ici, en cours d'imprégnation. En effet, la zone impactée par la réaction n'est qu'une faible portion du milieu imprégné. Il ne semble pas approprié de décrire le milieu par un unique diamètre effectif. Une décomposition du milieu en deux milieux distincts et une analyse en série permettrait d'introduire une perte de charge significative et représentative de la réaction chimique en entrée du milieu (cf. figure 4.39). Les effets capillaires sont supposés inchangés par la réaction chimique  $t_{cap} \ll t_{reac}$ , cette dernière se déclenche une fois le front de liquide passé.

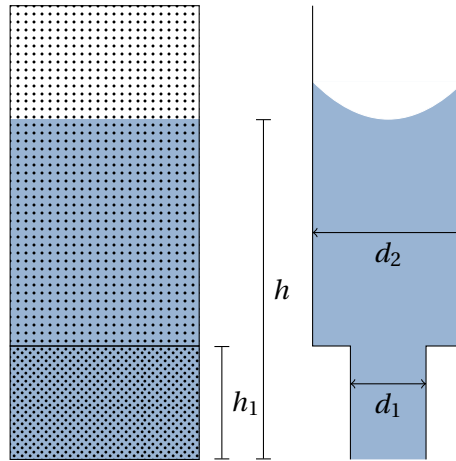


Figure 4.39 – Représentation schématique de deux milieux poreux en série

Le bilan de quantité de mouvement, dans une telle configuration, est donné par l'équation (4.24).

$$\frac{4\gamma \cos\theta}{d_2} = 32\mu d_2^2 \left[ \frac{h_1}{d_1^4} + \frac{h-h_1}{d_2^4} \right] \frac{dh}{dt} \quad (4.24)$$

L'évolution de  $h_1$  au cours du temps comme celle de  $d_1$  dépendent de la cinétique de la réaction chimique étudiée. Cette représentation nécessite des moyens d'analyse et de caractérisation (longueur, cinétique de croissance du dépôt d'argent) des deux milieux supplémentaires qui n'ont pu être mis en œuvre, à ce stade. Le système réactif choisi dans ce projet n'a pas permis de générer les jeux de données espérés pour la confrontation aux modèles numériques. Cette procédure mériterait d'être reprise et approfondie avec un système réactif différent, plus proche du système réel étudié. Il faudrait notamment que la concentration en réactif ne varie pas dans la phase liquide, afin d'éviter la localisation de la réaction dans la zone saturée proche du bain.

Ce chapitre détaille le programme expérimental mis en place afin d'étudier l'imprégnation capillaire réactive (à température ambiante) d'un milieu granulaire. Les matériaux modèles choisis ont d'abord été caractérisés, avant d'être utilisés pour élaborer des milieux poreux granulaires. Puis, des mesures de perméabilité à l'eau ont été effectuées, un bon accord avec la relation de Kozeny-Carman a été constaté. Enfin, l'analyse d'imprégnations capillaires non réactives et réactives a été engagée. Il a été observé, que la cinétique chimique a, sous certaines conditions, un impact direct sur la cinétique d'imprégnation. Néanmoins, la réaction étant très localisée, ici, il est difficile de ce raccrocher du procédé réel. Comme précisé auparavant, il faudrait reprendre ces protocoles avec un autre système modèle, en évitant, par exemple, que la concentration de réactifs varie dans la phase liquide afin de générer des jeux de données qui pourront être utilisés afin de comparer les prédictions des modèles aux résultats expérimentaux.

## Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse consistait à contribuer à la modélisation d'un procédé innovant (Slurry Cast (R)MI) de fabrication de matériaux composites à matrice céramique. Ces matériaux sont notamment développés au sein du groupe SAFRAN afin de remplacer certaines pièces métalliques au cœur des futures générations de turboréacteurs et de remplir ainsi les objectifs fixés par l'ACARE (Conseil européen sur l'aéronautique) d'ici 2020, à savoir une importante réduction des émissions de gaz polluants ( $\text{CO}_2, \text{NO}_x$ ) et une diminution de 50% du bruit.

La phase de densification du procédé de fabrication « Slurry Cast (R)MI » envisagé par SAFRAN se décompose en trois étapes. Dans un premier temps, un mélange de poudre inerte et réactive (C et SiC) est introduit sous pression au sein de la préforme tissée. Il s'agit de l'étape de Slurry Cast APS. La préforme est ensuite séchée. A ce stade, la porosité inter-torons a ainsi été réduite. La dernière étape est l'imprégnation capillaire du silicium liquide ou d'un de ses alliages. Le silicium liquide peut, lors de cette étape, réagir chimiquement avec les particules préalablement introduites. L'imprégnation réactive peut engendrer des phénomènes de « chocking off », perturbant l'écoulement du silicium et générant des porosités résiduelles. Pour obtenir une densification optimale, ces phénomènes doivent être très limités. L'enjeu est alors de maîtriser l'écoulement réactif du silicium au sein de la préforme. L'intérêt de la voie réactive RMI est l'augmentation de la proportion de céramique dans le matériau final par rapport à un matériau fabriqué via la voie non réactive MI. Sa mise en œuvre et sa maîtrise sont néanmoins plus complexes. Ce procédé permet d'accroître la conductivité thermique des matériaux composites à matrice céramique fabriqués, ce qui est une des conditions nécessaires à leur utilisation dans les parties internes des turboréacteurs. Afin d'intégrer les zones chaudes des turboréacteurs avec de bonnes propriétés mécaniques, le matériau final devra, en premier lieu, présenter un taux de porosité résiduelle très faible. Il ne devra pas contenir de carbone résiduel et seule une quantité limitée de silicium sera tolérée.

La maîtrise de ce procédé passe nécessairement par une importante phase de compréhension, d'analyse et de modélisation des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Cette analyse approfondie peut à la fois s'appuyer sur des programmes expérimentaux et sur des outils numériques de modélisation. La mise en place de ces outils est une étape importante pour l'optimisation d'un procédé. Par exemple, pour l'étape d'imprégnation, elle permet de définir différentes stratégies d'imprégnation en fonction de la forme de la pièce fabriquée. C'est dans ce cadre de mise en place d'outils numériques pour la modélisation de l'imprégnation capillaire du silicium liquide que s'inscrivent les travaux présentés.

Une revue détaillée des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de l'imprégnation réactive ou non d'une préforme tissée par du silicium liquide a d'abord été menée. Il en ressort que le caractère multi-échelle du matériau étudié a conduit ces travaux vers l'étude des écoulements capillaires à différentes échelles.

La première phase a été consacrée à la modélisation d'imprégnations capillaires de silicium liquide à

l'échelle de la pièce. Pour cela, un modèle inspiré des travaux d'Einset a été considéré. L'écoulement du silicium est modélisé par une équation de Richards modifiée afin de tenir compte de la réaction chimique entre le carbone et le silicium liquide. Les hypothèses qu'Einset assume pour écrire ce modèle ont été présentées et discutées. Un outil numérique développé chez SAFRAN a été validé et exploité pour différents matériaux et configurations. La discussion sur la représentativité du modèle réactionnel proposé par Einset a conduit à une réécriture du terme réactionnel pour nos applications. Il a été choisi d'imposer, ici, un contrôle cinétique de la réaction. Néanmoins, les modèles écrits à l'heure actuelle n'ont pas pu être confrontés à des données expérimentales de suivi d'imprégnations réactives. Certaines lacunes dans la description et la prise en compte des phénomènes aux échelles inférieures ont été identifiées notamment sur la prise en compte de l'évolution de la perméabilité lorsque l'écoulement est réactif. C'est pourquoi, la suite des travaux a été décomposée en deux volets : la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore et la mise en place d'un projet expérimental de suivi d'imprégnation capillaire réactive d'un milieu granulaire à température ambiante.

La seconde phase de ce travail a donc été dédiée à la simulation d'écoulements capillaires à l'échelle du pore (échelle micrométrique) avec le code de calcul Thétis (développé à l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie à Bordeaux). De précédents travaux ont validé et exploité la méthode numérique de gestion de la ligne triple implémentée dans Thétis pour des simulations d'étalement de goutte sur une surface plane ainsi que sur une surface inclinée [9, 56]. La capacité de ce code de calcul à simuler des montées capillaires dans des espaces confinés a été évaluée. Pour cela, une analyse approfondie de la simulation de l'ascension capillaire entre deux plaques planes a été menée. Quelques carences numériques comme le champ de vitesse au niveau du point triple et le comportement en maillage ont été rencontrées. Par ailleurs, certaines limites du domaine d'application de la méthode numérique ont également été identifiées et détaillées, en particulier pour la gestion des angles de contact statiques importants et la représentativité de la dynamique reproduite par Thétis au niveau de l'angle de contact. Néanmoins, pour un fluide considéré comme parfaitement mouillant, Thétis reproduit de manière satisfaisante la cinétique d'ascension capillaire en régime visqueux. De plus, les profils de pression le long de l'axe du canal sont à la fois qualitativement et quantitativement satisfaisants. A partir de cette conclusion, l'étude a été étendue à la simulation d'ascensions capillaires dans un canal sinusoïdal plus représentatif d'un milieu poreux. Une modification du calcul du terme de Brackbill a été nécessaire pour traiter cette géométrie. L'analyse des cinétiques d'ascension capillaire permet d'évaluer une dimension caractéristique, qu'il est possible de comparer aux modèles structuraux. Au delà de l'évaluation de l'aptitude du code de calcul Thétis à simuler ce type d'écoulement, c'est une méthodologie d'analyse de la méthode numérique qui a été mise en place.

Enfin, à cette échelle, quelques cas géométriquement simples où l'écoulement capillaire est couplé à une modification structurale (potentiellement illustrative d'une réaction chimique) ont été examinés. Dans ces configurations, la dimension caractéristique de l'ascension capillaire devient une fonction du temps. Thétis a montré une bonne prise en compte de la modification de la structure du pore en cours d'ascension capillaire via une méthode de pénalisation. Ces variations simples de géométrie ne sont pas représentatives du mécanisme complexe de la réaction entre le silicium liquide et le carbone. La grande complexité de cette réaction n'a pas permis, à ce jour, de s'accorder sur l'écriture d'un mécanisme représentatif modèle.

Finalement, la dernière phase de ce projet a été consacrée à la mise en place d'un projet expérimental portant sur le suivi d'imprégnations capillaires réactives de milieux granulaires. Afin de s'affranchir des lourdes contraintes (notamment thermiques) liées aux matériaux réels, il a été choisi de travailler à température ambiante avec des matériaux et fluides modèles. Les matériaux ont, dans un premier temps, été caractérisés (masse volumique, distributions granulométriques). Dans un second temps, des mesures de perméabilité à l'eau ont été effectuées avec un bon accord avec la relation de Kozeny-Carman. Puis le protocole de suivi d'imprégnation capillaire a été mis en place avec un milieu granulaire constitué d'un mélange de microbilles de verre et de particules de cuivre. Après s'être assuré d'une bonne reproductibilité des imprégnations non réactives, l'analyse d'imprégnations capillaires

#### 4.4. Suivi d'imprégnations capillaires de milieux granulaires

---

réactives a été engagée. L'impact de la réaction chimique sur la cinétique a été évalué. Néanmoins, le système choisi n'a pas pu conduire à un jeu de données comparables à des résultats de simulations numériques. Ces protocoles mériteraient d'être repris avec d'autres matériaux modèles, en évitant, par exemple, que la concentration de réactifs varie dans la phase liquide.

Ces travaux apportent déjà quelques réponses aux questions industriellement soulevées, ils posent surtout le cadre (les hypothèses, les limites) des modèles envisagés pour modéliser et optimiser le procédé de densification par voie liquide Reactive Melt Infiltration. Les perspectives envisageables restent nombreuses. D'un point de vue industriel, des travaux sont en cours afin d'améliorer la description, d'une part de la réactivité entre le silicium liquide et la poudre de carbone et d'autre part du couplage entre imprégnation et réaction chimique. Les pièces visées sont parfois de géométrie très complexe, différentes stratégies d'imprégnation peuvent alors être envisagées. Les futurs modèles pourront également tenir compte du renfort afin d'affiner leur représentativité, la pièce sera alors perçue comme un milieu poreux hétérogène. D'un point de vue de la recherche amont, la simulation d'un cas en apparence simple de l'ascension capillaire d'un fluide entre deux plaques planes s'est révélée être un défi numérique. Actuellement il n'existe pas de méthode universelle, le développement de nombreuses méthodes pour la gestion du mouvement de la ligne triple est en cours (à l'I2M et dans d'autres laboratoires) et les discussions sur la représentativité de chacune sont vives. Enfin, un autre axe de recherche amont possible à la suite de ces travaux porte sur le changement d'échelle. En effet, lorsque la description d'un écoulement capillaire réactif à l'échelle du pore sera satisfaisante, il sera nécessaire d'envisager un changement d'échelle via la méthode de prise de moyenne afin de remonter à des propriétés à l'échelle du VER intégrables dans les outils numériques modélisant le procédé à l'échelle macroscopique. La simulation numérique de l'ensemble de ce procédé permettra alors d'apporter des réponses aux problèmes industriellement posés moyennant la mise en place de modèles multi-échelles représentatifs et d'importants moyens de calcul.



## A Mise en place des réseaux modèles dans Thétis

Dans la perspective de construire un réseau type de hauteur suffisante pour une analyse de cinétique d'ascension capillaire, il a été choisi, dans un premier temps, d'utiliser des fichiers objets (.obj ou .mxa) lisibles par Thétis pour la création des substrats solides immobiles par projection sur le maillage cartésien. L'avantage majeur que présente cette construction est la facilité avec laquelle il est possible de créer un milieu comprenant de nombreux objets solides. En effet, l'outil propose de manipuler ces fichiers à l'aide de transformation simple (translation, rotation et homothétie) de la forme originelle, ceci sans définir les coordonnées de chaque sommet des obstacles comme cela est classiquement fait pour des configurations géométriques simples. A la lecture du fichier objet, une étape de projection du maillage de peau de l'objet sur le maillage de calcul (défini par ailleurs dans le fichier de données) est effectuée. Cette étape de projection pose problème à l'échelle micrométrique. Un défaut de positionnement est observé (cf figure A.1). L'objet devrait être centré en (0,0) (coin en bas à gauche de l'image), ce défaut pose problème dans la perspective d'imposer une condition de symétrie sur les bords du domaine de calcul.



Figure A.1 – (a) Défaut de placement à l'échelle micrométrique (b) Placement à l'échelle unitaire

Ce défaut de positionnement n'est pas observé lorsque le facteur d'homothétie est d'ordre 1 (cf figure A.1b). Ce défaut n'est pas du même ordre de grandeur que la taille de maille utilisée. Le nombre de mailles concernées par ce défaut augmente lorsque le maillage est raffiné. Il s'agit a priori d'un



problème de précision lors de la projection sur la grille de calcul causé par les faibles dimensions considérées. La similitude précédemment définie permet alors d'éviter ce défaut. Le motif élémentaire peut alors être pris en compte sans difficulté, d'un point de vue de la perméabilité. La méthode introduite pour le traitement du mouvement de la ligne triple n'avait jusqu'à présent jamais été associée à l'utilisation des fichiers objets. Les premiers essais ont révélé une incompatibilité entre les solides définis par la projection du maillage de peau de l'objet et la pénalisation de la fonction de phase régularisée ce qui provoque dans de nombreux cas l'arrêt intempestif et non physique du front.

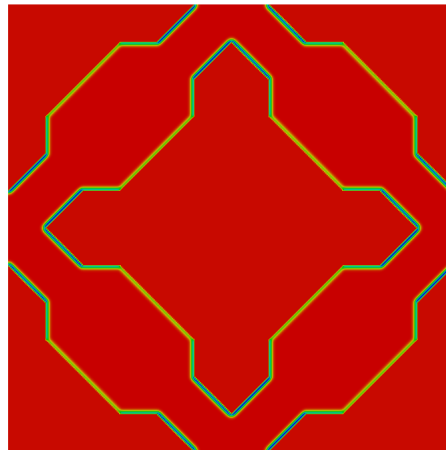


Figure A.2 – Fonction de phase régularisée pour un motif élémentaire initialement rempli

La fonction de phase régularisée devrait être uniforme et égale à 1 dans tout le domaine car l'angle de contact statique imposé est égal à  $0^\circ$ . Pour s'affranchir de ces difficultés la définition des objets solides via des fonctions exactes a été entreprise. Un travail préparatoire de division des objets en sous-objets convexes a été entrepris, les objets caractéristiques des deux réseaux sont donc décomposés de la manière suivante (figure A.3) :

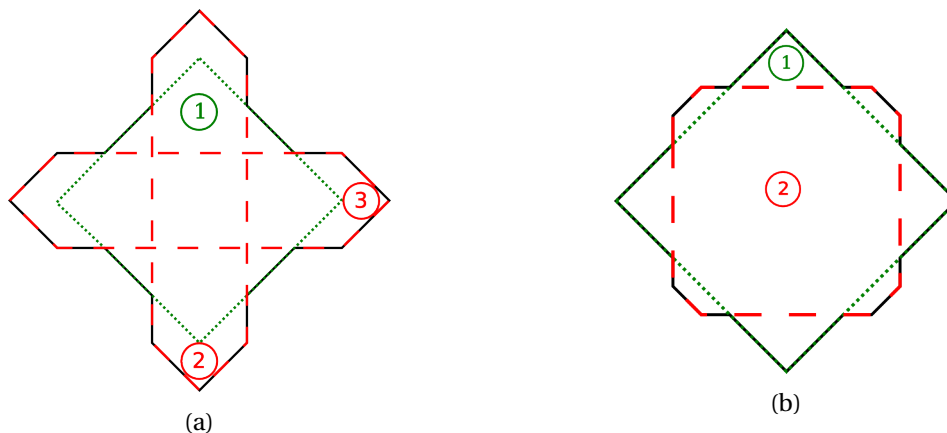


Figure A.3 – Décomposition des objets en formes convexes

Un motif élémentaire est alors défini à l'échelle micrométrique. La fonction de phase régularisée est alors correctement définie.

# Bibliographie

- [1] ADAMSON, A. W. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1990.
- [2] AFKHAMI, S., ZALESKI, S., AND BUSSMANN, M. A mesh-dependent model for applying dynamic contact angles to VOF simulations. *Journal of Computational Physics* 228, 15 (2009), 5370–5389.
- [3] ANDERSON, W. G. Wettability literature survey. IV : Effects of wettability on capillary pressure. *Journal of petroleum technology* 39, 10 (1987), 1283–1300.
- [4] ANGOT, P., BRUNEAU, C.-H., AND FABRIE, P. A penalization method to take into account obstacles in incompressible viscous flows. *Numerische Mathematik* 81, 4 (1999), 497–520.
- [5] AOKI, T., HATTA, H., HITOMI, T., FUKUDA, H., AND SHIOTA, I. SiC/C multi-layered coating contributing to the antioxidation of C/C composites and the suppression of through-thickness cracks in the layer. *Carbon* 39, 10 (2001), 1477–1483.
- [6] ARQUIS, E., AND CALTAGIRONE, J.-P. Sur les conditions hydrodynamiques au voisinage d'une interface milieu fluide-milieu poreux : application la convection naturelle. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II b* 299 (1984), 1–4.
- [7] BEHRENDT, D. R., AND SINGH, M. Effect of carbon preform pore volume and infiltrants on the composition of reaction-formed silicon carbide materials. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 2, 2 (1994), 117–123.
- [8] BEN ABDELWAHED, M. A. *Mécanismes d'imprégnation en milieux fibreux : modélisation et application à la mise en oeuvre des matériaux composites à fibres longues*. PhD thesis, Le Havre, Jan. 2011.
- [9] BENAZZOUK, L. *Approche du comportement dynamique d'un oxyde liquide dans un matériau composite autocicatrisant « MAC »*. Bordeaux 1, Dec. 2013.
- [10] BERRY, J. D., NEESON, M. J., DAGASTINE, R. R., CHAN, D. Y. C., AND TABOR, R. F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science* 454 (2015), 226–237.
- [11] BLAKE, T. D. The physics of moving wetting lines. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, 1 (2006), 1–13.
- [12] BLAKE, T. D., AND HAYNES, J. M. Kinetics of liquid/liquid displacement. *Journal of Colloid and Interface Science* 30, 3 (1969), 421–423.
- [13] BORELLI, G. A. *De motionibus naturalibus a gravitate pendentibus*, 1670.
- [14] BOUILLON, E., ABBE, F., GOUJARD, S., PESTOURIE, E., HABAROU, G., AND DAMBRINE, B. Mechanical and Thermal Properties of a Self-Sealing Matrix Composite and Determination of the Life Time Duration. In *24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures : A : Ceramic Engineering and Science Proceedings* (2000), T. Jessen and E. Ustundag, Eds., John Wiley & Sons, Inc., pp. 459–467. DOI : 10.1002/9780470294628.ch54.

## Bibliographie

---

- [15] BRACKBILL, J. U., KOTHE, D. B., AND ZEMACH, C. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics* 100, 2 (June 1992), 335–354.
- [16] BRACKE, M., VOEGHT, F. D., AND JOOS, P. The kinetics of wetting : the dynamic contact angle. In *Trends in Colloid and Interface Science III*, Progress in Colloid & Polymer Science. Steinkopff, 1989, pp. 142–149. DOI : 10.1007/BFb0116200.
- [17] C. H. BOSANQUET, M. LV. On the flow of liquids into capillary tubes. *Philosophical Magazine* 45, 267 (Mar. 1923), 525–531.
- [18] CAI, J., PERFECT, E., CHENG, C.-L., AND HU, X. Generalized Modeling of Spontaneous Imbibition Based on Hagen–Poiseuille Flow in Tortuous Capillaries with Variably Shaped Apertures. *Langmuir* 30, 18 (May 2014), 5142–5151.
- [19] CALTAGIRONE, J.-P. Sur l’interaction fluide-milieu poreux; application au calcul des efforts exercés sur un obstacle par un fluide visqueux. *Comptes rendus de l’Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie* 318, 5 (1994), 571–577.
- [20] CAMUS, G., LORRERRE, C., PAILLER, R., REBILLAT, F., REIGNER, B., AND TEYSSANDIER, F. Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues. *Techniques de l’ingénieur*, N4803v2 (2016).
- [21] CARMODY, W. R., AND WIERSMA, J. A study of the silver tree experiment. *Journal of Chemical Education* 44, 7 (July 1967), 417.
- [22] CASSIE, A. B. D. Contact angles. *Discussions of the Faraday Society* 3, 0 (Jan. 1948), 11–16.
- [23] CHEVALIER, L., BRUCHON, J., LIOTIER, P.-J., AND DRAPIER, S. Prise en compte d’effets de mouillage dans la simulation d’écoulements dans des milieux fibreux. In *Comptes Rendus des JNC 20 – École des Ponts ParisTech – 28 - 30 juin 2017* (2017), pp. 1373–1379.
- [24] CHRISTIN, F. Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites. *Advanced Engineering Materials* 4, 12 (Dec. 2002), 903–912.
- [25] COREY, A. T. *Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media*. Water Resources Publication, 1994.
- [26] CORMAN, G., AND LUTHRA, K. Melt Infiltrated Ceramic Composites (Hipercomp) for Gas Turbine Engine Applications. Report, Sept. 2005. DOI : 10.2172/936318.
- [27] COX, R. G. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics* 168, -1 (July 1986), 169.
- [28] DE GENNES, P. G. Wetting : statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* 57, 3 (July 1985), 827–863.
- [29] DE RUIJTER, M. J., BLAKE, T. D., AND DE CONINCK, J. Dynamic Wetting Studied by Molecular Modeling Simulations of Droplet Spreading. *Langmuir* 15, 22 (Oct. 1999), 7836–7847.
- [30] DEZELLUS, O., HODAJ, F., AND EUSTATHOPOULOS, N. Chemical reaction-limited spreading : the triple line velocity versus contact angle relation. *Acta Materialia* 50, 19 (Nov. 2002), 4741–4753.
- [31] DICARLO, J. A., AND VAN ROODE, M. Ceramic Composite Development for Gas Turbine Engine Hot Section Components. 221–231.
- [32] DUGOIS, K. *Simulation à l’échelle microscopique et analyse macroscopique de l’imprégnation d’un matériau composite par un fluide chargé en particules*. PhD thesis, Université de Bordeaux, Feb. 2017.
- [33] DULLIEN, F. A. L. New network permeability model of porous media. *AIChE Journal* 21, 2 (Mar. 1975), 299–307.
- [34] DULLIEN, F. A. L., EL-SAYED, M. S., AND BATRA, V. K. Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *Journal of Colloid and Interface Science* 60, 3 (1977), 497–506.

- [35] E B DUSSAN, V. On the Spreading of Liquids on Solid Surfaces : Static and Dynamic Contact Lines. *Annual Review of Fluid Mechanics* 11, 1 (1979), 371–400.
- [36] EINSET, E. O. Analysis of reactive melt infiltration : I. Derivation of the governing equations. *Technical Information Series : GE Research & Development Series 96CRD028-96CRD029* (1996).
- [37] EINSET, E. O. Capillary Infiltration Rates into Porous Media with Applications to Silcomp Processing. *Journal of the American Ceramic Society* 79, 2 (Feb. 1996), 333–338.
- [38] EINSET, E. O. Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites. *Chemical Engineering Science* 53, 5 (Feb. 1998), 1027–1039.
- [39] EUSTATHOPOULOS, N., AND DREVET, B. Surface tension of liquid silicon : High or low value? *Journal of Crystal Growth* 371 (May 2013), 77–83.
- [40] EUSTATHOPOULOS, N., ISRAEL, R., DREVET, B., AND CAMEL, D. Reactive infiltration by Si : Infiltration versus wetting. *Scripta Materialia* 62, 12 (June 2010), 966–971.
- [41] EUSTATHOPOULOS, N., NICHOLAS, M. G., AND DREVET, B. *Wettability at High Temperatures*. Elsevier, Nov. 1999.
- [42] FAVRE, A. *Action du silicium liquide sur des matériaux carbonés*. PhD thesis, Chambéry, Jan. 1999.
- [43] FITZER, E., AND GADOW, R. Fiber-reinforced silicon carbide. *American Ceramic Society bulletin* 65, 2 (1986), 326–335.
- [44] FITZER, E., AND GADOW, R. Investigations of the reactivity of different carbons with liquid silicon. *Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for Engine* (1983), 561–572.
- [45] FREDLUND, D., AND XING, A. Equations for the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal* 31, 4 (Aug. 1994), 521–532.
- [46] FRIES, N. *Capillary Transport Processes in Porous Materials : Experiment and Model*. Cuvillier, 2010.
- [47] FRIES, N., AND DREYER, M. An analytic solution of capillary rise restrained by gravity. *Journal of Colloid and Interface Science* 320, 1 (Apr. 2008), 259–263.
- [48] FRIES, N., AND DREYER, M. The transition from inertial to viscous flow in capillary rise. *Journal of Colloid and Interface Science* 327, 1 (Nov. 2008), 125–128.
- [49] FRIES, N., AND DREYER, M. Dimensionless scaling methods for capillary rise. *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 2 (Oct. 2009), 514–518.
- [50] FUJII, H., MATSUMOTO, T., NOGI, K., HATA, N., NAKANO, T., AND KOHNO, M. Surface tension of molten silicon measured by the electromagnetic levitation method under microgravity. *Metallurgical and Materials Transactions A* 31, 6 (June 2000), 1585–1589.
- [51] GENNES, P.-G. D., AND BROCHARD-WYART, F. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, July 2015.
- [52] GENUCHTEN, V., AND TH, M. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. *Soil Science Society of America Journal* 44, 5 (1980), 892–898.
- [53] GRIES, T., STÜVE, J., AND GRUNDMANN, T. Textile Reinforcement Structures. In *Ceramic Matrix Composites*, I. W. Krenkel, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 21–47. DOI : 10.1002/9783527622412.ch2.
- [54] GRIESSER, A. *Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique*. PhD thesis, Bordeaux I, Dec. 2012.
- [55] GRUJICIC, M., GALGALIKAR, R., RAMASWAMI, S., SNIPES, J., YAVARI, R., AND BORDIA, R. K. Multi-physics modeling and simulations of reactive melt infiltration process used in fabrication of ceramic-matrix composites (CMCs). *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures* 11, 1 (June 2015), 43–74.

- [56] GUILLAUMENT, R., VINCENT, S., AND CALTAGIRONE, J.-P. An original algorithm for VOF based method to handle wetting effect in multiphase flow simulation. *Mechanics Research Communications* 63 (Jan. 2015), 26–32.
- [57] HAUKSBEER, F. Several experiments touching the seeming spontaneous ascent of water. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 26 (1708), 258–266.
- [58] HILLIG, W., MEHAN, R., MORELOCK, C., DECARLO, V., AND LASKOW, W. Silicon/silicon carbide Composites. *American Ceramic Society Bulletin* 54, 12 (1975), 1054–1056.
- [59] HODGSON, A., AND HAQ, S. Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surface Science Reports* 64, 9 (Sept. 2009), 381–451.
- [60] HOFFMAN, R. L. A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid—gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 50, 2 (Feb. 1975), 228–241.
- [61] IRMAY, S. On the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 35, 3 (June 1954), 463–467.
- [62] ISRAEL, R. *Etude des interactions entre silicium liquide et graphite pour application à l'élaboration du silicium photovoltaïque*. phdthesis, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, Sept. 2009.
- [63] JIANG, T.-S., SOO-GUN, O. H., AND SLATTERY, J. C. Correlation for dynamic contact angle. *Journal of Colloid and Interface Science* 69, 1 (Mar. 1979), 74–77.
- [64] KATOH, Y., DONG, S., AND KOHYAMA, A. A Novel Processing Technique of Silicon Carbide-Based Ceramic Composites for High Temperature Applications. In *Advanced SiC/SiC Ceramic Composites : Developments and Applications in Energy Systems*, A. Kohyama, M. Singh, H.-T. Lin, and Y. Katoh, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2006, pp. 77–86. DOI : 10.1002/9781118406014.ch6.
- [65] KATOH, Y., KOHYAMA, A., KAI, J. J., DONG, S., AND HINOKI, T. Microstructure and Properties of Liquid Phase Sintered SiC/SiC Composites. In *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures : A : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, H.-T. Lin and M. Singh, Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2002, pp. 362–370. DOI : 10.1002/9780470294741.ch42.
- [66] KINGERY, W. D., AND HUMENIK, M. Surface Tension at Elevated Temperatures. I. Furnace and Method for Use of the Sessile Drop Method ; Surface Tension of Silicon, Iron and Nickel. *The Journal of Physical Chemistry* 57, 3 (Mar. 1953), 359–363.
- [67] KOPELIOVICH, D. 5 - Advances in the manufacture of ceramic matrix composites using infiltration techniques. In *Advances in Ceramic Matrix Composites*, I. M. Low, Ed. Woodhead Publishing, 2014, pp. 79–108. DOI : 10.1533/9780857098825.1.79.
- [68] KUMAR, S., KUMAR, A., DEVI, R., SHUKLA, A., AND GUPTA, A. K. Capillary infiltration studies of liquids into 3d-stitched C–C preforms Part B : Kinetics of silicon infiltration. *Journal of the European Ceramic Society* 29, 12 (Sept. 2009), 2651–2657.
- [69] KUMAR, S., KUMAR, A., SHUKLA, A., GUPTA, A. K., AND DEVI, R. Capillary infiltration studies of liquids into 3d-stitched C–C preforms Part A : Internal pore characterization by solvent infiltration, mercury porosimetry, and permeability studies. *Journal of the European Ceramic Society* 29, 12 (Sept. 2009), 2643–2650.
- [70] LAMOUREUX, F., BERTRAND, S., PAILLER, R., NASLAIN, R., AND CATALDI, M. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology* 59, 7 (May 1999), 1073–1085.
- [71] LASSEUX, D., QUINTARD, M., AND WHITAKER, S. Determination of permeability tensors for two-phase flow in homogeneous porous media : Theory. *Transport in Porous Media* 24, 2 (Aug. 1996), 107–137.

- [72] LI, J. G., AND HAUSNER, H. Wetting and adhesion in liquid silicon/ceramic systems. *Materials Letters* 14, 5 (Sept. 1992), 329–332.
- [73] LI, J.-G., AND HAUSNER, H. Reactive Wetting in the Liquid-Silicon/Solid-Carbon System. *Journal of the American Ceramic Society* 79, 4 (Apr. 1996), 873–880.
- [74] LIOU, W. W., PENG, Y., AND PARKER, P. E. Analytical modeling of capillary flow in tubes of nonuniform cross section. *Journal of Colloid and Interface Science* 333, 1 (May 2009), 389–399.
- [75] LUTHRA, K. L., AND CORMAN, G. S. Melt Infiltrated (MI) SiC/SiC Composites for Gas Turbine Applications. In *High Temperature Ceramic Matrix Composites* (2001), W. Krenkel, R. Naslain, and H. Schneider, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 744–753. DOI : 10.1002/3527605622.ch113.
- [76] LUTHRA, K. L., SINGH, R. N., AND BRUN, M. K. G. E. C. R. A. D. Toughened Silcomp Composites—Process and Preliminary Properties. *American Ceramic Society Bulletin ; (United States)* 72 :7 (July 1993).
- [77] MARCHAIS, A. *Etude des mécanismes de montée capillaire du silicium liquide au sein d'une préforme en carbure de silicium*. PhD thesis, Bordeaux, Feb. 2016.
- [78] MARGIOTTA, J. C., ZHANG, D., AND NAGLE, D. C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28, 2 (Mar. 2010), 191–197.
- [79] MAXWELL, P. B., MARTINS, G. P., OLSON, D. L., AND EDWARDS, G. R. The infiltration of aluminum into silicon carbide compacts. *Metallurgical Transactions B* 21, 3 (June 1990), 475–485.
- [80] MUKAI, K., AND YUAN, Z. Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K. *Materials Transactions, JIM* 41, 2 (2000), 338–345.
- [81] MUSCAT, D., AND DREW, R. A. Modeling the infiltration kinetics of molten aluminum into porous titanium carbide. *Metallurgical and Materials Transactions A* 25, 11 (1994), 2357–2370.
- [82] MÜHLRATZER, A. Production, properties and applications of ceramic matrix composites. In *CFL Ceramic forum international* (1999), vol. 76, Göller, pp. 30–35.
- [83] NAIDICH, Y. V., ZHURAVLEV, V., AND KRASOVSKAYA, N. The wettability of silicon carbide by Au-Si alloys. *Materials Science and Engineering : A* 245, 2 (May 1998), 293–299.
- [84] NASLAIN, R., AND CHRISTIN, F. SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines. *MRS Bulletin* 28, 9 (Sept. 2003), 654–658.
- [85] NASLAIN, R. R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 29, 9 (Jan. 1998), 1145–1155.
- [86] NASLAIN, R. R. SiC-Matrix Composites : Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2, 2 (Mar. 2005), 75–84.
- [87] NELSON, E. S., AND COLELLA, P. Parametric study of reactive melt infiltration. *NASA TM-2000-209802* (2000).
- [88] NESS, J. N., AND PAGE, T. F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide. *Journal of Materials Science* 21, 4 (Apr. 1986), 1377–1397.
- [89] NGAN, C. G., AND V, E. B. D. On the nature of the dynamic contact angle : an experimental study. *Journal of Fluid Mechanics* 118 (May 1982), 27–40.
- [90] NGNEPIEBA, P., LE DIMET, F. X., BOUKONG, A., AND NGUETSENG, G. Parameters identification : an application to the Richards equation. *Revue Africaine de la recherche en informatique et mathématiques appliquées Volume 1, 2002* (Aug. 2016).
- [91] NIKOLOPOULOS, P., LOS, S. A. P., ANGELOPOULOS, G. N., NAOUMIDIS, A., AND GRÜBMEIER, H. Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems. *Journal of Materials Science* 27, 1 (Jan. 1992), 139–145.

- [92] OKAMURA, K., SATO, M., SEGUCHI, T., AND KAWANISHI, S. High-temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen conten. In *Proceedings of the 1st Japanese International SAMPE Symposium* (1989), pp. 929–934.
- [93] OLESINSKI, R. W., AND ABBASCHIAN, G. J. The C-Si (Carbon-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 5, 5 (Oct. 1984), 486–489.
- [94] ORLOVA, E., FEOKTISTOV, D., AND KUZNETSOV, G. Investigation of drop dynamic contact angle on copper surface. *EPJ Web of Conferences* 82 (2015), 01053.
- [95] PAMPUCH, R., BIALOSKÓRSKI, J., AND WALASEK, E. Mechanism of reactions in the Si+ C system and the self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide. *Ceramics International* 13, 1 (1987), 63–68.
- [96] PAMPUCH, R., WALASEK, E., AND BIALOSKORSKI, J. Reaction mechanism in carbon-liquid silicon systems at elevated temperatures. *Ceramics International* 12, 2 (1986), 99–106.
- [97] PATANKAR, S. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. CRC Press, Jan. 1980.
- [98] PATRO, D., BHATTACHARYYA, S., AND JAYARAM, V. Flow Kinetics in Porous Ceramics : Understanding with Non-Uniform Capillary Models. *Journal of the American Ceramic Society* 90, 10 (Oct. 2007), 3040–3046.
- [99] PETROV, P., AND PETROV, I. A combined molecular-hydrodynamic approach to wetting kinetics. *Langmuir* 8, 7 (July 1992), 1762–1767.
- [100] PIANET, G., VINCENT, S., LEBOI, J., CALTAGIRONE, J. P., AND ANDERHUBER, M. Simulating compressible gas bubbles with a smooth volume tracking 1-Fluid method. *International Journal of Multiphase Flow* 36, 4 (Apr. 2010), 273–283.
- [101] POPPER, P., AND DAVIES, D. G. S. The Preparation and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide. *Powder Metallurgy* 4, 8 (Sept. 1961), 113–127.
- [102] PUCCI, M. F. *Elaboration de composites bio-sourcés par procédés d’élaboration directe. Effet des interfaces lors de l’imprégnation*. PhD thesis, Oct. 2016.
- [103] PUCCI, M. F., LIOTIER, P.-J., AND DRAPIER, S. Capillary wicking in a fibrous reinforcement – Orthotropic issues to determine the capillary pressure components. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 77 (Oct. 2015), 133–141.
- [104] QUÉRÉ, D. Inertial capillarity. *EPL (Europhysics Letters)* 39, 5 (Sept. 1997), 533.
- [105] RAEINI, A. Q., BLUNT, M. J., AND BIJELJIC, B. Modelling two-phase flow in porous media at the pore scale using the volume-of-fluid method. *Journal of Computational Physics* 231, 17 (July 2012), 5653–5668.
- [106] RAISKINMÄKI, P., SHAKIB-MANESH, A., JÄSBERG, A., KOPONEN, A., MERIKOSKI, J., AND TIMONEN, J. Lattice-Boltzmann Simulation of Capillary Rise Dynamics. *Journal of Statistical Physics* 107, 1-2 (Apr. 2002), 143–158.
- [107] REBILLAT, F., LAMON, J., AND GUETTE, A. The concept of a strong interface applied to SiC/SiC composites with a BN interphase. *Acta Materialia* 48, 18 (Dec. 2000), 4609–4618.
- [108] RENARDY, M., RENARDY, Y., AND LI, J. Numerical Simulation of Moving Contact Line Problems Using a Volume-of-Fluid Method. *Journal of Computational Physics* 171, 1 (July 2001), 243–263.
- [109] RHIM, W.-K., AND OHSAKA, K. Thermophysical properties measurement of molten silicon by high-temperature electrostatic levitator : density, volume expansion, specific heat capacity, emissivity, surface tension and viscosity. *Journal of Crystal Growth* 208, 1 (Jan. 2000), 313–321.
- [110] ROGER, J., MARCHAIS, A., AND LE PETITCORPS, Y. Examination of the interaction between liquid silicon and bulk silicon carbide. *Journal of Crystal Growth* 426 (Sept. 2015), 1–8.
- [111] SANCHEZ-PALENCIA, E. Homogenization in mechanics. A survey of solved and open problems. *Rend. Sem. Mat. Univ. Politec. Torino* 44, 1 (1986), 1–45.

- [112] SANGSUWAN, P., TEWARI, S. N., GATICA, J. E., SINGH, M., AND DICKERSON, R. Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms. *Metallurgical and Materials Transactions B* 30, 5 (1999), 933–944.
- [113] SATO, Y., KAMEDA, Y., NAGASAWA, T., SAKAMOTO, T., MORIGUCHI, S., YAMAMURA, T., AND WASEDA, Y. Viscosity of molten silicon and the factors affecting measurement. *Journal of Crystal Growth* 249, 3 (Mar. 2003), 404–415.
- [114] SAUL'EV, V. K. On the solution of some boundary value problems on high performance computers by fictitious domain method. *Siberian Math. Journal* 4, 4 (1963), 912–25.
- [115] SHIRTCLIFFE, N. J., MCHALE, G., NEWTON, M. I., AND PERRY, C. C. Wetting and Wetting Transitions on Copper-Based Super-Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* 21, 3 (Feb. 2005), 937–943.
- [116] SHUTTLEWORTH, R., AND BAILEY, G. L. J. The spreading of a liquid over a rough solid. *Discussions of the Faraday Society* 3, 0 (Jan. 1948), 16–22.
- [117] SIEBOLD, A., NARDIN, M., SCHULTZ, J., WALLISER, A., AND OPPLIGER, M. Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 161, 1 (Jan. 2000), 81–87.
- [118] SINGH, M., AND BEHRENDT, D. R. Studies on the reactive melt infiltration of silicon and silicon-molybdenum alloys in porous carbon.
- [119] SINGH, M., AND BEHRENDT, D. R. Reactive Melt Infiltration of Silicon-Molybdenum Alloys into Microporous Carbon Preforms. *Materials Science and Engineering A* 194, 2 (1995), 193–200.
- [120] SINGH, M., AND LEVINE, S. R. Low Cost Fabrication of Silicon Carbide Based Ceramics and Fiber Reinforced Composites. Tech. rep., July 1995.
- [121] SPELT, P. D. A level-set approach for simulations of flows with multiple moving contact lines with hysteresis. *Journal of Computational Physics* 207, 2 (Aug. 2005), 389–404.
- [122] SPRITTLES, J., AND SHIKHMURZAEV, Y. Finite element simulation of dynamic wetting flows as an interface formation process. *Journal of Computational Physics* 233 (Jan. 2013), 34–65.
- [123] STEWART-ROSS, D., AND OTHERS. Kinetics of liquid penetration into periodically constricted capillaries. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87, 4 (1991), 619–624.
- [124] TAKEDA, M., SAKAMOTO, Y., IMAI, Y., AND ICHIKAWA, H. High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites. In *Ceramic Engineering & Science Proceedings* (1995), pp. 37–44.
- [125] TANNER, L. H. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D : Applied Physics* 12, 9 (1979), 1473.
- [126] VINCENT, S., CALTAGIRONE, J.-P., LUBIN, P., AND RANDRIANARIVELO, T. N. An adaptive augmented Lagrangian method for three-dimensional multimaterial flows. *Computers & Fluids* 33, 10 (Dec. 2004), 1273–1289.
- [127] VINCENT, S., SARTHOU, A., CALTAGIRONE, J.-P., SONILHAC, F., FÉVRIER, P., MIGNOT, C., AND PIANET, G. Augmented Lagrangian and penalty methods for the simulation of two-phase flows interacting with moving solids. Application to hydroplaning flows interacting with real tire tread patterns. *Journal of Computational Physics* 230, 4 (Feb. 2011), 956–983.
- [128] VOINOV, O. V. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics* 11, 5 (Sept. 1976), 714–721.
- [129] VOYTOVYCH, R., ISRAEL, R., CALDERON, N., HODAJ, F., AND EUSTATHOPOULOS, N. Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite. *Journal of the European Ceramic Society* 32, 14 (Nov. 2012), 3825–3835.
- [130] WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. *Physical review* 17, 3 (1921), 273.
- [131] WENZEL, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Industrial & Engineering Chemistry* 28, 8 (Aug. 1936), 988–994.



## Bibliographie

---

- [132] WHITAKER, S. Flow in porous media I : A theoretical derivation of Darcy's law. *Transport in Porous Media* 1, 1 (Mar. 1986), 3–25.
- [133] WHITE, L. R. Capillary rise in powders. *Journal of Colloid and Interface Science* 90, 2 (Dec. 1982), 536–538.
- [134] WIELHORSKI, Y., ABDELWAHED, A. B., ARQUIS, E., GLOCKNER, S., AND BRÉARD, J. Numerical simulation of bubble formation and transport in Cross-flowing streams. *The Journal of Computational Multiphase Flows* 6, 3 (2014), 299–312.
- [135] WIELHORSKI, Y., ABDELWAHED, M. A. B., BIZET, L., AND BRÉARD, J. Wetting effect on bubble shapes formed in a cylindrical T-junction. *Chemical engineering science* 84 (2012), 100–106.
- [136] WIKLUND, H. Edge-wicking : Micro-fluidics of two-dimensional liquid penetration into porous structures. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 27, 02 (June 2012), 403–408.
- [137] YAJIMA, S., HAYASHI, J., OMORI, M., AND OKAMURA, K. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength. *Nature* 261, 5562 (June 1976), 683–685.
- [138] YAMAMOTO, Y., ITO, T., WAKIMOTO, T., AND KATOH, K. Numerical simulations of spontaneous capillary rises with very low capillary numbers using a front-tracking method combined with generalized Navier boundary condition. *International Journal of Multiphase Flow* 51 (May 2013), 22–32.
- [139] YOUNGS, D. L. An interface tracking method for a 3d Eulerian hydrodynamics code. *Atomic Weapons Research Establishment (AWRE) Technical Report*, 44/92 (1984), 35.
- [140] YUPKO, V. L., GNESIN, G. G., DYBAN', Y. P., KUZ'MINA, T. I., POLOMOSHNOV, I. E., AND SICHKAR', Z. V. The wetting of self-bonded polycrystalline silicon carbide by silicon. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 16, 11 (Nov. 1977), 860–862.
- [141] YUSHANOV, S. P., CROMPTON, J. S., KOPPENHOEFER, K. C., AND OTHERS. Simulation of manufacturing process of ceramic matrix composites. In *Excerpt Proc. COMSOL Conf* (2008), pp. 1–6.
- [142] ZAHEDI, S., GUSTAVSSON, K., AND KREISS, G. A conservative level set method for contact line dynamics. *Journal of Computational Physics* 228, 17 (Sept. 2009), 6361–6375.
- [143] ZARCONE, C., AND LENORMAND, R. Détermination expérimentale du couplage visqueux dans les écoulements diphasiques en milieu poreux. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie* 318, 11 (1994), 1429–1435.
- [144] ZHOU, H., AND SINGH, R. N. Kinetics model for the growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon. *Journal of the American Ceramic Society* 78, 9 (1995), 2456–2462.
- [145] ZHOU, Z., MUKHERJEE, S., AND RHIM, W.-K. Measurement of thermophysical properties of molten silicon using an upgraded electrostatic levitator. *Journal of Crystal Growth* 257, 3 (Oct. 2003), 350–358.