



HAL
open science

Développement de la technologie CVD à lit fluidisé pour l'enrobage de poudres céramiques par du pyrocarbone.

Amine El Mansouri

► To cite this version:

Amine El Mansouri. Développement de la technologie CVD à lit fluidisé pour l'enrobage de poudres céramiques par du pyrocarbone.. Autre. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0052 . tel-03199476

HAL Id: tel-03199476

<https://theses.hal.science/tel-03199476>

Submitted on 15 Apr 2021

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

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par **Amine El Mansouri**

**DEVELOPPEMENT DE LA TECHNOLOGIE CVD A LIT FLUIDISÉ
POUR L'ENROBAGE DE POUDRES CERAMIQUES PAR DU
PYROCARBONE**

Sous la direction de : Gérard-Louis VIGNOLES
(co-encadrement : Nathalie BERTRAND
et Alain GUETTE)

Soutenue le 26/02/2021, devant la commission d'examen formée de :

Pr. SALEH, Khashayar	Univ. Tech. Compiègne, TIMR	Président
Pr. CAUSSAT, Brigitte	INP ENSIACET, LGC	Rapporteure
Dr. VAHLAS, Constantin	CNRS, CIRIMAT	Rapporteur
Pr. VIGNOLES, Gérard-Louis	Université de Bordeaux, LCTS	Directeur de thèse
Dr. BERTRAND, Nathalie	Université de Bordeaux, LCTS	Examineur
Pr. GUETTE, Alain	Université de Bordeaux, LCTS	Invité
Dr. DELCAMP, Adrien	Safran Ceramics	Invité

Résumé : Les composites SiC/SiC peuvent être produits par différents procédés : en voie liquide ou gazeuse (par voie CVD, en anglais : Chemical Vapor Deposition) ou alors en combinant ces deux dernières, c'est-à-dire en voie mixte. La méthode Slurry-cast MI semble être une voie prometteuse pour obtenir rapidement un matériau dense, sans porosité résiduelle (< 3 %). Les deux étapes clés dans le slurry-cast MI sont : i) le remplissage de la préforme fibreuse par de la poudre de SiC (sous forme d'une barbotine) et ii) la densification du milieu par l'infiltration du silicium liquide. Le traitement surfacique des particules de SiC apparaît alors intéressant, notamment pour mieux contrôler les phénomènes se produisant lors de la montée capillaire du silicium (réactivité, mouillabilité...). Dans ce contexte, une des possibilités qui a été testée pour l'élaboration des particules revêtues est le procédé CVD en lit fluidisé (LF-CVD). La méthode de travail consiste à étudier i) les conditions de fluidisation à température ambiante et élevée des substrats envisagés et ii) les conditions de dépôt pour obtenir un revêtement de carbone à l'aide du mélange propane/azote. Des particules modèles (particules d'alumine) ont d'abord été traitées afin d'améliorer la compréhension du procédé. Ensuite, nous avons orienté nos travaux en utilisant des poudres de SiC submicroniques, impliquées dans la fabrication des composites SiC/SiC

Mots-clés : Composite à matrice céramique ; CVD ; Al₂O₃ ; SiC ; lit fluidisé ; PyC ; Propane

Abstract : SiC-matrix composites can be produced by a variety of processing techniques, including the highly flexible chemical vapor infiltration process (CVI). Liquid silicon infiltration and slurry infiltration/hot pressing are less chemically flexible, but yield materials of lower residual porosity and higher thermal conductivity than the CVI process. The latter method can be potentially improved by using core-shell particles in the preparation of ceramic slurries. The idea of modifying SiC particles properties by surface treatment appears, then attractive by controlling phenomenon occurs during the infiltration of SiC fibers (containing SiC powders) with the liquid silicon (reactivity, wettability...). In that context, one of the interesting possibilities which has been tested is the fluidized bed chemical vapor deposition process (FB-CVD). The working method is turned to the study of i) fluidization conditions at low and high temperature for each particles used and ii) deposition conditions to obtain carbon films using the propane/nitrogen mixture. Alumina particles of Geldart's group A-B (easy-to-fluidize particles) are firstly treated in order to increase understanding of the process. Then, we worked with submicron-sized SiC powder, which are interesting for the manufacturing of ceramic matrix composite

Keywords : Ceramic matrix composite ; CVD ; Al₂O₃ ; SiC ; fluidized bed ; PyC ; Propane

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (unité mixte associant le CNRS, Safran Ceramics, le CEA et l'Université de Bordeaux) que dirige le Professeur G. VIGNOLES. Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à l'égard de mon travail, en tant que directeur de thèse.

La thèse a été co-encadrée par Nathalie BERTRAND et Alain GUETTE, respectivement Maître de Conférence et Professeur Émérite à l'Université de Bordeaux. Je les remercie chaleureusement pour ce qu'ils m'ont respectivement apporté au cours de ces années d'activités communes, humainement et professionnellement, et pour m'avoir épaulé dans la bonne humeur.

Le projet a été financé et supervisé par Safran Ceramics, centre d'excellence du groupe Safran pour les composites haute température et les céramiques avancées. J'adresse mes remerciements aux ingénieurs R&T, Adrien DELCAMP et Arnaud DELEHOUE, pour leur disponibilité et leur implication dans l'avancement de mes travaux de thèse. Leur suivi m'a permis de comprendre les exigences liées à l'industrie et nos échanges se sont toujours avérés très constructifs.

Monsieur Roger FISCHER a géré au plan administratif mon séjour au LCTS. Il m'a permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions. Je l'en remercie vivement.

Je remercie vivement les deux stagiaires qui ont participé à ce travail, Redouane DAHMANI et Mélanie PICHARDO. Merci pour leur motivation, leur sympathie et surtout les résultats qu'ils ont apportés à ce travail.

Madame Brigitte CAUSSAT, Professeure à l'INP Toulouse (LGC), et Messieurs Constantin VAHLAS, Directeur de recherche au CNRS (CIRIMAT), et Khashayar SALEH, Professeur à l'UTC Compiègne (TIMR) m'ont fait l'honneur de juger cette thèse. Je leur adresse mes sincères remerciements.

Au cours de cette étude, de nombreuses collaborations internes au LCTS ont vu le jour. Elles sont toutes révélées enrichissantes humainement et scientifiquement. Je souhaite exprimer toute ma gratitude à :

- Hervé PLAISANTIN, pour sa bienveillance et son aide précieuse lors des observations en microscopie électronique en transmission.
- Laurine LAPUYADE, pour sa patience et sa contribution pour les analyses en porosimétrie.
- Sébastien COUTHURES, pour son engagement et sa collaboration sur le plan technique.
- Thierry MALARD, pour sa bonne humeur (on a bien rigolé au LCTS !) et sa contribution pour le matériel informatique.

Je remercie chaleureusement d'autres collaborateurs du LCTS, Georges CHOLLON, Jérôme ROGER, René PAILLER, Julien DANET, Murielle ALRIVIE et Christian DUHAU pour leurs compétences techniques et scientifiques, leur investissement personnel et leur sympathie.

Le LCTS a été un lieu où il a fait bon travailler et où a régné une ambiance chaleureuse tout au long de mon séjour. J'adresse mes remerciements à l'ensemble des permanents, aux doctorants, et aux stagiaires pour la bonne atmosphère qu'ils ont su créer.

De façon plus personnelle, je termine ces remerciements en adressant ma profonde gratitude envers ma famille : mes parents (Ali et Nouria), mes sœurs (Laïla et Anissa), et mon frère (Mehdi). Vos encouragements et votre soutien ont été décisifs pour cette thèse. Ce titre de docteur vous appartient aussi ! Je n'oublie pas mon cousin (Abdessamad EL MANSOURI) qui, en s'installant chez nous de 2006 à 2008, a fait basculer ma vie. Enfin, je remercie celle qui m'a encouragé et surtout supporté durant ces trois années : Sara, merci du fond du coeur pour ta compréhension et ta présence à mes côtés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	10
CHAPITRE 1 : Analyse bibliographique.....	15
I. Fluidisation gaz-soldie.....	16
I.1 Définition.....	16
I.2 La fluidisation	17
I.2.1 Régimes de fluidisation et perte de charge	17
I.2.2 Classification comportementale des poudres en fluidisation.....	19
I.2.3 Caractéristiques au minimum de fluidisation : vitesse et porosité.....	21
I.3 Physique du lit fluidisé à petite échelle	23
I.3.1 Les forces hydrodynamiques	23
I.3.2 Forces inter-particulaires	24
I.3.3 Comparaison entre les forces hydrodynamiques et inter-particulaires	28
I.4 Influence de la température et de la pression sur la fluidisation des poudres.....	30
I.4.1 Effet d'une augmentation de la température.....	30
I.4.2 Effet de la réduction de la pression	31
I.5 Fluidisation des poudres fines.....	31
I.5.1 Mise en évidence des régimes de fluidisation ABF et APF	31
I.5.2 Morphologie et propriétés des agglomérats.....	33
I.5.3 Détermination de la taille moyenne de l'agglomérat	34
I.5.4 Techniques d'amélioration de la fluidisation.....	36
II. Dépôt chimique en phase gazeuse.	38
II.1 Principe de la CVD/CVI.....	38
II.2 Cas du dépôt de pyrocarbone à partir d'hydrocarbures	39
II.2.1 Définition.....	39
II.2.2 Texturation, caractérisation et mécanisme de dépôt des pyrocarbones	41
II.3 CVD du silicium en lit fluidisé : Travaux effectués au LGC	48
II.3.1 Dépôt sur des particules d'alumine compactes (C) et poreuses (P).....	48
II.3.2 Dépôt sur des substrats cohésifs submicroniques	51
III. Notions sur les phénomènes de transfert de chaleur en lit fluidisé	52
III.1 Modèles pour le transfert thermique entre lit et parois	52
III.1.1 Modèle pour la convection gazeuse.	54
III.1.2 Modèle pour le rayonnement	54
III.1.3 Modèles pour la convection particulaire	55
III.1.4 Le modèle de Kuni et Levenspiel pour l'échange h_e	57

III.2	Discussion des importances relatives des contributions.....	58
IV.	Notions sur les transferts de matière en lit fluidisé.....	60
IV.1	Modèle de Kunii et Levenspiel classique	61
V.	Bilan de l'étude bibliographique	64
	CHAPITRE 2 : Matériel et méthodes.....	66
I.	Méthode de caractérisation	67
I.1	Caractérisations liées aux propriétés des particules	67
I.1.1	Granulométrie laser en voie liquide.	67
I.1.2	Mesure des masses volumiques et de l'aptitude à l'écoulement des poudres. ...	67
I.1.3	Analyse de la surface spécifique	71
I.1.4	Détermination de la distribution de tailles de pores	73
I.2	Analyse thermogravimétrique.....	75
I.3	Analyses en microscopie électronique	76
I.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	76
I.3.2	Microscopie électronique en transmission (MET).....	77
I.3.3	Préparation des poudres à analyser au LCTS	79
I.4	Spectroscopie de diffusion Raman.....	80
II.	Présentation du réacteur CVD à lit fluidisé.....	81
II.1	Description du dispositif.....	81
II.2	Protocole pour les études à température ambiante et exploitation des résultats	83
II.2.1	Protocole.....	83
II.2.2	Exploitation des résultats.....	84
II.3	Protocole et exploitation des études à haute température et en dépôt.	86
II.3.1	Protocole.....	86
II.3.2	Exploitation des résultats.....	86
II.4	Installation sous vibration.....	88
II.4.1	Configuration des vibro-moteurs	88
II.4.2	4.b) Paramètres opératoires sous vibration.	89
II.4.2	Gamme opératoire en vibration.....	89
II.5	Sécurisation et précautions	90
	Chapitre 3 : Étude sur les substrats modèles d'alumine	92
I.	Étude des poudres et de leur fluidisation.....	93
I.1	Caractérisations initiales des poudres d'alumine.....	93
I.1.1	Observation en microscopie électronique.....	93

I.1.2	Propriétés physiques des poudres	96
I.1.3	Hygrométrie des poudres	99
I.2	Etude de la fluidisation des poudres d'alumine	100
I.2.1	Fluidisation gazeuse à température ambiante	101
I.2.2	Fluidisation gazeuse à haute température	107
I.2.3	Choix des conditions opératoires pour l'étude du dépôt chimique	116
II.	Dépôt de PyC sur les poudres d'Alumine	118
II.1	Présentation des essais	118
II.2	Etude thermique	120
II.3	Etude des poudres après dépôt	124
II.3.1	Propriétés hydrodynamiques et physiques des poudres	125
II.3.2	Transferts, réaction chimique et rendement	127
II.3.3	Estimation quantitative des transferts de masse	129
II.3.4	Nanotexture des pyrocarbones	133
II.4	Formation des PyCs en lit fluidisé et perspectives	138
II.5	Impact des dépôts de PyC sur la thermique et perspectives	140
II.6	Couleur des poudres après dépôt	143
III.	Bilan de l'étude sur les poudres modèles d'alumine	143
	Chapitre 4 : Étude sur les poudres de SiC	146
I.	Etude des poudres et leur fluidisation	147
I.1	Caractérisations initiales des poudres de SiC	147
I.1.1	Observation en microscopie électronique	147
I.1.2	Propriétés physiques des poudres	150
I.2	Étude de la fluidisation des poudres	152
I.2.1	Résultats en fluidisation gazeuse à température ambiante et élevée	152
I.2.2	Discussion des résultats	156
I.2.3	Propriétés des agglomérats de SiC	158
I.2.4	Effet de la vibration sur la fluidisation des lits d'agglomérats	163
I.3	Conditions opératoires pour l'étude du dépôt chimique	166
II.	Dépôt CVD de pyrocarbone sur les poudres	167
II.1	Présentation des essais	167
II.2	Etude thermique sur les poudres SiC _{Catalyst}	169
II.3	Etudes des poudres après dépôt	171
II.3.1	Propriétés physiques des poudres	173

II.3.2	Transferts, réaction chimique et rendement.....	176
II.3.3	Nanotexture des pyrocarbones sur les poudres SiC _{Catalyst}	178
II.4	Vers la formation de barbotines SiC/C.....	181
II.4.1	Analyse en granulométrie laser.....	182
II.4.2	Analyse en microscopie électronique en transmission.....	184
III.	Bilan de l'étude sur les poudres de SiC	187
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....		188
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		193
ANNEXES.....		201
NOMENCLATURE		219

INTRODUCTION GENERALE

Contexte de l'étude

Alliant légèreté, performance mécanique et durabilité, les matériaux composites connaissent un large succès et couvrent un nombre d'applications de plus en plus important. Ces matériaux sont constitués d'un renfort fibreux et/ou particulaire, d'une matrice et éventuellement d'une interphase. La nature de chacun des constituants varie selon l'application visée. Par exemple, pour des applications se déroulant dans des conditions sévères d'environnement (températures de 600°C à 1400°C sous air), les composites à matrice céramique (CMCs) s'imposent comme des matériaux de choix particulièrement intéressants pour des applications aéronautiques (civiles et militaires) et spatiales [1]. Le contrôle de la liaison fibre /matrice, à travers l'interphase, confère au matériau un comportement non fragile [2]. Les composites SiC/SiC sont des matériaux faisant l'objet de recherches intensives dans le milieu industriel et académique, puisqu'ils sont pressentis pour remplacer un certain nombre de pièces en super alliage à base de nickel présentes dans les parties chaudes des moteurs d'avions [3]. Pour ces composites, différents procédés de fabrication sont connus [1].

Le procédé d'élaboration par voie gazeuse (Chemical Vapor Infiltration : CVI) est un procédé couramment utilisé industriellement pour l'élaboration de CMC, notamment dans le spatial (pièces en C/C présentes dans les moteurs de fusées) et dans l'aéronautique militaire (tuyère à volets chauds du Rafale en C/SiC). Dans le cas des composites SiC/SiC, la technique consiste à déposer au sein du renfort fibreux, successivement l'interphase (en pyrocarbone ou en nitrure de bore) et la matrice SiC à l'aide de précurseurs gazeux. De tels matériaux présentent de très bonnes caractéristiques de durée de vie à des températures de l'ordre de 1300 à 1400 °C mais présentent un coût de production relativement élevé du fait de l'utilisation de la CVI. D'autres solutions ont été développées afin de réduire le coût de production des pièces en CMC.

A ce titre, il a été envisagé de former une pièce en composite comprenant le renfort fibreux à base de SiC, revêtu par un revêtement d'interphase, ainsi qu'une matrice formée par infiltration à l'état fondu du silicium (« Melt-Infiltration » : «MI »). L'utilisation d'un tel matériau est par contre limitée à des températures inférieures à 1300 °C du fait de la présence de silicium résiduel dans la matrice. Deux grandes voies d'élaboration peuvent être utilisées pour la réalisation de CMC par imprégnation de silicium liquide : la voie Prepreg MI et la voie Slurry Cast MI [3b].

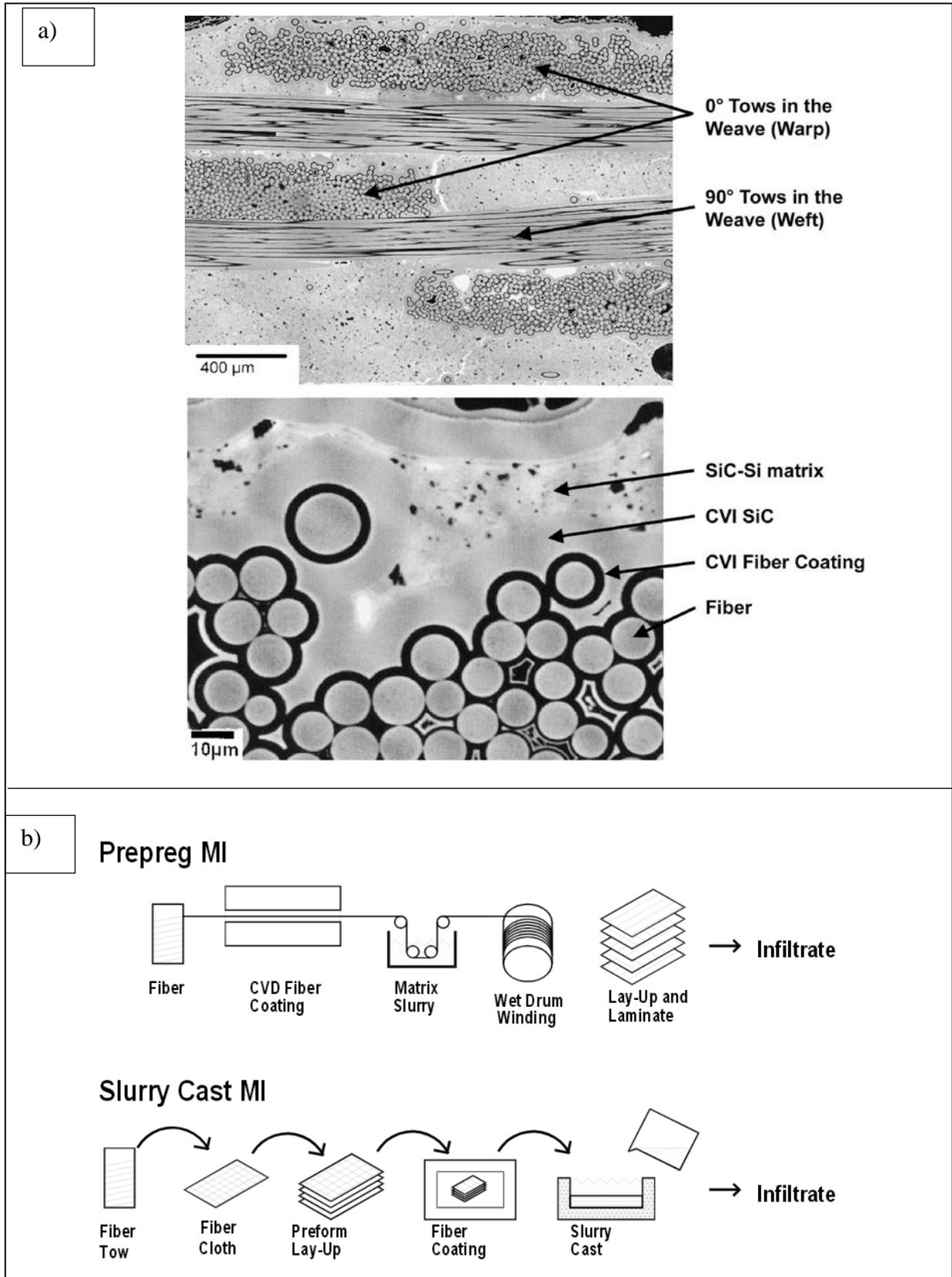


Figure 1. Le composite SiC/SiC : a) images à différentes échelles d'un matériau développé par General Electric (HiPerCompTM MI) [3a], b) Procédés d'imprégnation par le silicium liquide pour la fabrication de matériaux composites denses [3b].

Dans la voie Prepreg MI, les fils en SiC sont dans un premier temps revêtus d'une interphase en BN et d'une couche de SiC par CVI. Ces derniers sont ensuite imprégnés dans une barbotine contenant généralement des particules céramiques, des liants organiques et un solvant. Les fils sont ensuite bobinés sur un mandrin puis coupés, étalés et comprimés afin de former une préforme poreuse. La dernière étape consiste en l'imprégnation de cette préforme par du silicium liquide. La seconde voie Slurry Cast MI diffère de la précédente du fait que les fibres sont d'abord tissées ou tressées, puis superposées pour former une préforme fibreuse. L'interphase en BN et la couche de SiC sont ensuite déposés par CVI. La préforme est ensuite imprégnée par la barbotine puis densifiée par le silicium liquide

Pour ces deux méthodes, le recours à des particules dites de comblement (dans la barbotine) est essentiel, notamment afin de réduire la fraction volumique de métal résiduel après l'étape d'infiltration MI. Cette étape nécessite l'utilisation de particules de taille submicroniques afin d'éviter le bouchage des pores lors de l'imprégnation. D'autre part, il existe une variante du procédé d'infiltration pour laquelle, l'ajout de carbone ou bien d'éléments métalliques dans les préformes est préconisé lors de l'étape de pré-comblement, en vue de supprimer le silicium résiduel (par réaction de celui-ci avec les éléments ajoutés). Il s'agit du procédé « RMI » : « Reactive Melt Infiltration ». Cependant, l'efficacité de cette méthode est tributaire de la répartition homogène des éléments au sein des préformes fibreuses [4], ce qui est en pratique, difficilement atteignable et nécessite des barbotines optimisées.

Pour contourner cette difficulté, le recours à des particules fonctionnalisées, de type cœur-coquille (ou core-shell en anglais), constitue un axe de recherche pertinent pour optimiser la densification finale du matériau. La fonctionnalisation des poudres pourrait être effectuée à partir de la technique de CVD en lit fluidisé (FB-CVD). En effet, ce type de procédé a démontré son efficacité pour le traitement de surface des particules de taille micro voire submicroniques. Ainsi, d'après Sanjurjo et coll [5] une grande variété de matériaux ont été déposés avec succès par CVD en lit fluidisé (Ti, Si, Zr, TiN, Si₃N₄...). Son atout majeur repose sur le traitement uniforme des particules grâce au contact intime entre la phase gazeuse réactive et la totalité de la surface présentée. Les caractéristiques du dépôt sont par ailleurs contrôlables à partir des paramètres opératoires (débits, pression, température). La maîtrise du procédé est possible si toutefois les poudres disposent d'une bonne aptitude à la fluidisation. Or, cette capacité est généralement faible pour les particules fines puisque ces dernières ont tendance à s'agglomérer à cause de l'intensité des forces de cohésion mises en jeu, en particulier celles de van der Waals. En général pour ces poudres, la fluidisation est difficile voire impossible et aboutit à la

formation de pistons et de passages préférentiels de gaz, qui empêche tout contact gaz/solide de manière homogène dans le lit. L'apport d'une énergie extérieure, par exemple par la mise en vibration de la colonne, peut contribuer à rompre ces chemins préférentiels du gaz et par conséquent à améliorer la fluidisation des poudres.

Outre les difficultés engendrées par la taille des particules, la fluidisation des poudres peut être influencée par des phénomènes complexes intervenant lors du dépôt. Dans le cas du dépôt de silicium à partir de silane, la prise en masse de la couche peut survenir très rapidement en présence d'espèces chimiques hautement réactives, si les conditions de dépôt ne sont pas adéquates.

Objectifs fixés et programme de l'étude

Afin d'évaluer l'intérêt des poudres core-shell pour l'élaboration des CMCs, **nous souhaitons mettre en œuvre, à l'échelle du laboratoire, le procédé CVD à lit fluidisé en vue de revêtir des particules submicroniques de SiC. Pour ce travail, le choix s'est porté sur la réalisation d'un dépôt de carbone à partir de la pyrolyse de propane. Ce système chimique a été très largement étudié au LCTS, notamment pour l'élaboration des composites C/C par CVI. Il conduit à un dépôt de pyrocarbone dès 950 °C.**

L'étape déterminante pour la création de particules de SiC enrobées étant celle de la fluidisation des poudres fines, dans un milieu réactionnel, nous proposons une démarche expérimentale consistant à maîtriser les différents aspects avec des substrats modèles, que sont des poudres d'alumine. Le choix s'est porté sur l'utilisation de particules possédant une bonne aptitude à la fluidisation. En effet, l'objectif est d'arriver, grâce au moyen expérimental, à obtenir des conditions opératoires satisfaisantes pour le dépôt de pyrocarbone sur ces poudres d'alumine, ce qui suppose d'avoir une fluidisation correcte au préalable.

Le premier chapitre de ce mémoire présente l'analyse bibliographique nécessaire à cette étude. Nous abordons en premier lieu, les phénomènes physiques impliqués lors du processus de fluidisation gazeuse des poudres. Compte tenu de l'objectif la thèse, nous abordons plus particulièrement les aspects liés à la fluidisation des poudres fines. Ensuite, dans un second volet du chapitre, nous exposons les principes de la technique CVD et du couplage des deux procédés : CVD et fluidisation. Nous présentons pour cela une analyse des phénomènes complexes mis en jeu d'une part, lors d'un dépôt de PyC à partir de la pyrolyse d'un hydrocarbure et d'autre part, lors d'un dépôt de silicium en lit fluidisé à partir de silane. Afin d'appréhender au mieux les phénomènes physico-chimiques se produisant lors du dépôt CVD.

Nous terminons le chapitre en présentant quelques éléments bibliographiques sur les transferts thermiques et les transferts de matière en lit fluidisé.

Le deuxième chapitre présente les moyens expérimentaux pour la réalisation de ce projet. Nous détaillons dans un premier temps, l'ensemble des installations qui ont permis de mener des essais en fluidisation gazeuse, à température ambiante et élevée, et en dépôt CVD à partir d'un mélange constitué d'azote et de propane. La mise en place de la vibration du tube fait l'objet d'une description complète car, il s'agit de la méthode retenue pour éventuellement assister la fluidisation des poudres fines. Dans un deuxième temps, nous présentons l'ensemble des moyens de caractérisation employés pour cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la maîtrise du procédé CVD à lit fluidisé, notamment grâce à l'utilisation de poudres modèles d'alumine possédant une bonne aptitude à la fluidisation. Deux types de poudres ont été employés lors de cette étude, l'un compact $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ et l'autre poreux $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$. Nous présentons pour ces deux poudres une étude hydrodynamique sous azote, à faible et haute température ainsi qu'une étude en dépôt CVD de PyC.

Le dernier chapitre traite de l'étude sur des poudres de SiC submicroniques. Nous exposons dans une première partie, les essais menés, avec et sans la vibration du tube, en vue de maîtriser la fluidisation des poudres sous formes d'agglomérats. Nous présentons dans une seconde partie les essais réalisés en dépôt de PyC par CVD en lit fluidisé.

CHAPITRE 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous commençons par une présentation globale du procédé de fluidisation et des phénomènes physiques associés, en particulier pour les poudres cohésives de faibles diamètres. Ensuite, nous exposons le principe du procédé CVD appliqué au dépôt de pyrocarbone, en particulier pour l'élaboration des composites Carbone/Carbone. Nous abordons aussi l'intérêt du couplage des deux procédés (CVD et lit fluidisé) et nous discutons plus précisément les travaux effectués au LGC sur le dépôt de silicium à partir de silane et sur l'influence des différents paramètres opératoires (température, pression et concentration des réactifs entre autres). Enfin, la température étant un paramètre opératoire clé pour le dépôt chimique en voie gazeuse, nous présentons pour terminer quelques éléments bibliographiques sur les phénomènes thermiques en lit fluidisé.

I. Fluidisation gaz-solide

I.1 Définition

La fluidisation gazeuse est un processus consistant à mettre en agitation un lit initialement fixe de particules solides (i.e., une poudre) par le biais d'un gaz traversant. Les particules en mouvement les unes par rapport aux autres amènent le système solide-gaz à un état comparable à celui d'un fluide [6]. Le lit fluidisé acquiert ainsi des propriétés originales et intéressantes pour des applications industrielles. C'est en particulier un milieu dans lequel les échanges de chaleur et de masse peuvent être particulièrement activés. Ainsi, il peut être utilisé en tant qu'échangeur de chaleur lorsque celui-ci est chauffé [7]. Par ailleurs, du fait du contact intime entre les particules et le gaz, le lit fluidisé est aussi un terrain favorable aux réactions chimiques. En effet, la grande surface de contact entre fluide et solide favorise tout particulièrement les réactions hétérogènes, ce qui peut être mis à profit pour la catalyse, la gazéification ou le dépôt chimique. Des applications industrielles à grande échelle peuvent être citées, telles que le craquage des produits pétroliers en lit fluidisé catalytique (FCC) [8], la gazéification de la biomasse pour la production d'énergie [9][10] ou encore la production de nanotubes de carbone par CVD catalytique en lit fluidisé [11][12].

Le principe général consiste à injecter un gaz avec une certaine vitesse en bas d'un réacteur contenant une poudre solide, cette poudre étant supportée à sa base par le point d'injection du gaz grâce à une grille appelée également diffuseur ; le réacteur doit être suffisamment grand pour que l'ensemble « gaz + poudre » puisse y tenir. Les gaz sortants sont évacués par le haut du dispositif, qui est souvent équipé d'un système de filtrage pour éviter la sortie de poussières. Il y a donc une perte de charge entre l'entrée et la sortie du réacteur afin d'assurer l'écoulement du gaz (Figure 2).

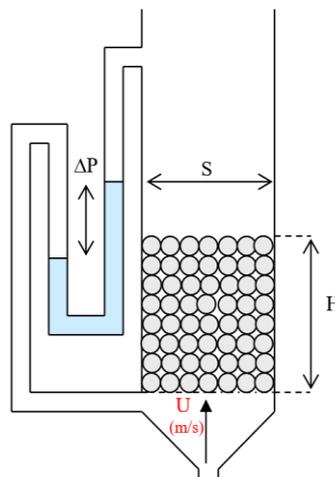


Figure 2. Représentation schématique d'un réacteur à lit fluidisé et de la perte de charge du gaz à la traversée du lit.

Nous allons dans cette partie nous intéresser aux aspects mécaniques de la fluidisation, d'abord sur le plan du réacteur entier, puis à une échelle plus petite, celle du grain de poudre.

I.2 La fluidisation

Il existe de nombreux comportements dans un réacteur à lit fluidisé, en fonction de divers paramètres opératoires et des propriétés des poudres. En conséquence, une classification des poudres peut être proposée. Nous allons présenter ces régimes et cette classification, puis discuter les principales grandeurs caractéristiques des lits fluidisés.

I.2.1 Régimes de fluidisation et perte de charge

Comme le montre la figure ci-dessous (Figure 3), différents régimes sont observables selon la vitesse d'injection du gaz (U_g).

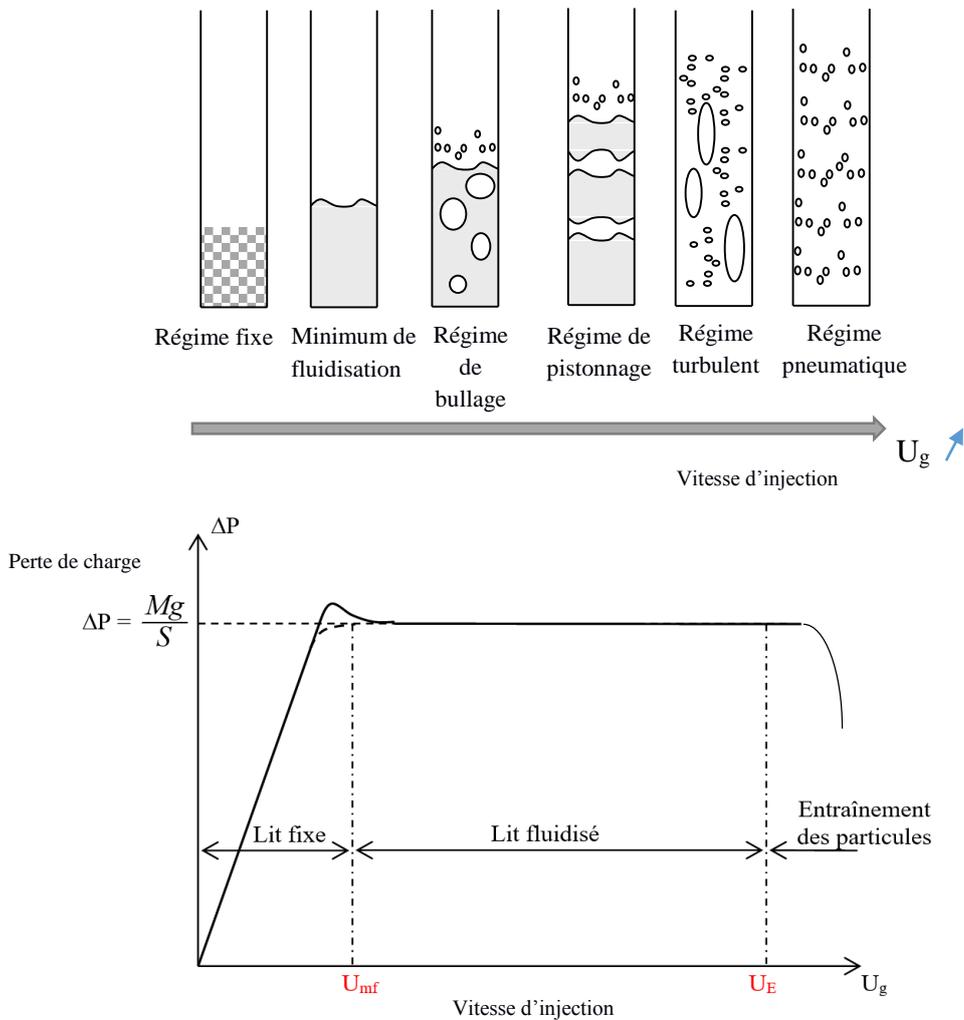


Figure 3. Régimes de fluidisation et évolution de la perte de charge avec la vitesse d'injection.

Régime fixe : À très faible vitesse du gaz de fluidisation, le lit reste fixe et conserve son aspect initial. Le gaz passe entre les particules et subit une perte de charge due aux frottements visqueux du fluide au niveau de la surface des particules et des parois de la colonne. En régime fixe, la perte de charge du gaz à la traversée du lit augmente en fonction de la vitesse du gaz, ce qui est exprimé par la loi de Darcy-Forchheimer [13]. Cette dernière corrige la loi (linéaire) de Darcy pour les débits importants de fluide en milieu poreux en prenant en compte les effets inertiels :

$$Q = \rho US \text{ et } \Delta P/H = \mu U/K + \rho U^2/\beta \quad (1)$$

où Q est le débit massique et U la vitesse du gaz, S la section et H la hauteur du lit fluidisé, ρ la densité du gaz, μ la viscosité du fluide, K la perméabilité et β la passabilité et ΔP la chute de pression entre l'entrée et la sortie.

Minimum de fluidisation et fluidisation particulière : A partir d'une certaine vitesse du fluide, communément appelée vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), la force de traînée exercée par le gaz sur les particules est suffisante pour compenser leur poids. Les particules sont individualisées et sujettes à des mouvements variés dans toutes les directions. Au fur et à mesure que la vitesse du gaz de fluidisation augmente, l'espace entre particules (porosité inter-particulaire ou degré de vide) augmente, ce qui se traduit par une élévation de la hauteur du lit ($H > H_{mf}$).

En régime fluidisé, la perte de charge reste constante et prend une valeur égale au poids du lit par unité de surface (section du tube). Il est possible d'estimer graphiquement la vitesse minimale de fluidisation par la méthode présentée par Davidson et Harrison [14], en prenant la valeur de l'abscisse au point d'intersection des tangentes entre les domaines fixe (pente) et fluidisé (palier), comme indiqué à la figure 3. Il est préférable d'utiliser cette méthode à partir du diagramme tracé à vitesse décroissante. En effet, une légère surpression pouvant fausser le tracé des tangentes est observée entre les deux domaines, à vitesse croissante du gaz [15a]. Ce phénomène est dû au fait que le gaz doit non seulement compenser le poids du lit, mais doit aussi vaincre les forces de cohésion présentes entre les particules.

Régime de bullage (ou bouillonnant) : Pour des vitesses de gaz légèrement supérieures ou égales à U_{mf} , des bulles apparaissent. Elles se déplacent tout le long du lit, coalescent et grossissent jusqu'à exploser en surface du lit. Ce phénomène s'apparente à l'ébullition d'un liquide, caractéristique d'un régime hétérogène du lit, dans lequel cohabitent une phase gazeuse dans les bulles et une phase dispersée gaz-solide ailleurs.

Régime de pistonnage : À plus forte vitesse du gaz, les bulles grossissent jusqu'à égaliser le diamètre de la colonne. Des blocs de particules, appelés aussi pistons, se soulèvent et retombent avec une fréquence pouvant être très rapide.

Régimes turbulent et transporté : Enfin, pour des vitesses de gaz de fluidisation très élevées, l'agitation devient excessive et non contrôlée, les particules sont en grande partie entraînées dans le courant gazeux vers la sortie, sans possibilité de retour par gravité.

I.2.2 Classification comportementale des poudres en fluidisation

Les propriétés des poudres influencent fortement la qualité de la fluidisation. Toutes les particules n'ont donc pas la même aptitude à se disperser et vont se comporter différemment. Geldart [16] a établi une classification simple permettant d'appréhender le comportement d'une poudre en fluidisation. Elle est basée sur la masse volumique des particules (plus exactement la différence entre celle-ci et celle du gaz) et le diamètre moyen d_p des particules.

Le graphique ci-dessous (Figure 4) présente quatre groupes de particules dont les caractéristiques en fluidisation sont différentes. Globalement, les poudres disposant d'une bonne capacité à la fluidisation appartiennent aux groupes A et B. A l'inverse, celles issues des catégories C et D sont difficilement mises en suspension.

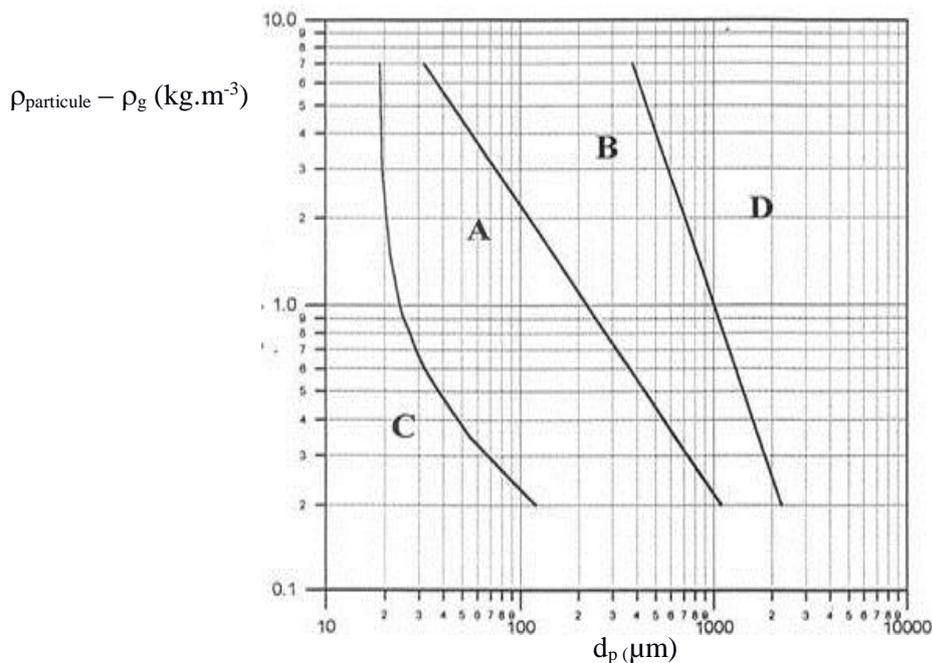


Figure 4. Classification de Geldart basée sur la masse volumique granulaire et le diamètre des particules. [17].

Les particules du groupe B ont un diamètre compris entre 40 et 800 μm et leur masse volumique varie de 1 400 à 4 000 kg/m^3 . Les solides de cette classification sont aisément fluidisés et des bulles de grande taille apparaissent dès la mise en fluidisation ($U_{mb}/U_{mf} \approx 1$). L'expansion de la couche granulaire est généralement faible (Figure 5a).

Le groupe A est composé de poudres légèrement cohésives, dites « aéables », de faible densité ($< 1500 \text{ kg}/\text{m}^3$) et de taille comprise entre 20 et 200 μm . Avant apparition des bulles, les poudres de cette catégorie présentent une fluidisation homogène caractérisée par une expansion prononcée de la couche granulaire. Lorsque les bulles apparaissent, c'est-à-dire à U_{mb} , on observe une légère baisse de cette expansion puis une nouvelle augmentation pour des vitesses de gaz supérieures (Figure 5b). Selon Rietema et coll [15b] [18], ce sont les forces inter-particulaires qui, en s'opposant à la formation des bulles, sont responsables de la très forte expansion du lit entre U_{mf} et U_{mb} .

Pour ces deux catégories A et B, l'observation des lits fluidisés en régime de bullage a montré que les bulles ont tendance à se former au niveau du diffuseur, au voisinage des parois du tube [19]. Elles se déplacent alors très rapidement vers la zone centrale du lit et éclatent en surface (Figure 5d). En véhiculant un volume de gaz important, les bulles sont aussi responsables de l'expansion des couches fluidisées. Lors de leur traversée, les bulles entraînent des particules solides dans leur sillage. Ainsi, il existe un mouvement macroscopique ascensionnel des particules. Ce mouvement ascensionnel est compensé par un mouvement descendant des particules dans les zones de faible intensité en bullage [15a]. L'agitation en surface du lit causée par l'explosion des bulles facilite l'éjection des particules les plus fines à travers le courant gazeux. Ce phénomène est aussi appelé élutriation [20].

La catégorie D regroupe les particules de diamètre important ($d_p > 800 \mu\text{m}$) avec une densité relativement élevée. Leur fluidisation n'est pas aisée puisque des débits de gaz très importants doivent être appliqués, ce qui favorise le régime de pistonage. En général, la mise en suspension de ces particules est réalisée dans des réacteurs à lit à jet, caractérisés par une buse unique d'injection de gaz.

Enfin, les poudres appartenant au groupe C représentent les fines particules cohésives, du fait des interactions inter-particulaires très élevées. Le phénomène d'élutriation est très important et le lit fluidisé est difficilement obtenu à cause de la formation de chemins préférentiels du gaz à

travers la poudre (phénomène appelé « renardage »). En conséquence, la perte de charge est nettement inférieure au poids du lit par unité de surface et l'expansion est faible, voire nulle (Figure 5c). Pour ces poudres, l'apport d'une énergie extérieure, telle que la vibration, peut s'avérer très intéressante en vue d'initier ou de stabiliser la fluidisation. Nous évoquerons plus bas les cas particuliers donnant lieu à une fluidisation sous formes d'agglomérats.

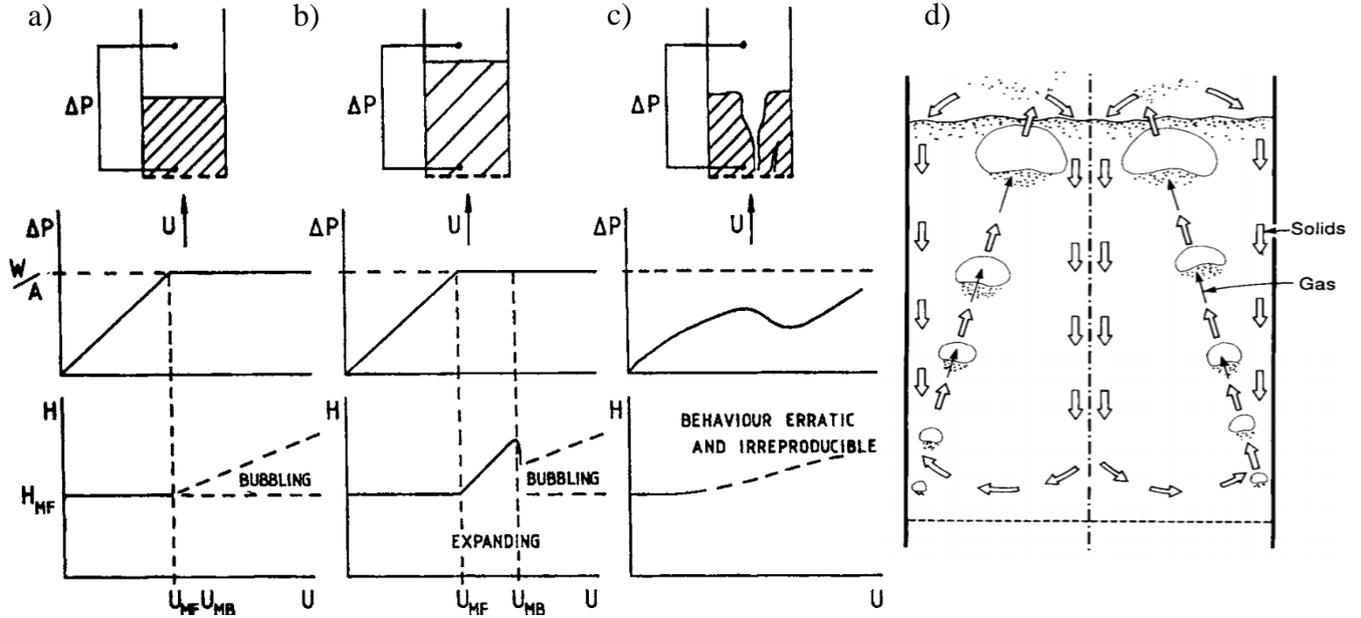


Figure 5. a) b) et c) : courbes caractéristiques de perte de charge et d'expansion pour des particules respectivement des groupes B, A et C [13], d) schématisation du mouvement des bulles par rapport aux particules dans un lit fluidisé en régime de bullage [16].

I.2.3 Caractéristiques au minimum de fluidisation : vitesse et porosité

Pour les faibles débits de gaz, le lit est fixe. Dans ce cas, la loi de Darcy-Forchheimer (éq. (1)) s'applique et la couche subit une perte de charge reliée à la vitesse du gaz par une loi du 2nd degré. Ergün et coll [21], à la suite des travaux de Kozeny et Cárman [22][23], proposent des relations entre perméabilité et passabilité d'une part et diamètre des particules $d_{3,2}$ et porosité ε_{mf} d'autre part :

$$K = d_{3,2}^2 / 150 \cdot \varepsilon_{mf}^3 / (1 - \varepsilon_{mf})^2 \quad (2a)$$

$$\beta = d_{3,2} / 1,75 \cdot \varepsilon_{mf}^3 / (1 - \varepsilon_{mf}) \quad (2b)$$

Au minimum de fluidisation, on a donc :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{H_{mf}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\mu_g U_{mf}}{d_{3,2}^2} + 1,75 \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\varepsilon_{mf}^3} \frac{\rho_g U_{mf}^2}{d_{3,2}} \quad (3)$$

où H est la hauteur du lit de particules, ε_{mf} la fraction de vide du lit, μ_g la viscosité dynamique du

gaz, ρ_g la masse volumique du gaz et $d_{3,2}$ le diamètre moyen en surface-volume des particules.

Pour les poudres facilement fluidisables (non cohésives), ce phénomène de fluidisation se traduit par une égalité des forces de pesanteur et des forces de traînée du gaz, ce qui amène à l'expression suivante :

$$\frac{\Delta P_{mf}}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_{particule} - \rho_g) g \quad (4)$$

où $\rho_{particule}$ est la masse volumique du grain. La combinaison des équations (3) et (4) peut s'écrire de façon simplifiée à partir des nombres adimensionnels :

$$K_1 Re_{p,mf}^2 + K_2 Re_{p,mf} = Ar \quad (5)$$

avec :

$$K_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_S} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_S^2} \quad (6a,b)$$

et :

$$Re_p = \frac{\rho_g U_{mf} d_{50}}{\mu_g} \quad \text{et} \quad Ar = \frac{\rho_g (\rho_{grain} - \rho_g) g d_{50}^3}{\mu_g^2} \quad (7a,b)$$

Re_p est le nombre de Reynolds particulaire et Ar le nombre d'Archimède. Le d_{50} étant le diamètre médian, relié au diamètre moyen en surface-volume par le facteur de forme $\Phi_S = d_{3,2}/d_{50}$. Le traitement de cette équation du second degré ne présente aucune difficulté à condition de connaître la valeur de ε_{mf} . Le degré de vide au minimum de fluidisation est une propriété du milieu fluidisé et correspond à la porosité inter-particulaire de la couche fixe doucement déposée à vitesse décroissante [24]. L'idéal est de disposer de valeurs expérimentales. A défaut, l'équation d'Ergün peut être aussi résolue en considérant K_1 et K_2 constants, ce qui revient à considérer que la porosité lors de la fluidisation ε_{mf} est une fonction du rapport d'aspect Φ_S . Plusieurs auteurs ont proposé des valeurs empiriques pour ces constantes. Pour les poudres issues du groupe A et B, leurs valeurs ont été évaluées par Wen et Yu [25] :

$$\underline{K_2/2K_1 = 33,7 \text{ et } 1/K_1 = 0,0408, \text{ soit } K_1 = 24,5 \text{ et } K_2 = 1651,9.} \quad (8)$$

Ainsi, il est possible de prévoir pour ces poudres la vitesse minimale de fluidisation à partir des caractéristiques de la poudre (ρ_{grain} , d_{50} et $d_{3,2}$) et du gaz (μ_g et ρ_g).

I.3 Physique du lit fluidisé à petite échelle : bilan des forces exercées sur une particule

Les forces impliquées dans le mouvement des particules dans le lit fluidisé sont schématisées à la figure 6 ci-dessous. Celles-ci peuvent être classifiées en deux groupes : i) les forces hydrodynamiques, c'est-à-dire, celles impliquées à l'interface entre les particules et le gaz et ii) les forces inter-particulaires F_{ip} . Nous présentons ici les expressions mathématiques de chacune d'entre elles, mentionnées dans la littérature.

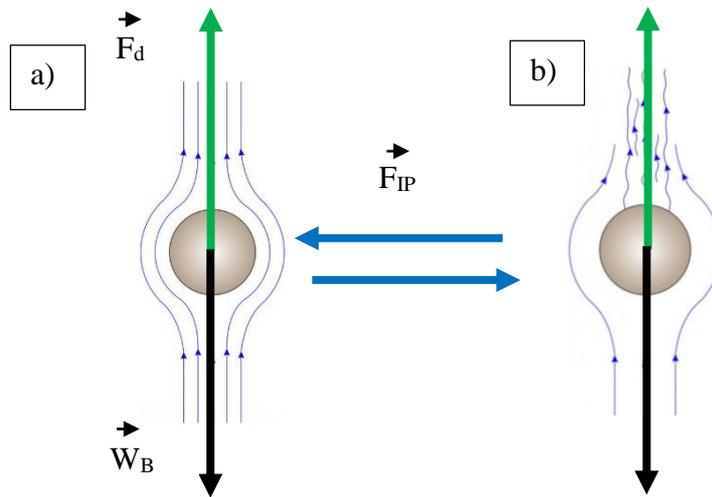


Figure 6. Bilan des forces appliquées sur une particule : a) cas où l'écoulement est laminaire et b) cas où l'écoulement est turbulent.

I.3.1 Les forces hydrodynamiques

La traînée induite au passage du gaz F_d autour des particules ainsi que le poids flottant W_B sont les principales forces hydrodynamiques mis en jeu.

✓ Force de traînée

La traînée du gaz F_d induite sur particule sphérique isolée (diamètre de particule d_p), faisant obstacle à l'écoulement du fluide à la vitesse superficielle U_g est généralement donnée par :

$$F_d = C_d \frac{\pi d_p^2}{4} \frac{\rho_g U_g^2}{2} \quad (9)$$

Le coefficient de traînée C_d est une fonction du nombre de Reynolds particulaire, Re_p , qui est défini comme :

$$Re_p = \frac{\rho_g U_g d_p}{\mu_g} \quad (10)$$

Pour des valeurs faibles de Re_p ($\ll 1$), l'écoulement visqueux est prépondérant devant l'écoulement inertiel (Figure 6a) et le coefficient C_d peut être exprimé à partir de la loi de Stokes : $C_d = 24/Re_p$. Lorsque le nombre Re_p est plus important, entre 10^3 et 10^5 (dans le cas où la vitesse du gaz est élevée), l'effet d'inertie devient prédominant (Figure 6b) et la relation de Newton : $C_d = 0.44$ couvre la gamme [26].

Étant donné que les particules ne sont pas isolées dans un lit fluidisé, l'expression de la force de traînée doit tenir compte de la fraction du vide ε au niveau du lit. Ainsi, la force de traînée est d'autant plus importante que le lit de particules est dense (degré de vide ε bas). La corrélation de Gibilaro et coll [27], compatible avec les régimes de Stokes et de Newton, est souvent la plus adaptée dans le cas des lits fluidisés.

$$F_d = C_d \frac{\pi d_p^2}{4} \frac{\rho_g U_g^2}{2} \varepsilon^{-3,8} \quad (11)$$

✓ Le poids flottant W_b

Le poids flottant W_b correspond, comme son nom l'indique, à la résultante des forces : poids et flottabilité de la particule plongée dans un fluide (en l'occurrence ici, un gaz). Elle peut être exprimée, dans le cas d'une sphère simple, à partir de la relation suivante [28] :

$$W_b = \text{force de gravité} - \text{poussée d'Archimède} = \frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_{particule} - \rho_g) g \quad (12)$$

où $\rho_{particule}$ et ρ_g sont respectivement la masse volumique de la particule et du gaz. En réalité, la densité des gaz étant très faible par rapport à celle des liquides, le poids flottant représente d'une certaine manière une simple correction de la force gravitationnelle.

I.3.2 Forces inter-particulaires

Au minimum de fluidisation, les forces d'interactions F_{ip} entre les particules solides, mentionnées dans la littérature, sont principalement les forces de van der Waals, les interactions électrostatiques et les forces capillaires.

✓ **Forces de van der Waals**

Les forces de van der Waals tiennent compte des interactions entre les moments dipolaires des atomes ou des molécules mis en jeu. Elles sont le résultat de l'interaction entre deux dipôles permanents, deux dipôles induits, ou entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Ces forces sont

attractives la plupart du temps et ont la particularité, notamment en ce qui concerne les dipôles induits, d'être présentes quelle que soit la nature du matériau ou de l'objet considéré.

Elles dépendent de la distance de séparation Z des dipôles ; plus précisément, elles sont inversement proportionnelles à Z^7 pour des dipôles induits entre eux (forces de van der Waals-London). Lorsque ces actions intermoléculaires sont intégrées entre des corps macroscopiques, contenant des distributions de dipôles, par exemple pour des particules sphériques, la force de London résultante est moins sensible à la distance de séparation : elle devient inversement proportionnelle à Z^2 . L'expression de la force de van der Waals utilisée, que ce soit pour une interaction sphère-plan ou sphère-sphère, est la suivante [29] :

$$F_{vdw} = \frac{H_a R}{6Z^2} \quad (13)$$

où Z représente la distance entre les deux corps macroscopiques, H_a , la constante de Hamaker et R , le rayon de la particule supposée sphérique. Dans le cas d'un contact entre deux particules sphériques de rayons différents, R_1 et R_2 , la force peut être calculée à partir de l'équation précédente en supposant que :

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (14)$$

L'état de surface des poudres influence grandement l'intensité de la force de van der Waals. Pour des surfaces rugueuses présentant des aspérités, ou bien pour des fines particules collées, l'interaction est réduite du fait que la distance entre les deux corps est rallongée ($Z' = Z + R_{as}$). D'après Visser [30], la force de van der Waals s'annule pour des aspérités dont la taille est environ de 1 μm . Pour tenir compte de cette diminution de l'interaction, certains auteurs [18][31] considèrent qu'il convient d'utiliser le rayon de l'aspérité plutôt que le rayon des particules pour le calcul de la force à partir de l'expression (13). En mesurant par microscopie électronique la taille moyenne des particules fines collées en surface de grain (silice), Massimilla et coll [32] suggèrent de prendre une valeur typique de R_{as} comprise entre 0,1 et 0,2 μm .

A l'inverse, pour des surfaces maximisant le contact entre les deux corps, la force de van der Waals est considérablement augmentée. En général, cette situation est favorisée lorsqu'une déformation plastique du constituant solide survient. Une correction de l'expression de la force de van der Waals est donnée par Krupp [33] dans les cas des solides déformables :

$$F_{vdw} = \frac{h\bar{\omega}}{8\pi Z^2} R \left(1 + \frac{h\bar{\omega}}{8\pi^2 Z^3 H_r} \right) \quad (15)$$

où $h\bar{\omega}$ est le coefficient de Liftshits-van der Waals, fonction de la nature des corps en contact et du milieu environnant. Pour la plupart des solides en contact avec l'air, sa valeur est souvent comprise entre 1 et 10 eV. Par exemple, celle-ci vaut approximativement 2 eV pour la silice et l'alumine. H_r est la dureté du solide. Pour les solides indéformables, Krupp [33] suggère de conserver cette expression en prenant une valeur pour la dureté H_r de 10^8 N/m².

✓ Force électrostatique

Les forces électrostatiques sont présentes lorsque le milieu granulaire est soumis à des frottements (entre les particules ou avec la paroi), notamment dans le cadre d'opérations de broyage ou de transport. Elles sont attractives si les charges présentes à la surface des particules sont de signes opposés, ou répulsives si les charges sont de même signe. Son expression est donnée à partir de la loi de Coulomb.

$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{Z^2} \quad (16)$$

où q_1 et q_2 sont les charges portées par les deux particules, Z est la distance entre les deux objets, et ϵ est la permittivité du milieu environnant.

Dans un lit fluidisé, les charges sont générées par collision des particules entre eux. Ce phénomène peut être mis à profit pour déterminer les caractéristiques du lit fluidisé. En plaçant deux électrodes dans le lit, l'une au niveau du diffuseur (électrode inférieure) et l'autre par l'intermédiaire d'une tige en inox placée dans l'axe central du tube à hauteur du lit, Escalante et coll [34] ont pu mesurer le courant induit par le lit, formé de billes de verre, en fonction de la vitesse de gaz décroissante. Le graphique mettant en évidence une chute du courant lorsque les billes se retrouvent immobiles, les auteurs ont pu aisément estimer la valeur de U_{mf} .

✓ Force capillaire

A forte humidité, la vapeur d'eau se condense à la surface des particules et des forces capillaires apparaissent. Ces dernières sont dues à la formation d'un pont liquide entre les particules voisines [35]. La tension superficielle γ est à l'origine de la cohésion par capillarité entre les deux particules grâce, d'une part, à l'interface liquide-gaz qui se comporte comme une membrane tendue et, d'autre part, grâce à l'action de la différence de pression entre le liquide et le gaz, appelé aussi phénomène de succion s'il s'agit d'une interface eau-air (à pression atmosphérique).

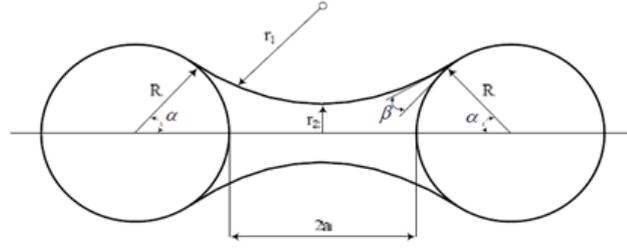


Figure 7. Pont liquide de forme concave entre deux sphères de taille égale. a correspond à la mi-distance entre les particules. r_1 et r_2 représentent respectivement le rayon de courbure et le rayon de la gorge. R est le rayon des particules. α et β sont respectivement l'angle de remplissage et l'angle de contact.

En considérant la forme toroïdale du pont liquide (Figure 7), la force $F_{\text{capillaire}}$ générée par les deux contributions peut être calculée à partir de la méthode dite « de la gorge » [35]. Cette dernière consiste à utiliser l'aire de la surface au niveau de la gorge pour calculer la force issue de la différence de pression et la tangente à la gorge pour obtenir la contribution de la tension superficielle. L'expression de la force prend ainsi la forme suivante :

$$F_{\text{capillaire}} = 2 \pi r_2 \gamma + \pi r_2^2 \Delta p \quad (17)$$

La différence de pression est donnée par l'équation de Laplace :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (18)$$

El Shamy et coll [36] ont évalué analytiquement les contributions de chacune de ces forces en fonction du volume du pont liquide pour un angle de contact donné. Le graphique ci-dessous (Figure 8a) montre qu'au fur et à mesure que le volume du pont liquide augmente, la force d'attraction tend d'abord à s'intensifier puis ensuite à se stabiliser, voire s'affaïsser pour des volumes de liquide importants. Ce résultat s'explique par le fait que, à partir d'un certain volume de liquide, les deux contributions de la force de capillarité apparaissent antagonistes, car celle due à la différence de pression devient négative, c'est-à-dire une force répulsive. De la même manière, les auteurs ont évalué ces différentes contributions, pour différents volumes de liquide, en fonction de la distance séparant les deux particules (Figure 8b). Il en ressort que, pour un volume de liquide donné, il n'existe pas de distance intermédiaire pour laquelle la force est maximale. Celle-ci est maximale en théorie lorsque les particules sont en contact, ce qui d'après les auteurs semble être une aberration compte tenu de la rugosité de surface et la présence d'aspérités.

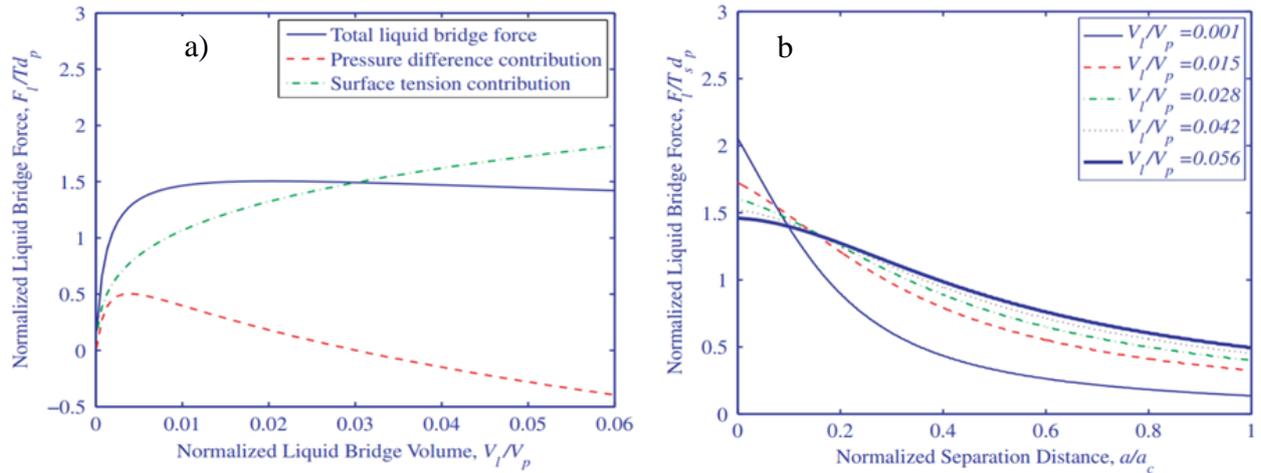


Figure 8. Évolution de chacune des contributions de la force capillaire pour un angle de contact donné de 40° . a) cas en fonction du volume de liquide. b) cas en fonction de la distance entre les particules pour différents volumes de liquide. Le terme a_c correspond à la distance limite de cassure du pont liquide [36].

I.3.3 Comparaison entre les forces hydrodynamiques et inter-particulaires

A partir des équations citées précédemment, certains auteurs ont tracé l'évolution des forces en fonction du diamètre des particules.

Par exemple, Wang et coll [37] se sont basés sur les équations (11) (12) (14) (15) afin d'évaluer l'influence de l'intensité des forces de gravité F_g et de cohésion F_c (uniquement la composante de van der Waals-London) par rapport à la force de traînée F_D : $(F_c+F_g)/F_D$ (Figure 9). La vitesse de gaz choisie pour cette étude n'est pas spécifiée par les auteurs. Sur le diagramme représenté ci-dessous, nous voyons que ce rapport admet un minimum lorsque la résultante de ces deux forces (F_c+F_g) sont comparables à la traînée du gaz. A mesure que la taille des particules diminue, la force de gravité et la force cohésive ont des tendances opposées. En effet, la première diminue de façon monotone tandis que la seconde augmente fortement à partir d'un diamètre critique de particule d_p^* , ou F_c devient proche de F_D . Selon cet auteur, d_p^* représente le diamètre critique correspondant à la transition entre les poudres issues des groupes A et C de la classification de Geldart.

Ce raisonnement est similaire lorsque le diamètre des particules augmente : dans un premier temps, le poids flottant prend le dessus devant la force de cohésion, mais reste inférieur à la traînée. Puis pour des diamètres plus élevés, le poids devient prépondérant.

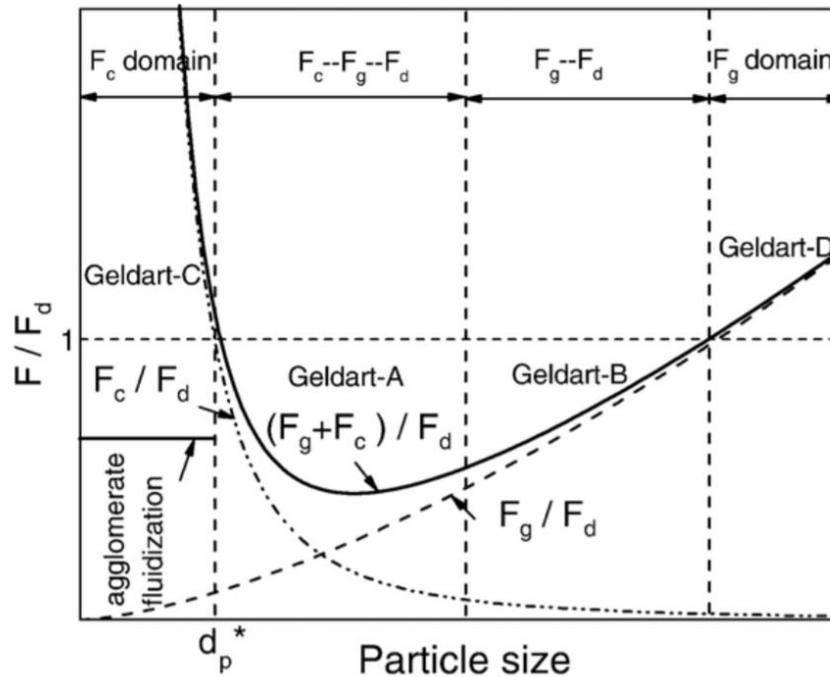


Figure 9. Relations entre les forces de traînée, de gravité et de cohésion en fonction de la taille des particules [37].

Seville et coll [35] ont aussi établi une comparaison entre l'intensité des différentes forces, exceptée celle correspondant à la traînée du gaz (Figure 10). L'intensité des forces capillaires et de van der Waals a été évaluée en considérant des surfaces lisses et rugueuses et pour des contacts respectivement de type sphère-sphère et plan-aspérité. Dans ce diagramme, nous observons que la prise en compte de la rugosité des poudres apparaît plus cohérente pour l'évaluation des forces inter-particulaires. En effet, pour des particules lisses disposant d'une taille supérieure à 1 mm, les forces de van der Waals et capillaires deviendraient comparables voire supérieures au poids, ce qui est aberrant en pratique. D'autre part, cette étude montre que, indépendamment de l'état de surface des poudres, plus la taille des particules est faible (typiquement pour des diamètres < 30 μm), plus les forces de capillarité et de van der Waals sont prédominantes devant les forces électrostatiques et de gravité.

La force capillaire est nettement plus importante que l'interaction de Van de Waals, mais son intensité peut être fortement limitée en fluidisation en l'absence d'humidité, après séchage des poudres. C'est pourquoi, dans la littérature, la majorité des auteurs s'accorde à dire que la présence des forces de van der Waals est la cause première des phénomènes observés durant la fluidisation des poudres fines (formation de bouchons et de passages préférentiels)

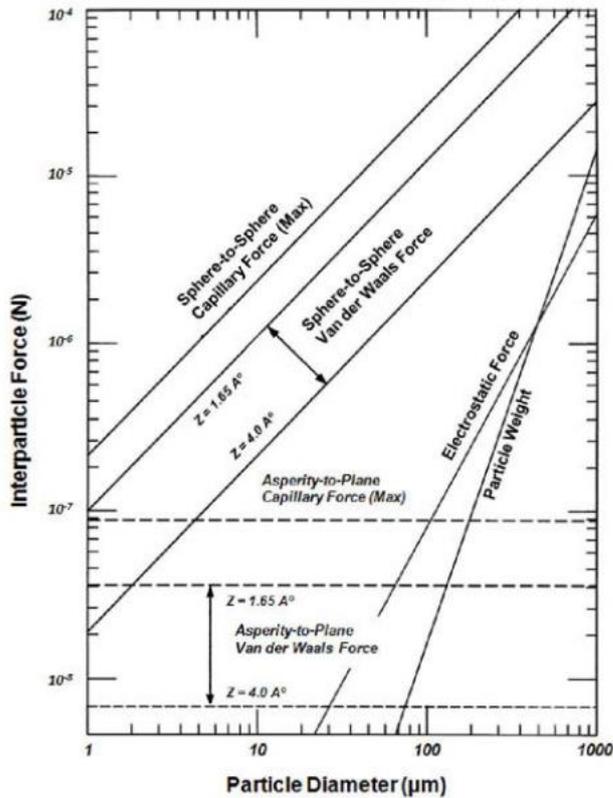


Figure 10. Ordres de grandeur des forces de cohésion en fonction de la taille des particules [31].

Hypothèses de calcul :

Milieu ambiant : air

Densité des particules : 3000 kg/m^3

Force de van der Waals :

Constante de Hamaker $H_a = 6,5 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

Distance inter-particules Z entre $1,65 \text{ \AA}$ et 4 \AA .

Les lignes pointillées représentent le calcul des forces en considérant un contact plan-aspérité, avec un rayon d'aspérité de $0,1 \text{ \mu m}$.

Force de capillarité :

Tension superficielle = $72,8 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$.

Forces électrostatiques :

Permittivité relative = 1

Densité de charge = 10 \mu C.m^2

I.4 Influence de la température et de la pression sur la fluidisation des poudres

Nous nous intéresserons ici seulement aux effets d'une augmentation de la température et d'une diminution de la pression, dans des conditions opératoires proches de celles retenues pour réaliser un dépôt par CVD en lit fluidisé.

I.4.1 Effet d'une augmentation de la température

Les études de la littérature montrent que l'augmentation de la température a un impact sur les forces hydrodynamiques et donc sur la vitesse minimale de fluidisation. D'après Botterill et coll [38] et Mathur et coll [39], ces variations sont essentiellement liées à l'augmentation de la viscosité et à la diminution de la masse volumique du gaz. Pour des particules de taille inférieure à deux millimètres, le régime d'écoulement est visqueux (Reynolds particulaire faible), et l'effet de l'augmentation de la viscosité prédomine sur celui de la diminution de la densité du gaz. Cela implique une diminution de la vitesse minimale de fluidisation. Les résultats obtenus par Rodríguez-Ruvalcaba et coll [40] sur des poudres non poreuses d'alumine (groupe A) montrent qu'une

élévation de la température jusqu'à 500 °C diminue la vitesse minimale de fluidisation de 30 %. En revanche, si le régime d'écoulement est inertiel (Reynolds particulaire élevé), l'effet de la densité du gaz devient prépondérant devant celui de la viscosité et U_{mf} augmente.

Par ailleurs, l'augmentation de la température a aussi un impact sur les forces inter-particulaires. Cet effet tend globalement à élever la composante de van der Waals, du fait de l'augmentation des points de contact entre les solides (via des déformations viscoélastiques du solide). Certains auteurs [41] [42] ont observé un changement de comportement des poudres, à l'origine issues de la catégorie A, vers un comportement caractéristique du groupe C (renardage).

I.4.2 Effet de la réduction de la pression

De façon générale, la majorité des auteurs [40] [43] [44] [45] affirment qu'à pression réduite la perte de charge en régime fixe diminue du fait des frottements visqueux négligeables au sein du fluide. En conséquence, ils observent une augmentation de la vitesse minimale de fluidisation. Toutefois, ces résultats expérimentaux ne sont observables que lorsque la pression devient inférieure à 10 kPa.

Kusakabe et coll [43] et Harris et coll [45] ajoutent de plus que la fluidisation est progressive au niveau du lit. Le processus démarre au sommet puis concerne des zones plus profondes au fur et à mesure que la vitesse du gaz de fluidisation augmente. En conséquence, il est difficile de déterminer une valeur constante pour la vitesse au minimum de fluidisation. Celle-ci varie dans une plage de valeurs et l'on parlera plutôt d'une vitesse minimale de fluidisation apparente (à pression réduite). D'après Rodríguez-Ruvalcaba et coll [40], ce phénomène est difficilement observable à l'œil nu si la hauteur du lit n'est pas suffisamment haute, mais peut être visualisé en revanche dans le tracé des variations de la perte de charge en fonction de la vitesse d'injection. Celui-ci fait alors apparaître une transition progressive entre les deux domaines : régime fixe et régime fluidisé.

I.5 Fluidisation des poudres fines

I.5.1 Mise en évidence des régimes de fluidisation ABF et APF

Comme évoqué précédemment, la fluidisation de poudres cohésives est rendue difficile par la formation de bouchons (particules agglomérées) et de passages préférentiels de gaz. Cependant, certains auteurs tendent à montrer que pour des vitesses de gaz suffisamment élevées, la fluidisation des particules fines peut être réalisée sous forme d'agglomérats individualisés. Deux comportements en fluidisation sont mis en avant dans la littérature :

Certaines poudres fines (nanométriques) se réarrangent en formant des clusters ultra-poreux homogènes en taille. Ce phénomène a été mis en évidence la première fois par Chaouki et coll [31], sur des particules d'Aérogel Cu-Al₂O₃. Les auteurs affirment qu'une augmentation de la vitesse du gaz au-delà de la vitesse minimale de fluidisation théorique (calculée par la relation d'Ergün) induit une rupture du renardage et conduit à la mise en fluidisation progressive du lit, essentiellement au niveau des bords et en haut du lit. La fluidisation du lit devient complète lorsque la vitesse du gaz est suffisante (par un excès de 0,04 m/s dans leur cas) et l'on assiste alors à un régime de fluidisation par agglomération (Figure 11a). Ce régime est caractérisé, de façon similaire à une fluidisation liquide-solide, par l'absence de bulles et une forte expansion de la couche fluidisée.

Dans d'autres études réalisées par Morooka et coll [46] et Pacek et coll [47], les particules s'agglomèrent pour former des structures de tailles irrégulières conduisant à une stratification au niveau du lit. Près du diffuseur, les agglomérats sont gros et de l'ordre du millimètre, tandis qu'ils sont plus petits en haut du lit (Figure 11b). Le régime de fluidisation se caractérise par une faible expansion du lit et une forte présence de bulles. Morooka et coll [46] affirment cependant qu'en augmentant davantage la vitesse du gaz, les gros agglomérats se fragmentent pour former des agglomérats homogènes en taille. Le comportement en fluidisation devient similaire à celui obtenu par Chaouki et coll [31], mais implique une forte élutriation des particules fines.

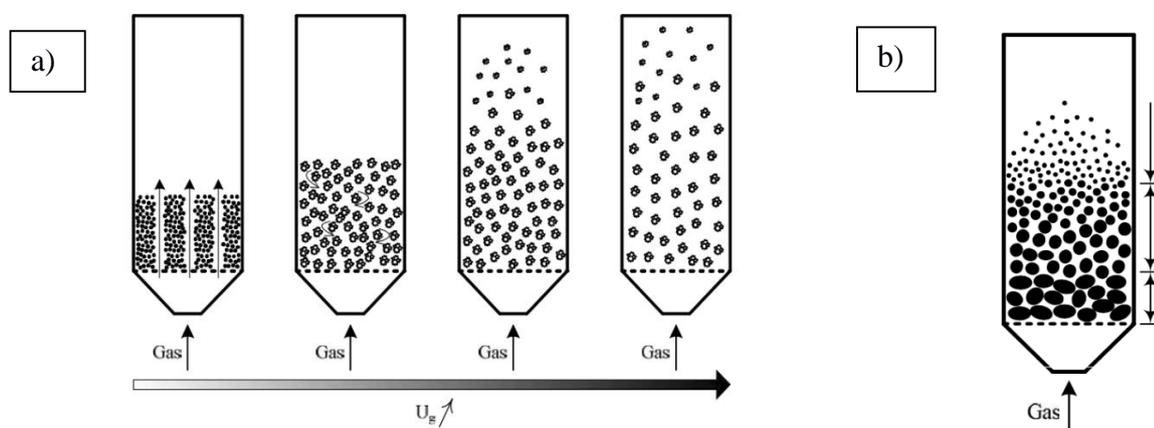


Figure 11. Fluidisation en régime : a) APF et b) ABF

Wang et coll [48] ont également observé ces deux comportements lors de la fluidisation d'une variété de nanopoudres de silice. En étudiant de plus près leurs caractéristiques, en particulier la taille des agglomérats et la densité des lits, les auteurs ont établi une nouvelle classification des poudres cohésives. D'un côté, le régime APF pour fluidisation particulaire d'agglomérats (Figure 11a), en référence aux résultats obtenus par Chaouki et coll [31] et de l'autre, le régime ABF signifiant la fluidisation bouillonnante d'agglomérats (Figure 11b). L'ensemble des caractéristiques des deux comportements est détaillé dans le tableau 1 ci-dessous. Cette classification a été par la

suite adoptée par la communauté scientifique et est évoquée à plusieurs reprises dans la littérature [49] [50]. L'état actuel des connaissances est tel qu'il reste difficile de prévoir le comportement global d'une poudre à partir des caractéristiques individuelles des particules qui la constituent.

Propriété	APF	ABF
Taille des particules primaire	Nanoparticules	Microniques/Submicroniques/Nanoparticules
Densité aérée (lit constitué d'agglomérats)	Faible (< 100 kg/m ³)	Élevée (>100 kg/m ³)
Propriétés des agglomérats	Complexes (MSA)* : Poreux	Simple (SSA)* : denses, lourds
Bullage	Absence de bulles	Présence de bulles
Expansion du lit (H ₀ = hauteur initiale)	Forte (H/H ₀ > 2)	Faible (H/H ₀ < 2)
Vitesse minimale de fluidisation	Faible	Élevée
Distribution de taille des agglomérats	Homogène	Stratification
Elutriation	Faible	Forte

Tableau 1. Comparaison des comportements APF et ABF [48].

**MSA, SSA : Multi- ou Single-Stage Agglomerates*

I.5.2 Morphologie et propriétés des agglomérats

Selon Yao et coll [48], le régime APF (fluidisation particulaire d'agglomérats) est caractérisé par la formation d'agglomérats complexes (Multi-Stage Agglomerates -MSA). Ces derniers sont générés en trois étapes : les particules primaires se lient les unes aux autres pour donner naissance à des structures tridimensionnelles de taille submicronique (Figure 12a). Ces structures se regroupent ensuite pour former des agglomérats simples dont la taille est généralement comprise entre 1 et 100 microns (Figure 12b). Enfin, lors de leur mise en fluidisation, les agglomérats simples s'assemblent en des structures complexes (Figure 12c).

La structure tridimensionnelle de base permet d'expliquer le comportement des agglomérats complexes en fluidisation APF. En effet, cette structure engendre une porosité très élevée dans le lit fixe avant fluidisation. Le nombre de points de contact entre les agglomérats simples est limité et la distance les séparant est donc relativement importante. Ainsi les forces hydrodynamiques apportées par un courant gazeux peuvent facilement rompre le lit fixe ainsi que les chemins préférentiels. Dans le cas d'un régime ABF, il n'existe pas de structure tridimensionnelle en réseau. Il en résulte que les agglomérats simples sont constitués d'amas de particules primaires (Figure 12d). Le lit fixe, plus dense et plus compact, est en conséquence plus difficile à rompre.

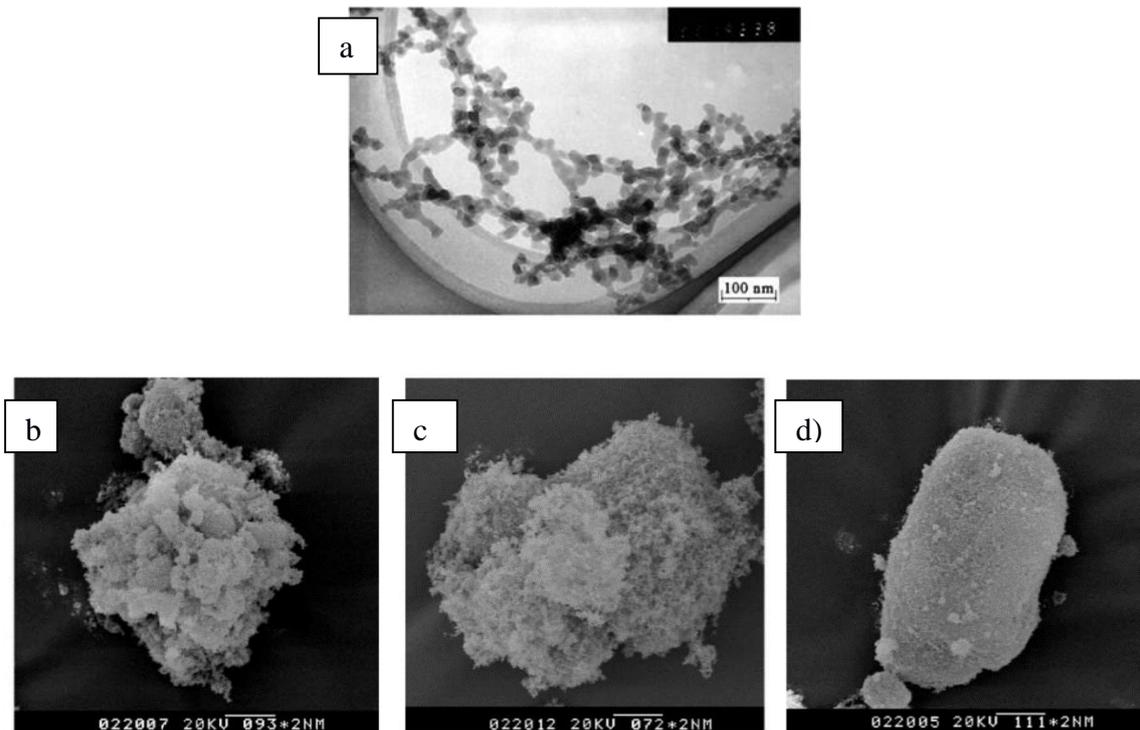


Figure 12. Clichés obtenus au microscope électronique à partir de l'Aerosil 300 en régime APF – a) Structure tridimensionnelle, b) Agglomérat simple, c) Agglomérat complexe - d) Agglomérat simple d'Aérosil 150 en régime ABF [48].

D'après Hakim et coll [51], les agglomérats suivent durant leur fluidisation, du fait des nombreuses collisions entre eux et des forces exercées par le gaz, un processus dynamique de désagglomération et de reformation. Il en résulte que leurs tailles ainsi que leurs formes sont continuellement changées. Cette dynamique concerne essentiellement les agglomérats (simples ou complexes) dont les particules primaires sont liées de façon « lâche » par des interactions de type van der Waals. Dans ce cas-là, les agglomérats sont dit éphémères (ou dynamiques), c'est-à-dire suffisamment friables pour se désagglomérer en fluidisation. En revanche, si les liaisons entre particules sont trop fortes, ce qui serait dû à une coagulation des particules en présence d'humidité (formation de ponts capillaires), les agglomérats formés auront tendance à être indivisibles durant leur mise en fluidisation. Les auteurs préconisent de les éliminer en effectuant un tamisage des poudres. Le séchage des poudres avant leur mise en fluidisation est également une étape importante afin de limiter la formation d'agglomérats persistants via les ponts capillaires.

I.5.3 Détermination de la taille moyenne de l'agglomérat

Plusieurs méthodes théoriques et expérimentales sont évoquées dans la littérature afin d'estimer la taille moyenne de l'agglomérat [15b]. Nous donnons ici quelques techniques susceptibles d'être utilisées durant les travaux de recherche.

I.5.3.1 Méthodes théoriques :

Parmi les méthodes théoriques, le bilan des forces exercées sur l'agglomérat, au minimum de fluidisation, est une technique à laquelle plusieurs auteurs ont eu recours.

Selon Chaouki et coll [31], l'agglomérat atteint une taille d'équilibre, au minimum de fluidisation, lorsque son poids compense les forces de van der Waals impliquées entre chaque particule primaire. L'équation peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Poids flottant} = \text{Force de van der Waals} \\ \frac{g(\rho_a - \rho_f)\pi d_a^3}{6} = \frac{h\bar{\omega}}{8\pi Z^2} \left(1 + \frac{h\bar{\omega}}{8\pi^2 Z^3 H_r}\right) R_{as} \end{array} \right. \quad (19)$$

Les auteurs ont résolu cette équation pour des particules de silice indéformables (fluidisées avec l'air), à partir des données issues des travaux de Krupp. Ils ont choisi une valeur de 4 Å pour Z, soit la distance pour laquelle la force de van der Waals est maximale.

Une autre technique consiste à résoudre l'équation d'Ergün (eq. (3)) en introduisant la valeur de la vitesse minimale de fluidisation apparente obtenue expérimentalement, ainsi que la hauteur mesurée H_{mf} et la chute de pression ΔP_{mf} , ce qui permet d'en déduire $d_{3,2}$. La masse volumique de l'agglomérat, (porosité intra-agglomérat incluse) étant nécessaire pour le calcul, certains auteurs [48] [31] ont choisi de l'assimiler à la masse volumique non tassée de la poudre avant fluidisation. Cette méthode de détermination de la valeur d' U_{mf} fournit un bon ordre de grandeur du diamètre de l'agglomérat.

Ces équations sont valides uniquement au minimum de fluidisation. Or, pour des vitesses supérieures à U_{mf} , l'intensité de la force de traînée mise en jeu ainsi que les nombreuses collisions entre agglomérats influencent grandement le diamètre moyen de l'agglomérats.

I.5.3.2 Méthodes expérimentales

Afin de tenir compte de la complexité des phénomènes au-delà de U_{mf} , une technique basée sur l'analyse d'image est souvent utilisée dans la littérature, aussi bien pour les régimes APF que ABF [15b]. Deux possibilités existent :

Une mesure in-situ : expérimentalement la mesure des tailles d'agglomérats est généralement réalisée via l'utilisation d'une caméra CCD, placée en vis-à-vis d'un laser (de part et d'autre de la colonne). La visualisation des agglomérats se fait la plupart du temps au niveau de la surface du lit.

L'inconvénient de cette technique est qu'il est généralement peu probable que la taille des agglomérats à la surface du lit fluidisé soit représentative de l'ensemble du lit. Les caméras CCD restent fréquemment utilisées dans la littérature [51] [50] [48] [52], notamment afin d'évaluer l'influence des paramètres tels que la vitesse de gaz, ou encore la vibration (amplitude, fréquence) sur la taille de l'agglomérat.

Un prélèvement et une observation au MEB : l'échantillon est prélevé par aspiration ou bien à l'aide d'un ruban adhésif et son observation au MEB permet d'estimer la taille moyenne des agglomérats. La fragilité des agglomérats, susceptibles de se casser durant la manipulation, constitue une limite pour cette technique. En effet, Nam et coll [50] ont obtenu des tailles d'agglomérats bien inférieures à celles mesurées *in-situ*.

Enfin, nous évoquons une troisième technique, basée sur l'équation de Richardson-Zaki, qui permet normalement de décrire l'expansion du lit lors d'une fluidisation homogène liquide-solide [53].

Le principe général [44] est de mesurer l'expansion du lit en fonction de la vitesse du gaz et d'en déduire la vitesse terminale de chute des agglomérats U_{ta} , elle-même fonction de la taille de l'agglomérat. La méthode est basée selon deux hypothèses : (i) les agglomérats poreux se comportent comme des particules solides et (ii) comme évoqué plus haut, la fluidisation doit se comporter de la même manière que pour une fluidisation liquide-solide, c'est-à-dire avec une forte expansion du lit et en absence de bulles. La relation de Richardson-Zaki se traduit par [49] :

$$\frac{U}{U_{ta}} = \varepsilon_a^n \quad (20)$$

où : U est la vitesse du gaz, et ε_a représente la porosité inter-agglomérats dans les conditions de lit fluidisé. L'exposant n dépend de l'écoulement du gaz [35] ; sa valeur est souvent prise égale à 5 dans la littérature [31] [48]. Par contre, sous ces hypothèses, elle n'est pas valide dans le cas d'un régime ABF.

I.5.4 Techniques d'amélioration de la fluidisation

Comme indiqué précédemment, la fluidisation des poudres cohésives est parfois possible sous forme d'agglomérats. Dans la majorité des cas, la fluidisation de ce type de poudres peut néanmoins poser plusieurs problèmes tels que l'élutriation des particules, la détérioration des transferts de matière et de chaleur et enfin la défluidisation d'une partie importante de la couche du lit (essentiellement sur la partie inférieure du lit, en régime ABF) [15b].

Afin d'améliorer la qualité de la fluidisation, un apport d'énergie extérieure peut être employé de façon à vaincre les forces de cohésion. Les techniques les plus répandues sont l'agitation mécanique, l'application d'un champ acoustique ou magnétique. Nous ne détaillerons dans ce chapitre bibliographique que la technique de vibration mécanique. Il s'agit en effet d'une méthode susceptible d'être employée durant ces travaux de recherche.

Ajout d'une vibration mécanique

L'application de la vibration est reconnue pour améliorer la fluidisation des particules cohésives. L'énergie de vibration est transmise au niveau de la colonne par l'intermédiaire d'un tapis vibrant. Jaraiz et coll [54] et d'autres auteurs [55] [56] [57] ont identifié différents comportements des poudres cohésives soumises à la vibration :

- Pour les poudres fluidisables en régime APF, l'application de la vibration tend à diminuer la vitesse minimale de fluidisation ainsi que la taille des agglomérats. Le comportement reste cependant le même, à savoir une fluidisation avec une forte expansion et une absence de bulles. En régime ABF, la vibration réduit la taille des agglomérats ainsi que le degré de ségrégation au niveau du lit.
- Certaines poudres non fluidisées sans apport d'énergie peuvent être mises en fluidisation par l'intermédiaire de la vibration.

L'intensité de la vibration apparait comme étant un critère important pour l'optimisation de la fluidisation des particules. Elle est estimée à l'aide d'un paramètre adimensionnel T qui est le rapport de l'accélération appliquée (fonction de la fréquence f et de l'amplitude de la vibration A en $m.s^{-1}$) et d'accélération de la pesanteur :

$$T = \frac{2\pi f A}{g} \quad (21)$$

Selon Mawatari et coll [58] et Levy et coll [57] l'augmentation de l'intensité par le biais soit de la fréquence soit de l'amplitude de vibration conduit à une diminution de U_{mf} , de la taille des agglomérats, et du phénomène d'élutriation. Pour d'autres auteurs dont Wank et coll [59] et Cadoret et coll [52], [60], l'augmentation trop importante de ce paramètre conduit à un effet inverse au niveau de la taille des agglomérats. Ils l'expliquent par le fait que, d'un côté, les forces ajoutées permettent de casser les gros agglomérats, mais de l'autre, elles augmentent la probabilité de contacts entre les petits agglomérats.

La fluidisation sous vibration peut être également influencée par d'autres paramètres qui sont la vitesse du gaz, la hauteur du lit et la direction de la vibration. En effet, Marring et coll [61] ont montré que pour une intensité de vibration donnée, la fluidisation était possible à partir d'une vitesse critique du gaz. Ainsi, selon ces auteurs, la qualité de fluidisation dépend du couplage des deux paramètres : vitesse du gaz et intensité de vibration. Alavi et coll [62] ont observé, sur des particules de Y_2O_3 submicroniques, une amélioration significative de la fluidisation assistée par la vibration lorsque le rapport H_0/D_{colonne} est pris égal à 4. D'autre part, ces derniers ont également observé de meilleurs résultats avec une vibration horizontale, des oscillations verticales ne permettant pas d'obtenir une fluidisation satisfaisante.

II. Dépôt chimique en phase gazeuse.

II.1 Principe de la CVD/CVI

Dans le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) [63] un ou plusieurs gaz sont mis en contact avec la surface à recouvrir (substrat). Le chauffage du substrat provoque une réaction chimique hétérogène conduisant à la formation d'un dépôt solide. La chambre de dépôt est une enceinte ouverte aux deux extrémités, parcourue par un flux de gaz vecteur entraînant le ou les gaz précurseurs du solide. Le mélange gazeux traverse des zones chaudes et des réactions chimiques en phase gazeuse ont lieu. Au niveau de la surface du substrat, des espèces chimiques sont adsorbées avec ou sans réaction chimique. Certaines de ces espèces réagissent en surface formant ainsi le dépôt. Les produits des réactions sont ensuite désorbés, puis évacués vers la sortie du réacteur. La figure 13 ci-dessous récapitule plus en détail les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu lors d'un dépôt chimique en phase vapeur.

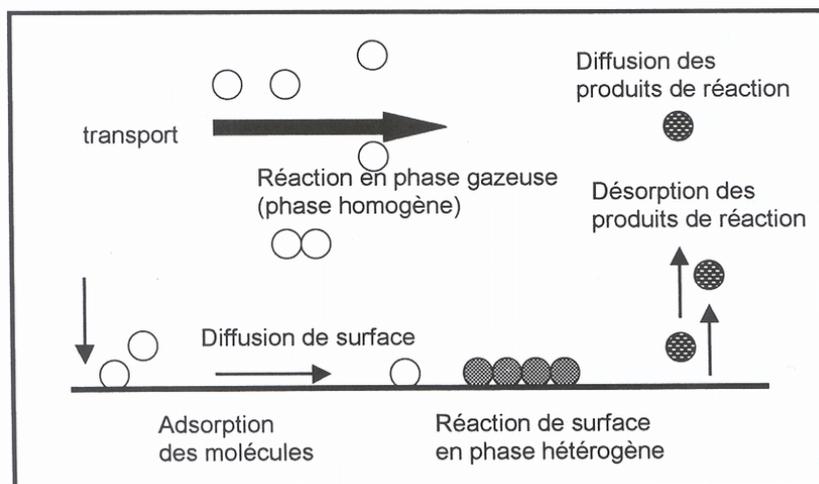


Figure 13. Étapes élémentaires dans la formation d'un revêtement par CVD [137].

Le procédé CVI [64], souvent utilisé lors de l'élaboration des CMC, relève des mêmes processus physico-chimiques que ceux intervenant en CVD. Cependant, lorsque le mélange gazeux arrive au voisinage du substrat poreux (par exemple : une préforme fibreuse), il se produit un phénomène supplémentaire qui est le processus d'infiltration. Le gaz pénètre par diffusion dans les pores jusqu'au cœur de la préforme et vient y déposer par réaction chimique un dépôt solide.

Par exemple, dans le cas du dépôt de carbone à partir du propane, l'infiltration est généralement pratiquée à basse température ($T < 1000^{\circ}\text{C}$), pour abaisser la vitesse des réactions hétérogènes et sous pression réduite ($< 20 \text{ kPa}$) afin d'augmenter la diffusivité des espèces gazeuses [65].

II.2 Cas du dépôt de pyrocarbone à partir d'hydrocarbures

Les techniques de CVD/CVI du pyrocarbone sont très diversifiées : les procédés sont en effet spécifiques d'une application donnée et du produit formé. Historiquement, l'industrie électrique a été l'un des premiers domaines d'application du pyrocarbone dans les années 50 : des revêtements de PyC sur des baguettes de céramiques ou sur des sphères de silice, dans des réacteurs à lit tournant, entraînent dans la fabrication de résistances électriques et de microphones [66][67]. L'industrie nucléaire a également utilisé le PyC pour revêtir des particules de combustibles dont la taille est de l'ordre du millimètre [68]. Ces dernières ont été traitées par l'utilisation de réacteurs à lit à jet. Un autre domaine très important du pyrocarbone est celui de l'industrie des matériaux composites C/C. Le PyC constitue la matrice de ces matériaux, formée par infiltration de préformes fibreuses, au moyen de différentes techniques de CVI [65].

De nombreux PyC de nature variée ont pu être observés et caractérisés à différentes échelles. La définition d'une structure et d'une texture du PyC est donc complexe. En conséquence, de multiples termes sont employés pour décrire ce matériau ; ils sont différents suivant les auteurs, les domaines d'application, et les techniques d'élaboration.

II.2.1 Définition

Le pyrocarbone est un matériau constitué majoritairement de carbone hybridé sp_2 , Son organisation spatiale est proche de celle du graphite cristallin, mais en diffère par la présence de défauts structuraux (contenant des joints de domaines, des disclinaisons et des défauts ponctuels). Ces derniers sont responsables d'une désorganisation à longue distance des couches graphitiques (Figure 14). On parle aussi de structure turbostratique, eu égard à la désorientation entre les couches successives.

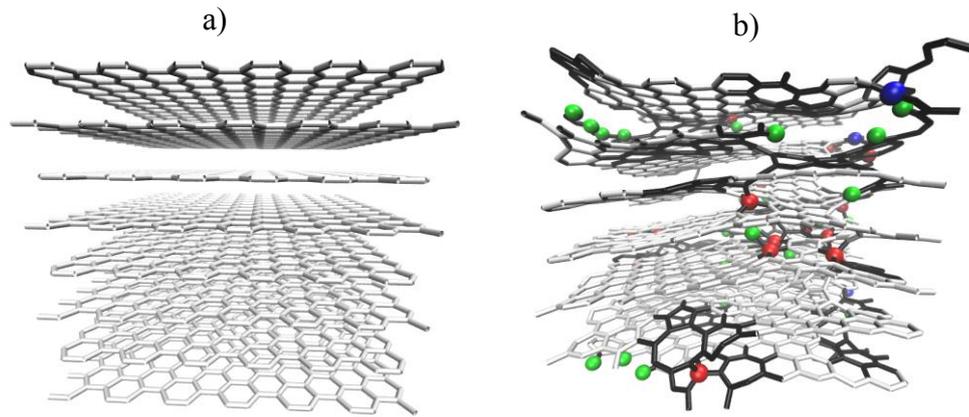


Figure 14. Vue en perspective de deux échantillons de $2,6 \times 2,6 \times 2,6 \text{ nm}^3$ [69] ; a) Graphite hexagonal, b) pyrocarbone laminaire. Liaisons blanches : fragments purement hexagonaux (graphéniques) ; liaisons noires : le reste ; sphères bleues et rouges : atomes de C divalents et tétravalents ; sphères vertes : atomes d'hydrogène.

Il existe néanmoins, localement, des domaines au sein desquels les atomes s'ordonnent suivant des couches planes, empilées de façon parallèle et équidistante. Ces séquences d'empilement constituent les Unités Structurales de Base (USB) ou domaines cohérents (Figure 15) et sont assimilés à des cristallites [70]. Dans l'industrie des composites C/C, des types microstructuraux ont été établis en fonction de la dimension et de l'orientation des cristallites dans l'espace.

Ces grandeurs sont accessibles en diffraction des rayons X et en microscopie électronique en transmission à partir de plusieurs paramètres [71] : L_a ou L_l (extension latérale moyenne des couches carbonées), L_c (hauteur moyenne des domaines cohérents), d_{002} (distance inter-plan moyenne au sein des domaines), N (nombre moyen de couches constituant le cristallite) et β (ou OA : ouverture angulaire de l'arc de diffraction 002). Ce dernier paramètre est obtenu par analyse en diffraction électronique (SAED, sous TEM) et correspond à la désorientation des domaines cohérents par rapport au plan d'anisotropie parallèle à la surface du substrat.

D'autres techniques ont été développées pour quantifier l'anisotropie du PyC. La méthode de la mesure de l'angle d'extinction A_e , sur les croix de Malte en microscopie électronique en lumière polarisée est aujourd'hui la plus répandue [71] [72]. Plus la valeur de cet angle est élevée, plus l'anisotropie du pouvoir réflecteur est importante, ce qui traduit une anisotropie du matériau d'autant plus forte dans la zone observée. Si A_e , β (ou OA) sont relatifs à la texturation anisotrope du matériau, par contre, L_a , L_c et N sont des paramètres de structure, caractéristiques de la quantité de défauts. Nous verrons dans la suite comment ces caractérisations peuvent être utilement complétées par l'analyse des spectres de diffusion Raman.

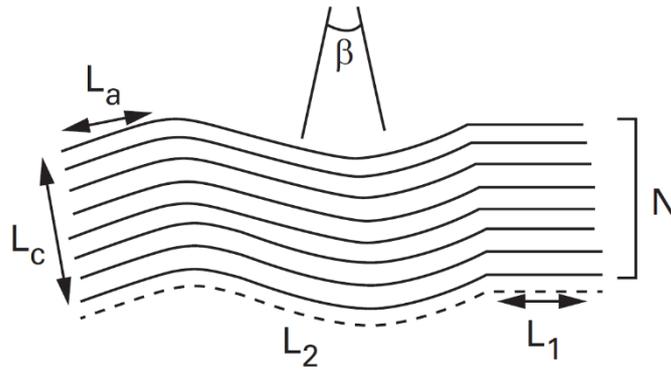


Figure 15. Schématisation d'un domaine cohérent ou d'une unité structurale de base (USB)[67]. N est le nombre de franges empilées dans une USB, L_1 est la longueur d'une frange rectiligne, L_2 est la longueur d'une frange distordue, β est l'angle moyen de désorientation, N et L_1 sont plus ou moins directement reliés aux paramètres L_c et L_a .

II.2.2 Texturation, caractérisation et mécanisme de dépôt des pyrocarbones

II.2.2.1 Cas des pyrocarbones pour l'élaboration de combustible nucléaire

Dans l'industrie nucléaire, Bokros s'est intéressé à la structure des dépôts en fonction des conditions opératoires [73]. Il a réalisé des dépôts à partir d'un mélange méthane/hélium à pression atmosphérique et a fait varier les paramètres suivants : température moyenne du lit, pression partielle du méthane, le temps de séjour (fonction du volume réactionnel et du débit volumique du mélange gazeux) et surface du lit de particules. Bokros a fait varier ce dernier paramètre en faisant varier le diamètre des particules (UC_2) entre 150 et 250 μm et la masse initiale du lit entre 15 et 75 g. L'observation des dépôts de PyC en microscopie optique en lumière polarisée lui a permis de définir trois types microstructures en fonction de la température (Figure 16). À haute température (1900 °C) et pour des pressions partielles de méthane très faibles (< 2 kPa), il met en évidence au sein du PyC la présence de grains ou de cônes de taille variable au sein des dépôts, qu'il nomme : pyrocarbones « granulaires » ou « colonnaires ». A basse température (1200 °C), la présence de grains ou de cônes est limitée voire inexistante. Il distingue néanmoins deux types de pyrocarbones : les pyrocarbones isotropes optiquement non actifs et les pyrocarbones laminaires ; qui présentent une croix de Malte plus ou moins contrastée en lumière polarisée lorsque le dépôt a été fait sur un objet de section circulaire.

Pour expliquer la formation des différents pyrocarbones, en fonction des paramètres d'élaboration, Bokros propose dans une autre étude [74] un mécanisme de formation propre à chaque nature de dépôt. Il considère que c'est l'état d'avancement des réactions de pyrolyse qui régit un mécanisme donné et donc un dépôt de PyC de nature fixée.

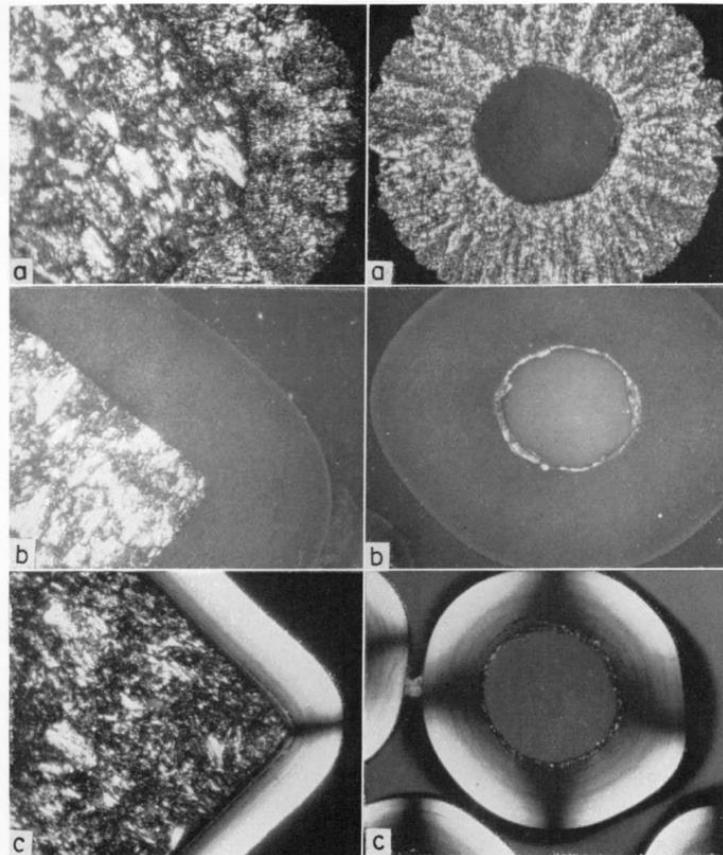


Figure 16. Clichés obtenus en microscopie optique à lumière polarisée (MOLP) par Bokros [73]. a) texture granulaire ; b) texture isotrope ; c) texture laminaire. Observation à faible grossissement ($\times 75$).

Pour les variétés de PyC basse température (isotropes et laminaires), Bokros propose un modèle de formation qui met en compétition le dépôt sur le substrat de molécules aromatiques planes et lourdes générées en phases gazeuse et l'incorporation au dépôt de gouttelettes ou de suie, de degré de viscosité variable, et provenant de la nucléation en phase homogène de complexes aromatiques (Figure 17). Tant que les conditions opératoires ne permettent pas d'atteindre un degré de pyrolyse tel qu'il y ait sursaturation de la phase gazeuse en espèces lourdes conduisant à une nucléation en phase homogène, le dépôt est de type laminaire (rapport S/V suffisamment élevée, pression partielle en méthane et temps de séjour pas trop élevés). Ce dépôt serait formé par condensation de molécules planes sur le substrat, qui s'aligneraient de façon plus ou moins parallèle entre eux et au substrat. Plus les réactions de pyrolyse sont avancées, plus les espèces aromatiques intervenant dans le dépôt sont de taille importante et s'alignent plus facilement, ce qui conduit à des dépôts possédant une orientation préférentielle des cristallites et une densité élevée. Par contre, si les conditions opératoires entraînent un degré de pyrolyse élevée, les gouttelettes issues de la nucléation en phase homogène pourraient être susceptibles de venir s'incorporer au dépôt, et conduiraient à une nette baisse du degré d'organisation et de la densité du PyC. Le dépôt serait alors de type isotrope.

Enfin, le PyC colonnaire, formé plutôt à haute température, serait engendré par un mécanisme différent. Bokros suggère qu'il existe une croissance cristalline hétérogène ordonnée, principalement réalisée à partir de petits fragments d'hydrocarbures gazeux, formés par des réactions de pyrolyse peu avancées. La croissance des plans graphéniques en phase hétérogène plutôt qu'en phase homogène, conduirait ainsi à la formation de domaines cohérents.

Ce modèle a le mérite d'être un des premiers de la littérature ; par contre il a été partiellement modifié dans des travaux ultérieurs.

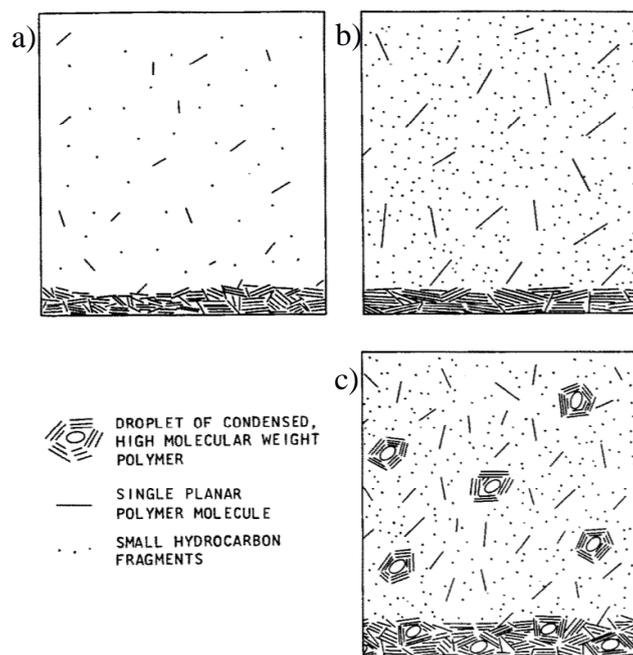


Figure 17. Schéma des mécanismes de dépôt de carbone à 1400 °C [74]. a) faible concentration en méthane et surface de lit élevée : laminaire faiblement organisé. b) concentration en méthane élevée et surface de lit élevée : laminaire hautement organisé. c) concentration en méthane élevée et faible surface de lit : isotrope.

La différence de densité et de texturation des pyrocarbones a été mise à profit pour l'élaboration des particules dites TRISO. Ce concept de combustible nucléaire repose sur la préparation d'un lit de billes (Pebble Bed), d'un diamètre d'1 mm environ, dans lesquelles le noyau fissile est enrobé par des couches étanches composées successivement de PyC poreux (buffer), de PyC dense (couche interne), de SiC et enfin de PyC dense (couche externe). Les propriétés recherchées en fonction de la nature du PyC sont les suivantes : pour le buffer, il s'agit d'une couche d'accommodation, peu dense, pouvant être déposée rapidement, alors que pour les autres pyrocarbones, la couche est nécessairement dense afin de ralentir au mieux les produits de fission et aussi de protéger la couche de SiC (constituant également une barrière étanche). Une caractérisation plus fine des dépôts de PyC, notamment en microscopie électronique en transmission à haute résolution (Figure 18), a été réalisée par Hélyary et coll [75]. Le cliché au niveau du PyC buffer met en évidence une

désorientation des franges du réseau (002) du PyC, signe que celui-ci est isotrope à très courte distance (de l'ordre de quelques nanomètres). L'angle d'ouverture OA mesuré pour ce dépôt est supérieur à 100° . À l'inverse, la désorientation des franges est limitée pour le PyC dense, ce qui est cohérent avec les observations faites par Bokros en microscopie électronique. Les auteurs affirment cependant que ce dernier est isotrope à longue distance et son angle d'ouverture est estimé à 60° .

En raison des températures élevées pour réaliser le dépôt dense de PyC à partir du méthane (environ 1900°C), les études se sont orientées vers l'utilisation d'hydrocarbures insaturés tels que les alcènes et des alcynes [68]. Le procédé de référence est le craquage de l'acétylène (C_2H_2) pour le buffer et celui du propylène (C_3H_6) pour les pyrocarbones denses (externe et interne). La température de dépôt est de l'ordre de 1200 à 1400°C et avec une vitesse moyenne de dépôt de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{m}/\text{min}$ ($\sim 10 \mu\text{m}/\text{min}$) pour le buffer et de quelques $\mu\text{m}/\text{min}$ ($\sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$) pour les pyrocarbones denses.

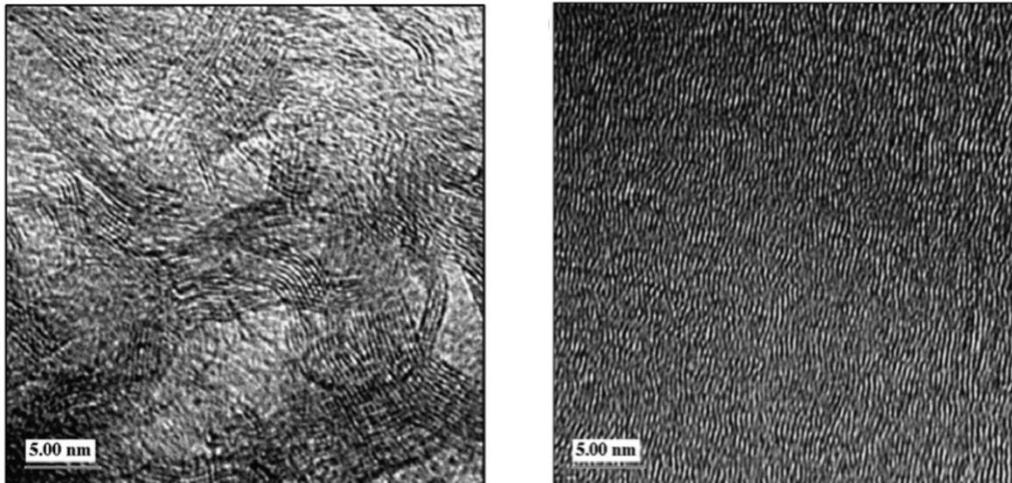


Figure 18. Mise en évidence en microscopie électroniques à haute résolution des franges de réseau 002 du pyrocarbone [73]. A gauche : cas du PyC Buffer. A droite : cas du PyC dense.

II.2.2.2 Cas des pyrocarbones pour l'élaboration des composites C/C

Pour élaborer des composites C/C, il s'agit d'infiltrer un réseau poreux constitué par des fibres de C de moins de $10\mu\text{m}$ de diamètre, tissées ou non tissées. Les conditions sont généralement de température assez basse ($< 1400^\circ\text{C}$) et les pressions sont faibles pour permettre la diffusion des gaz.

Les travaux menés au sein du LCTS à partir de la décomposition du propane font état de cinq PyC différenciables par leur degré d'anisotropie (Figure 19, Tableau 2) [76] [77]. Ces derniers ont été obtenus à basse température ($< 1150^\circ\text{C}$) en faisant varier les paramètres d'élaboration tels que la pression du gaz précurseur ($0,5$ à 10 kPa), le temps de séjour ($0,05$ à 10 s) et la surface spécifique du substrat (ratio S/V), par l'emploi de différentes structures de type : fibreuses, nid d'abeille ou cylindriques.

Le plus connu des types texturaux est le **pyrocarbone laminaire rugueux (LR)**. Il s'agit d'un pyrocarbone présentant à la fois une forte densité de $2,13 \text{ g/cm}^3$ (contre $2,26 \text{ g/cm}^3$ pour le graphite), et une forte anisotropie. En effet, son angle d'extinction (A_e) mesuré à 550 nm est de l'ordre de 16° . Une autre famille de forte densité ($2,09 \text{ g/cm}^3$) a été mise en évidence et nommée **pyrocarbone laminaire régénéré (LRe)**. Il est pour sa part constitué de $6,7 \%$ d'hydrogène et présente également une forte anisotropie, $A_{e550\text{nm}}=17^\circ$. Un troisième type de pyrocarbone est largement cité dans la littérature et présente une plus faible densité ($1,8 < d < 1,95$) et une anisotropie inférieure : $A_{e550\text{nm}} = 8^\circ$. Il s'agit en fait d'une famille appelée **pyrocarbone laminaire lisse (LL)**. Le taux d'hydrogène, déterminé sur ces matériaux est de l'ordre de $2,1 \%$. Lorsque l'anisotropie chute encore d'avantage, on parle alors de **laminaire sombre (LS)** ($A_{e550\text{nm}} = 5^\circ$) ou même de **pyrocarbone isotrope (I)** si l'on distingue très difficilement ou plus de croix de Malte.

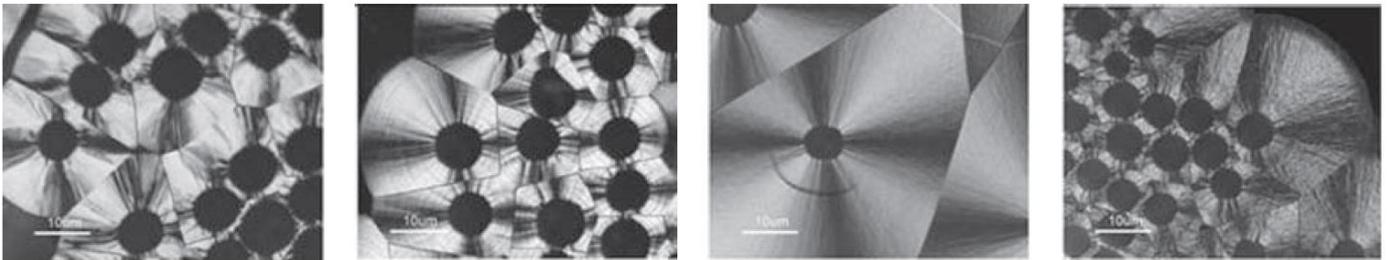


Figure 19. PyC laminaires rugueux (LR), régénéré (LRe), lisse (LL) et sombre (LS) en MOLP polariseur et analyseur croisés [69] [77].

		Laminaire Rugueux	Laminaire Régénéré	Laminaire Lisse	Laminaire Sombre	Isotrope
Densité de défaut	FWHM _D	80-100	110-160	150-200	110-140	50-200
	(cm ⁻¹)					
Anisotropie	OA°	20°-30°	30-40°	-60°-70°	80°-90°	>90°
	L _a (nm)	4-6	2,5-5	2-4	< 3	< 2
	L _c (nm)	4,5-7	2,5-6	2-4	< 3	< 3
	A _e (°)	15°-23°	15°-23°	10°-14°	5°-10°	0°-5°
	Densité (g.cm ⁻³)	2,1-2,2	2,05-2,15	1,8-2,0	1,7-1,9	1,7-1,9

Tableau 2. classification des pyrocarbones en fonction de leurs propriétés physiques [69].

Bien que l'anisotropie du matériau soit un paramètre changeant d'une texturation à une autre, cette propriété ne permet pas de distinguer complètement les pyrocarbones entre eux. La densité de défauts plans du PyC est un second paramètre à prendre en compte : il permet notamment la différenciation des textures LR et LRe. En effet, dans le cas du pyrocarbone laminaire régénéré, le taux de défauts 2D est bien supérieur à celui du pyrocarbone laminaire rugueux [29]. Vallerot et coll [77], après avoir élaboré et analysé plusieurs types de pyrocarbones, ont ainsi établi une classification empirique (cf tab.2) permettant de classer les matériaux à partir du taux de défauts plans, donné par la largeur à mi-hauteur de la bande D – $FWHM_D$ (obtenu à l'aide de la spectroscopie Raman) ou bien du paramètre L_a obtenu en DRX ou en SAED (sous TEM), et de l'anisotropie (paramètres OA , A_e).

La corrélation entre conditions d'infiltration et microstructure des pyrocarbones déposés a fait l'objet de nombreux travaux de recherche au LCTS. Des mécanismes de dépôt ont été proposés à partir de la décomposition du propane, notamment en ce qui concerne les pyrocarbones laminaires rugueux, lisse et régénéré. Là encore, c'est le degré d'avancement des réactions en phase homogène qui contrôle un processus hétérogène donné et donc une structure du pyrocarbone caractéristique. Le Poche et coll [79], suite aux travaux de recherche effectués par ses prédécesseurs Féron et coll [81] et Lavenac et coll [82][83], se sont attachés à comprendre l'étape hétérogène de formation du pyrocarbone. Les investigations ont permis d'identifier trois mécanismes permettant d'expliquer la genèse des pyrocarbones laminaires rugueux, lisses et régénérés. Les transitions microstructurales observées LR>LL>LRe apparaissent lorsque la maturation des gaz est favorisée par : i) l'augmentation de la température, ii) l'augmentation de la pression (pression totale ou partielle) iii) l'élévation du temps de séjour et enfin iv) un ratio S/V faible.

- **Le pyrocarbone LR** serait ainsi formé à partir d'espèces en C_3 , éventuellement radicalaires, qui correspondent à un degré de maturation de la phase gazeuse très limité. La croissance des couches de graphène s'effectuerait par chimisorption de ces espèces, sur des sites zig-zag situés en bordure des couches en cours de croissance (Figure 20a). L'addition des molécules sur ces sites permet la formation de cycles aromatiques supplémentaires. Quant à l'étape de nucléation, Le Poche et coll suggèrent qu'un germe chimisorbé bidimensionnel, formé d'au minimum deux cycles aromatiques est nécessairement impliqué. La formation de ce germe, que ce soit en phase homogène ou en phase hétérogène, demeure encore mal comprise. Les travaux plus récents de modélisation structurale des PyC [84] suggèrent que de nombreux motifs de type « dislocation-vis », présents dans la structure, pourraient jouer un rôle important dans la croissance. Ce type de mécanisme induit un dépôt fortement anisotrope à l'échelle nanométrique comme à l'échelle micrométrique. Ce mode de

croissance, ordonné et faiblement étendu latéralement, entraîne la transmission des défauts de surface sous forme de cône traversant toute la couche (Figure 21a).

- En ce qui concerne la formation du **pyrocarbone LL**, des espèces de nature différente ont été mises en évidence comme précurseurs effectifs du dépôt ; elles résulteraient d'une maturation faible ou moyennement avancée de la phase gazeuse. Le mode de croissance serait réalisé par chimisorption d'espèces en C_2 sur des sites réactifs situés en bord des couches de graphène (Figure 20b). L'addition d'espèces C_2 sur les parties zig-zag entraînerait l'apparition de pentagones pouvant induire des courbures au niveau des couches et donc une désorientation de ces dernières. Des molécules polycycliques, non planes et de géométrie variable, pourrait être impliquées dans l'étape de nucléation des couches de graphène, et contribueraient aussi à la désorientation des couches. Ce mode de croissance est responsable d'un désordre marqué à l'échelle nanométrique, qui se traduit par un plus faible degré d'anisotropie. Il induit une texture d'aspect granuleux (Figure 21c).
- **Le pyrocarbone LRe**, qui a été confondu avec le LR pendant les travaux de Féron et Lavenac, et qui continue à l'être par les auteurs d'autres équipes, résulterait essentiellement de la condensation de molécules lourdes de type HAP. Ces espèces, considérées comme planes et compactes, sont produites à la suite d'un plus long chemin réactionnel en phase homogène, et sont ensuite physisorbées sur le substrat. Les HAP peuvent diffuser en surface et se recombinaient entre eux pour former une couche de graphène d'extension limitée. Ce mode de croissance permet l'obtention d'un matériau bien organisé à l'échelle nanométrique, comme pour le PyC LR. Par contre, ce mécanisme est responsable de la formation de davantage de défauts locaux que dans ce dernier ; il ne permet pas l'obtention de couches parfaitement planes comme pour le PyC LR. Ces imperfections sont responsables de la formation d'une texture dite « régénérative », sous forme de cônes fins, qui prendraient naissance au niveau d'ondulations (Figure 21b).

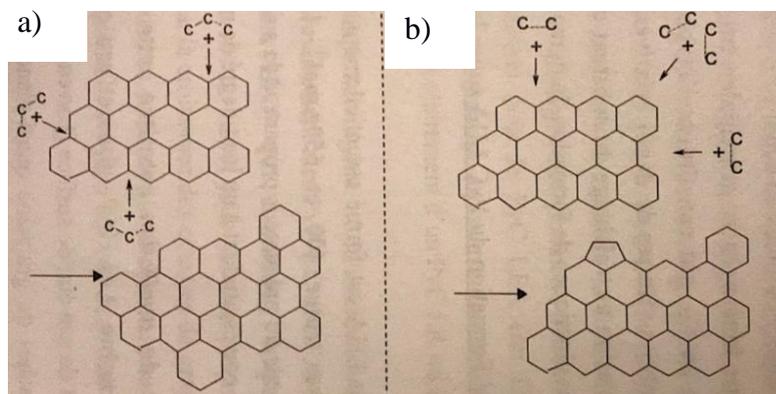


Figure 20. schématisation du mécanisme de croissance des couches graphéniques [77]. a): Cas du PyC LR, b) cas du PyC LL.

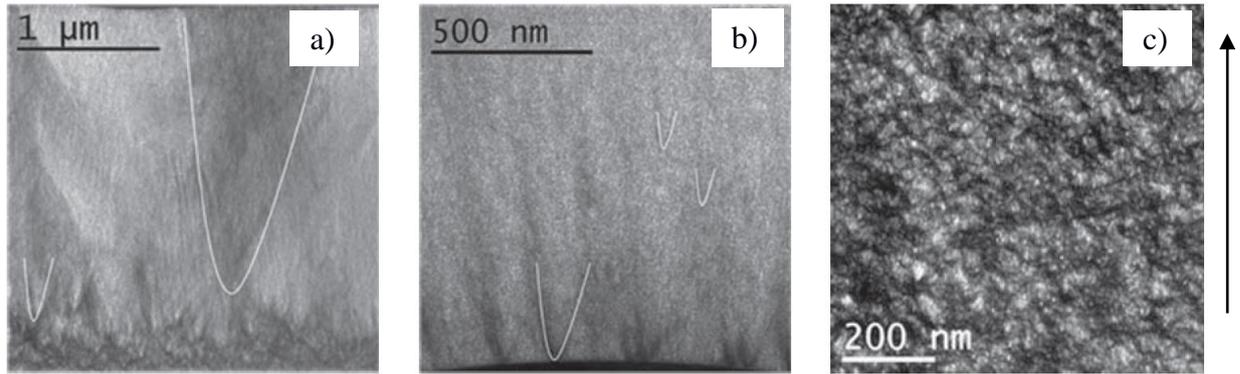


Figure 21. Images en fond noir 002 correspondant aux types de PyC : LR, LRe, LL [69]. La flèche indique la direction de croissance des dépôts.

L'ensemble de ces études confirme que, s'il est aisé d'obtenir des dépôts de PyC à partir d'hydrocarbures dans des conditions variées, incluant celles que l'on peut mettre en œuvre dans un lit fluidisé, la texture et la structure du carbone déposé est très variable en fonction des conditions exactes de dépôt.

À notre connaissance, des dépôts de PyC sur des poudres *fin*es en lit fluidisé n'ont jamais été réalisés. Toutefois on notera les travaux récents d'Ortega-Trigueros et coll [85] qui ont effectué des dépôts de PyC dans de la silice mésoporeuse sous forme de lit fixe. Ils ont utilisé du méthane dilué dans l'hélium à 925°C à pression atmosphérique et obtenu des couches de 8 nm de PyC très bien organisé dans la direction **c**. Dans le même esprit, Weibel et coll [86] ont préparé des poudres de MgO de 100 nm de diamètre revêtues de quelques nm de PyC très bien organisé, en travaillant dans les mêmes conditions opératoires et en lit fixe. La très grande lenteur de la vitesse de dépôt permet dans ce cas de s'affranchir de la fluidisation.

Des dépôts en lit fluidisé sur des poudres fines ont par contre été réalisés, mais le système chimique était différent, comme présenté dans la section suivante.

II.3 CVD du silicium en lit fluidisé : Travaux effectués au LGC

II.3.1 Dépôt sur des particules d'alumine compactes (C) et poreuses (P)

Depuis la thèse effectuée par Caussat [87], le dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé à partir de silane SiH_4 ($\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$) a fait l'objet de nombreux travaux de recherches au sein du LGC. Le tableau 3 ci-dessous reprend les conditions opératoires étudiées par Caussat [87] puis par Rodríguez-Ruvalcaba [88] et Kouadri Mostefa [89]. Il en ressort que, sous certaines

conditions, le dépôt de silicium sur des particules compactes (C) conduit à des difficultés durant la mise en œuvre.

Auteurs	Poudres*	Gaz porteur	Température moyenne (°C)	Pression (kPa)	Fraction volumique en silane (%)	Durée (min)	U_g/U_{mf}
Caussat [87]	Al ₂ O ₃ (C)	N ₂	547 à 681	101,3	3,4 à 25	6 à 180	5,4 à 17
Rodríguez-Ruvalcaba [88]	Al ₂ O ₃ (C)	N ₂	463 à 699	13,3 à 101,3	0,2 à 22	14 à 60	4,1 à 10,8
	Al ₂ O ₃ (P)	N ₂	439 à 523	101,3	15,4 à 17,9	21 à 207	15,4 à 17,9
Kouadri Mostefa [89].	Al ₂ O ₃ (P)	N ₂	450 à 650	10 à 101,3	11 à 23	60 à 1060	8 à 17,4

Tableau 3. Récapitulatif des essais menés au LGC [87] [88] [89].

* (C) : Compacte, (P) : Poreuse

D'une part, des fines poussières parasites, constituant un produit brun, se forment systématiquement au contact de la colonne. Leur inconvénient majeur est de constituer une source de pollution au niveau des poudres et de l'équipement en aval du réacteur, limitant ainsi toute application industrielle. La quantité de fines recueillies est directement influencée par les conditions opératoires. En effet, Rodríguez-Ruvalcaba et coll [89] ont montré que celle-ci augmentait pour des dépôts effectués soit à basse température, soit pour des lits de faible hauteur, ou encore pour des vitesses de gaz relativement élevées. Caussat et coll [90], en accord avec d'autres auteurs, attribuent la formation de ces fines à des réactions de polymérisation du silane en phase gazeuse. La réactivité des espèces chimiques en phase homogène serait favorisée à pression atmosphérique et pour des fractions molaires d'entrée en silane élevées (> 20 %).

D'autre part, pour des fractions molaires de silane en entrée allant de 14 % à 20 % et pour des températures supérieures à 600°C, le lit fluidisé tend à prendre en masse de façon rédhibitoire, conduisant à l'arrêt des gaz. Ce phénomène s'accompagne d'une perturbation thermique du lit fluidisé, telle que l'apparition d'un gradient de température, jusqu'à 100°C, entre le bas et le haut du lit (Figure 22a). Selon Caussat et coll [90], la défluidisation du lit est provoquée par l'adsorption d'espèces chimiques hautement réactives, issues de la décomposition du silane, en surface des

particules. Ces espèces agiraient ainsi comme des liants puissants (liaisons pendantes) rendant ainsi les particules particulièrement cohésives. Rodríguez-Ruvalcaba et coll [91] ont également observé à basse température (<580 °C) des perturbations thermiques au moment de l'arrêt de l'introduction du réactif (Figure 22b). Selon eux, la cohésivité des particules s'accroîtrait lorsque les liaisons pendantes ne seraient plus saturées par l'arrivée des molécules de silane, et seraient disponibles pour créer des ponts particulaires.

À très basse pression, ces problèmes sont globalement atténués du fait que les essais requièrent des débits de gaz (en azote et en silane) très faibles pour ne pas entraîner le lit fluidisé. Cette action conduit à diminuer la vitesse de dépôt et à augmenter la conversion en silane, avec pour conséquence une diminution de la production de fines.

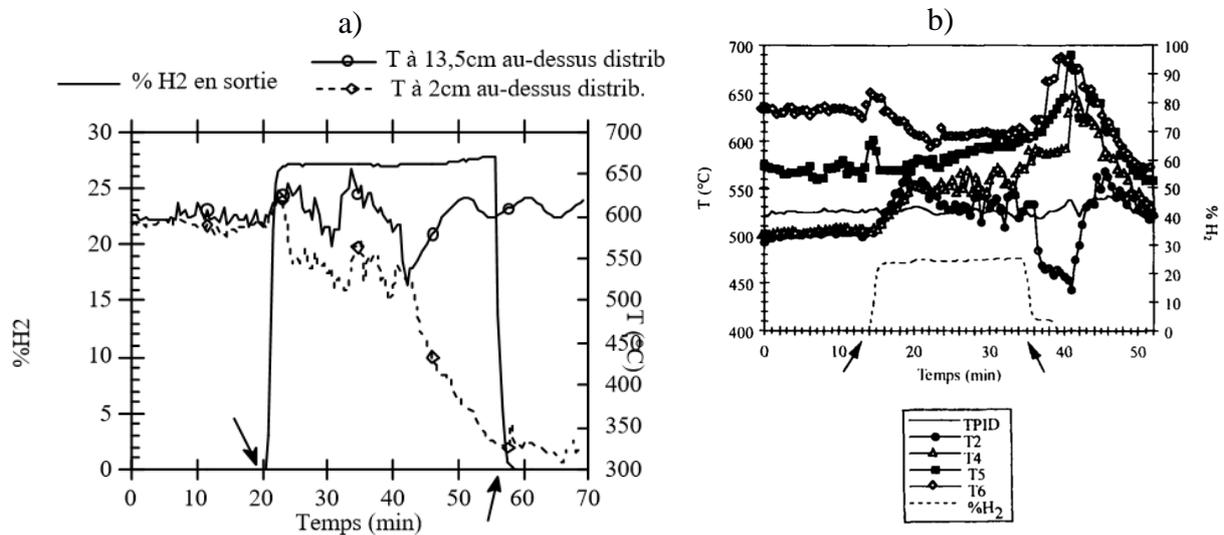


Figure 22. Mise en évidence des perturbations thermiques lors d'une opération CVD en lit fluidisé à partir du silane : a) perturbations observées dès l'envoi du silane [90]. b) perturbations manifestées dès l'arrêt du silane [92].

En vue d'améliorer ces résultats, Rodríguez-Ruvalcaba et coll [92] ont montré qu'en diminuant la température, légèrement en dessous de 600°C, et pour des fractions molaires d'entrée en silane suffisamment faibles, de l'ordre de 0,2 %, les effets au niveau de la formation de particules fines et de la prise en masse du lit sont nettement atténués. Les auteurs ont également souligné l'importance d'améliorer l'hydrodynamique du lit fluidisé avant le traitement des poudres, de manière à diminuer la propension future de la couche à s'agglomérer en présence de silane. Typiquement, une hauteur trop importante de la couche, par exemple supérieure à 30 cm pour les poudres compactes, favorise le régime de pistonage et dégrade davantage les essais sur le plan thermique.

Ces phénomènes sont inexistantes lorsqu'il s'agit des particules poreuses. En effet, selon Rodríguez-Ruvalcaba et coll [91] et Kouadri Mostefa [93], la porosité au sein des particules conduit

à une augmentation de la surface spécifique et favorise le rendement de dépôt du silane, y compris à basse température ($< 539\text{ °C}$). Ainsi, les particules fines ne sont plus formées. De plus, du fait que le dépôt de silicium a lieu à l'intérieur des pores, les liaisons pendantes seraient moins présentes en surface externe, ce qui diminuerait le risque d'une défluidisation partielle de la couche granulaire. L'infiltration des espèces chimiques a été mise en évidence par ces auteurs, à partir des mesures en porosimétrie par adsorption d'azote. Au fur et à mesure que la masse de dépôt de silicium augmente, le volume spécifique intra-pore (ou encore le rayon moyen de pores) tend à diminuer, jusqu'au comblement total de la porosité pour des fractions massiques déposées supérieures à 30 % [89]. Ce résultat est observé aussi bien à pression atmosphérique qu'à très basse pression (10 kPa).

II.3.2 Dépôt sur des substrats cohésifs submicroniques

A partir des conditions établies par ses prédécesseurs au LGC, Cadoret a effectué, à pression atmosphérique, des dépôts de silicium sur des poudres submicroniques de TiO_2 [52][60]. La fluidisation de ces poudres, sous la forme d'agglomérats poreux et friables de plusieurs centaines de microns de diamètre, n'a pu être obtenue que par la mise en vibration du tube.

Les conditions de dépôt ont été choisies pour une température allant de 500 à 600 °C et une fraction molaire en silane introduit ne dépassant pas 4 %. La caractérisation des échantillons en microscopie électronique en transmission a mis en évidence le dépôt de silicium au cœur des agglomérats et sous forme de nano-plots d'environ 8 nm d'épaisseur. Le dépôt n'a toutefois pas permis couvrir toute la surface des particules (Figure 23a) : en effet, Cadoret a montré que la granulométrie de la poudre est préservée en sortie du lit après dépôt.

Coppey [94] [95] a également utilisé la technologie de la CVD à lit fluidisé en vue de déposer du silicium sur des nanotubes de carbone. La fluidisation des nanotubes est réalisée sous formes de pelotes, présentant un régime APF. Les conditions opératoires sont proches de celles utilisées par Cadoret [60], c'est-à-dire à faible température (500°C) et à faible débit d'entrée du silane (7,5%). Le silicium a été déposé sous forme de nanoparticules (NPs), réparties uniformément le long des CNTs, avec toutefois une présence préférentiellement associée aux défauts morphologiques des tubes (Figure 23b). La taille des nanoparticules de silicium obtenues augmente avec la durée du dépôt.

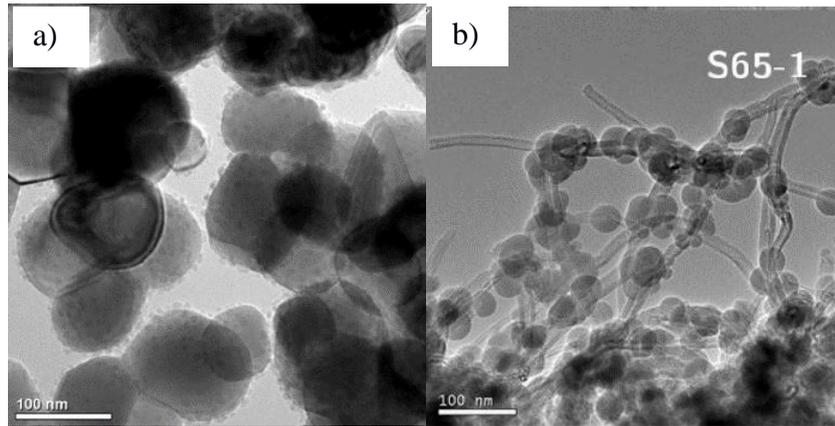


Figure 23. Image au microscope électronique en transmission des dépôts de Si : a) cas sur des particules de TiO_2 [52], et b) cas sur des CNTs [94].

III. Notions sur les phénomènes de transfert de chaleur en lit fluidisé

Un lit fluidisé, chauffé par une paroi, est le siège de deux types de transferts de masse et de chaleur (qui sont analogues) : le transfert entre la paroi et la suspension fluidisée et le transfert au sein du lit fluidisé. D'une manière générale, si l'agitation des particules est bonne, l'échange thermique au sein du lit fluidisé devient très important et conduit à une uniformisation de la température. Dans le cas du transfert thermique paroi-lit fluidisé, l'échange de chaleur est limité par des phénomènes plus limitants [96]. C'est sur ceux-ci que nous devons porter davantage l'attention. Nous allons développer ci-après quelques éléments théoriques de la littérature pour expliquer comment ces phénomènes s'enchaînent.

III.1 Modèles pour le transfert thermique entre lit et parois

Les théories qui visent à expliquer les transferts entre le lit et la paroi se basent tout d'abord sur la « théorie des deux phases » [15a], suivant laquelle le lit fluidisé est considéré comme un milieu constitué d'une phase « bulles » et d'une phase « émulsion ». Le courant gazeux qui pénètre dans la couche fluidisée se divise en deux parties. L'une traverse la couche sous forme de bulles, considérées comme des cavités qui augmentent de taille du bas vers le haut, et l'autre traverse la phase émulsion « particules-gaz » (Figure 24). Le postulat de base de cette théorie est que le transfert se fait en parallèle entre les deux phases. De plus, on admet les hypothèses suivantes :

- Le débit de gaz traversant la couche sous forme de bulles correspond à l'excès de gaz par rapport au débit requis pour la fluidisation (excès de gaz au-delà de U_{mf}).
- La porosité au sein de l'émulsion est identique à celle correspondant au minimum de fluidisation, à savoir ε_{mf} .

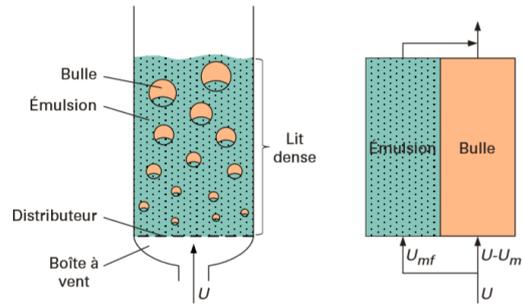


Figure 24. Représentation schématique de la théorie des deux phases [15a].

Avec ces hypothèses, on peut considérer le coefficient de transfert thermique entre le lit et la paroi du tube comme étant la somme de deux termes [97] :

$$\begin{aligned}
 [\text{Coefficient de transfert global}] &= [\text{composante émulsion}] + [\text{composante bulles}] \\
 h_t &= (1 - f_0) h_e + f_0 h_b \quad (22)
 \end{aligned}$$

Avec f_0 = fraction de surface recouverte par la bulle.

Le coefficient d'échange avec l'émulsion h_e résulte du couplage de trois modes de transfert :

- La convection particulaire h_{cp} : Les particules accumulent de l'énergie au niveau de la paroi chaude par conduction et retournent dans la suspension où elles transfèrent leur énergie
- La convection gazeuse h_{cg} : Le débit de gaz Q_{mf} circulant dans l'émulsion échange par convection avec la paroi en contact.
- Le rayonnement h_r : La composante radiative résulte du rayonnement de la paroi vers les particules

Ces trois mécanismes s'effectuent en parallèle, et le coefficient h_e peut être considéré égal à la somme de ces trois contributions [96] [98].

$$h_e = h_{cp} + h_{cg} + h_r \quad (23)$$

Le terme lié aux bulles h_b contient deux contributions, une liée à la convection gazeuse h_{cg} et l'autre liée au rayonnement h_r . Ainsi le coefficient global d'échange peut être exprimé simplement à partir de la relation suivante :

$$h_t = f_0(h_r + h_{cg}) + (1 - f_0)(h_r + h_{cg} + h_{cp}) \quad (24)$$

Il existe dans la littérature plusieurs modèles qui permettent de calculer les coefficients d'échange. Les modèles que nous présentons par la suite pour la convection gazeuse et le rayonnement sont valables aussi bien pour la phase émulsion que pour la phase bulle.

III.1.1 Modèle pour la convection gazeuse.

La contribution convective du gaz est souvent faible pour les particules fines (d_p faible) appartenant aux groupes A voire B de la classification de Geldart. En effet, les vitesses de gaz impliquées pour la fluidisation de ces particules sont faibles. En revanche, la convection gazeuse devient importante pour les particules du groupe D qui fluidisent pour des vitesses de gaz élevées. Le transfert convectif étant essentiellement en régime laminaire, il peut être exprimé par la relation suivante [94] [96] :

$$h_{cg} = 0,009 \cdot Ar^{0.5} \cdot Pr^{0.33} \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \quad (25)$$

où λ_g représente la conductivité du gaz (en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), Pr et Ar sont des nombres adimensionnels calculés à partir des relation ci-dessous.

$$Pr = \frac{\mu_g \cdot C_g}{\lambda_g} \quad (26)$$

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot g \cdot (\rho_{grains} - \rho_g) \cdot \rho_g}{\mu_g^2} \quad (27)$$

où : μ_g est la viscosité dynamique du gaz (exprimée en $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$), C_g est la capacité thermique massique du gaz (en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$), ρ_{grains} et ρ_g représentent respectivement la masse volumique du solide et du gaz (en $kg \cdot m^{-3}$)

III.1.2 Modèle pour le rayonnement

L'échange par rayonnement h_r est donné par la relation de Yoshida et coll (éq. No.28) [99]. Celle-ci est établie en considérant que le transfert de chaleur a lieu à travers une bulle de gaz transparent.

$$h_r = \frac{\sigma (T_{paroi}^4 - T_{lit}^4)}{\left(\frac{1}{e_{paroi}} + \frac{1}{e_{lit}} - 1 \right) (T_{paroi} - T_{lit})} \quad (28)$$

où : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ est la constante de Stefan-Boltzmann (en $\text{kg s}^{-3} \text{K}^{-4}$), e_{lit} est l'émissivité du lit et e_{paroi} l'émissivité de la paroi. En première approximation, l'émissivité du lit peut être estimée à partir de l'émissivité du solide (e_p) selon l'équation suivante :

$$e_{\text{lit}} = \frac{1}{2} (1 + e_p) \quad (29)$$

III.1.3 Modèles pour la convection particulaire

III.1.3.1 Premier modèle : film gazeux.

La théorie du film constitue une première approche permettant de décrire les échanges thermiques par convection particulaire [14]. Selon cette théorie, le transfert de chaleur entre les particules et la paroi s'effectue par conduction à l'intérieur d'une fine couche laminaire de gaz.

$$h = \frac{\lambda_g}{\delta} \quad (30)$$

où : λ_g est la conductivité thermique du gaz et δ est l'épaisseur de la couche gazeuse séparant le lit de la paroi.

L'épaisseur de la couche peut être estimée à partir de nombreuses corrélations qui dépendent de plusieurs paramètres tels que le diamètre des particules, la porosité de l'émulsion au minimum de fluidisation ou encore la vitesse de gaz. Globalement, lorsque le taux de présence des particules au niveau de la paroi est élevé (par une agitation suffisante des particules ou alors par une faible porosité de l'émulsion) la couche de gaz aura tendance à s'éroder et à diminuer son épaisseur δ . Il en résulte que l'échange de chaleur se produisant entre la paroi et l'émulsion est plus important.

Cette théorie a toutefois des limites pour l'estimation du coefficient de transfert par convection particulaire. En effet, elle ne tient pas compte d'une part, du temps de séjour des particules sur la paroi et d'autre part, des propriétés physiques du solide, telle que la capacité thermique massique. En général, elle ne rend pas bien compte du transfert thermique pour les particules très fines appartenant aux groupes A et C de la classification de Geldart.

III.1.3.2 Le modèle de l'agrégat classique

Afin de pallier les limites du modèle du film, Mickley et Fairbanks [100], ont proposé un modèle « dit de l'agrégat » pour l'évaluation du coefficient de transfert par convection particulaire. Dans ce modèle, les auteurs assimilent la phase émulsion à un ensemble d'agrégats constitués de particules et de gaz interstitiel. Ces agrégats ne sont pas permanents, mais possèdent une durée de vie finie

pendant laquelle ils se déplacent comme des individualités. La porosité de l'agrégat est celle du lit au minimum de fluidisation. Initialement, leur température est égale à la température moyenne du lit ; au contact de la paroi, elle varie brusquement dans les instants initiaux puis continue à évoluer pendant le séjour de l'agrégat contre la paroi (Figure 25). Autrement dit, ces paquets sont capables d'absorber ou de céder momentanément de la chaleur avant de retourner vers la partie du lit fluidisé à température homogène et se détruire. Le renouvellement de ces agrégats est assuré par le mouvement des bulles [97].

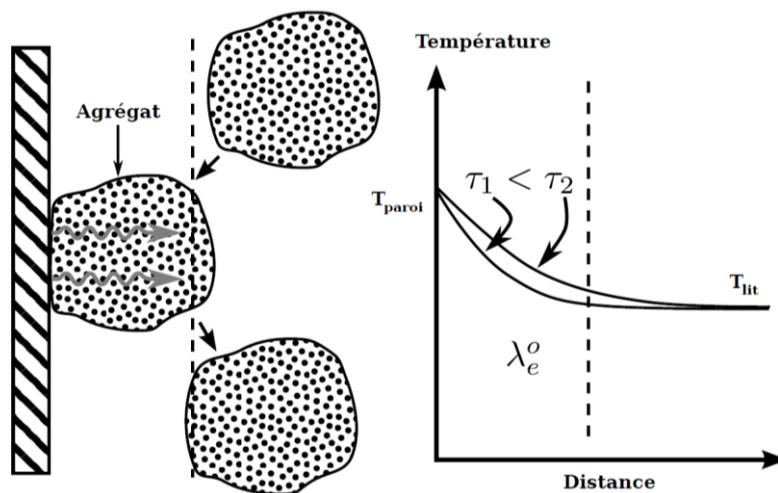


Figure 25. Représentation schématique de la théorie des agrégats introduite par Mickley et Fairbanks [100], où τ est le temps de séjour d'un agrégat sur la paroi chaude.

Pour un temps de séjour uniforme t_c , le coefficient de transfert moyen peut être calculé selon Mickley et Fairbanks [100] par :

$$h_{agrégat} = 1,13 \cdot \sqrt{\frac{\rho_e C_e \lambda_e^0}{t_c}} \quad (31)$$

où ρ_e, C_e, λ_e^0 sont la masse volumique, la chaleur spécifique et la conductivité de l'agrégat assimilé à un milieu homogène. Leurs valeurs sont intermédiaires entre celles du gaz et celles du solide non poreux :

- La capacité thermique volumique du gaz est, en général, très inférieure à celle du solide, de sorte que seule celle du solide impose la capacité thermique équivalente du milieu, par unité de volume du lit granulaire, soit :

$$\rho_e C_e = \rho_{solide} (1 - \varepsilon_{mf}) C_{solide} \quad (32)$$

- La conductivité thermique de l'émulsion peut être approximée par une loi des mélanges :

$$\lambda_e^0 = (1 - \varepsilon_{mf}) \lambda_p + \varepsilon_{mf} \lambda_g \quad (33)$$

Le calcul du coefficient de transfert nécessite de connaître le temps de contact des agrégats avec la paroi. Ce temps de contact est correctement estimé pour une surface immergée à l'intérieur d'un lit bouillonnant. En effet, si l'on considère que les particules au contact de la surface sont renouvelées à chaque apparition d'une bulle, le temps de contact peut être facilement évalué à partir de la relation ci-dessous, qui est fonction de la fréquence de passage de la bulle n_b et de la fraction de surface recouverte par la bulle f_0 :

$$t_c \cdot n_b = 1 - f_0 \quad (34)$$

Dans le cas du temps de contact des agrégats avec la paroi de la colonne de fluidisation, le modèle de bullage ne permet pas de connaître t_c . Les modèles basés sur des données quantifiables telles que la vitesses d'excès du gaz par rapport au minimum de fluidisation sont plus pertinents. En comparant des résultats expérimentaux de transfert thermique entre un lit fluidisé (poudres de SiC) et les parois d'objets cylindriques, Baskakov [98] propose une estimation du temps de séjour à partir de la corrélation suivante :

$$t_c = 0,44 \cdot \left[\frac{d_p \cdot g}{U_{mf}^2 \cdot \left(\frac{U_g}{U_{mf}} - A \right)^2} \right]^{0,14} \cdot \left(\frac{d_p}{d_t} \right)^{0,225} \quad (35)$$

où d_t représente le diamètre du tube cylindrique immergé dans le cas d'un échangeur de chaleur, et A est un coefficient égal à 0,8 quand le diamètre du cylindre vertical immergé est de 30 mm, et 0,9 quand le diamètre du cylindre vertical immergé est de 15 mm.

III.1.4 Le modèle de Kuni et Levenspiel pour l'échange h_e

Le modèle de Kunii et Levenspiel [97] a été proposé plus tard pour estimer h_e , en rassemblant les modèles précédemment explicités. Dans ce modèle, représenté sur le schéma ci-dessous (Figure 26), les auteurs proposent de calculer le coefficient de transfert à haute température entre la paroi et la phase émulsion h_{cp} à partir de la théorie de l'agrégat. Ils ont cependant modifié cette théorie en introduisant une résistance thermique entre l'agrégat et la paroi. Cette résistance est matérialisée par un film gazeux d'épaisseur $d_p/2$, invariable dans le temps (d_p = diamètre moyen des particules). À travers cette couche limite, le transfert se fait par deux mécanismes en parallèles : convection h_{film}

et rayonnement h_r . Le coefficient d'échange entre la paroi et l'émulsion est donné par l'équation ci-dessous (eq. No.36)

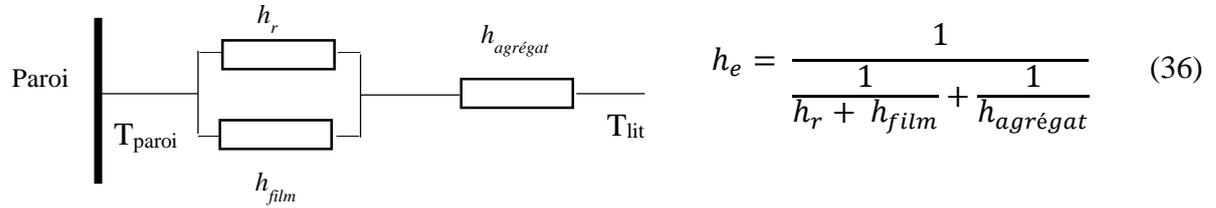


Figure 26. Représentation du modèle de Kunii et Levenspiel, pour le transfert paroi/lit fluidisé [95].

$h_{agrégat}$ est donné par les équations (31),(32),(33) et (35). Le coefficient h_{film} , qui correspond au transfert conducto-convectif à travers la couche limite d'épaisseur $d_p/2$, est déduit à partir de la corrélation de Yagi et Kunii [101].

$$h_{film} = \frac{2 \cdot \lambda_e^0}{d_p} + 0.05 \cdot c_{p,g} \cdot \rho_g \cdot U_g \quad (37)$$

où λ_e^0 est la conductivité thermique effective de l'agrégat et qui déterminée à partir de l'équation (33).

L'équation du coefficient d'échange global h_t peut s'écrire sous la forme suivante :

$$h_t = f_0(h_r + h_{cg}) + \frac{(1 - f_0)}{\frac{1}{h_r + h_{film}} + \frac{1}{h_{agrégat}}} \quad (38)$$

III.2 Discussion des importances relatives des contributions

Dans l'expression du coefficient de transfert thermique global, l'importance de chacune de ces contributions au transfert de chaleur dépend des conditions opératoires, telles que le diamètre des bulles, l'hydrodynamique de l'émulsion et la température. En général, l'allure-type de l'évolution du coefficient d'échange h_t en fonction de la vitesse du gaz U_g illustre bien ce propos. Le graphique ci-dessous (Figure 27) donne l'évolution de h_t en fonction de la vitesse du gaz pour différents diamètres de particules [8].

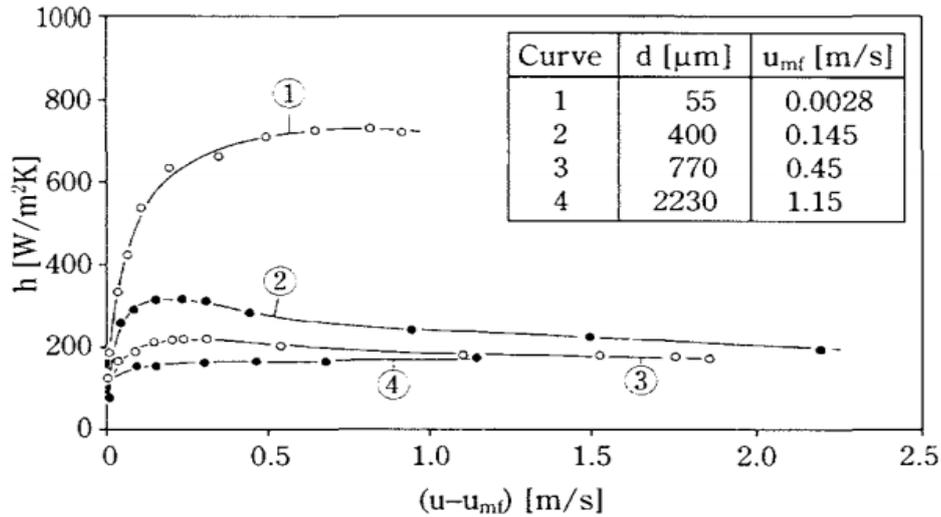


Figure 27. Evolution du coefficient de transfert global paroi-lit fluidisé en fonction de U_g . Les essais ont été réalisés avec des particules de silice de différents diamètres [102].

A vitesse de gaz croissante, nous observons tout d'abord que h_t augmente fortement au-delà de U_{mf} jusqu'à atteindre une valeur maximale h_{t-max} , puis décroît lentement aux plus fortes vitesses du gaz. L'existence d'un coefficient de transfert maximum h_{t-max} s'explique par la comparaison de l'intensité des échanges par convection particulaire et par convection gazeuse. En effet, l'augmentation de U_g accélère d'abord le mouvement des particules autour de la surface d'échange, ce qui contribue à intensifier le transfert de chaleur par convection particulaire. Puis, pour des vitesses très élevées, la porosité de l'émulsion tend à s'élever avec l'apparition des bulles, ce qui diminue le contact des poudres avec la paroi. Dans ces conditions, l'échange thermique n'est plus dominé par la convection particulaire mais par la convection gazeuse. Or, la capacité thermique volumique du gaz étant, en général, très inférieure à celle du solide, le coefficient d'échange global chute. Le coefficient de transfert décroît logiquement quand le diamètre des particules augmente. En effet, comme évoqué précédemment, la mise en fluidisation des grosses particules nécessite des débits de gaz importants, ce qui favorise l'échange par convection gazeuse.

L'augmentation de la température améliore la conductivité du gaz. A titre d'exemple, la corrélation suivante [96], adaptée à l'air, montre que la conductivité de l'air augmente de 0,037 à 0,061 $W.m^{-1}.K^{-1}$ lorsque la température passe de 200 à 600 °C.

$$\lambda_{air} = 5,66.10^{-5}.T + 1,1.10^{-2} \quad (39)$$

Avec T correspondant à la température du gaz (K). L'augmentation de la conductivité du gaz intensifie à son tour la contribution de la convection particulaire et la convection gazeuse au transfert thermique. Pour des températures supérieures à 600 °C, le transfert par rayonnement devient non négligeable devant ceux par convection gazeuse et par convection particulaire. Toutefois sa

contribution est très diversement appréciée suivant les auteurs. Cette diversité s'explique par les difficultés expérimentales rencontrées lors de la détermination de la composante radiative du transfert global. Kharchenko et Makhorin [103], ainsi que Yoshida et coll [99] ont estimé que la contribution radiative représente moins de 5% de la valeur du transfert global, jusqu'à des températures du lit de l'ordre de 1100°C. Baskakov et coll [98] ont, quant à eux, estimé que la contribution radiative pouvait représenter de 20 à 30 % du transfert global pour des températures du lit fluidisé comprises entre 725 et 800°C.

Pour cibler les modes de transfert prépondérants, il est possible de se référer au diagramme de prédominance ci-dessus (Figure 28), en fonction des diamètres des poudres et de la température [105]. Ce diagramme a été établi dans le cas où les bulles ne voient pas la paroi ($f_0 = 0$). En général, pour des particules issues du groupe A et B de la classification de Geldart, et pour des températures allant de 800 °C à 1000 °C, il apparait que la convection particulaire constitue le mode d'échange prépondérant.

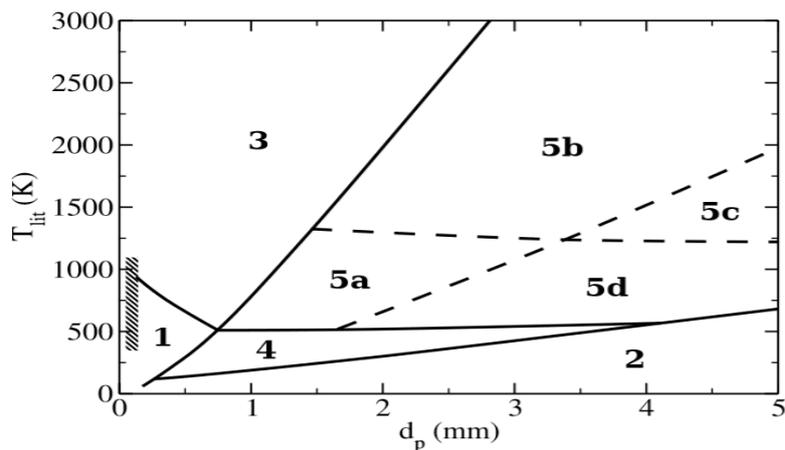


Figure 28. Diagramme de prédominance des différents modes de transfert thermique entre une suspension et une paroi à son contact:(1) convection des particules,(2) convection gazeuse,(3) convection des particules et rayonnement, (4) convection des particules et convection gazeuse, (5) convection des particules et convection gazeuse et rayonnement [105].

IV. Notions sur les transferts de matière en lit fluidisé

Tout comme les transferts thermiques évoqués plus haut, la plupart des modèles qui permettent de décrire les transferts de matière dans un lit fluidisé s'inspire de la théorie des phases. Les modèles de bullage sont les plus répandus et sont surtout basés sur les propriétés des bulles présentes dans la couche. En effet, dans ces modèles, l'interface qui sépare les deux phases du lit n'est pas étanche, et un échange de matière se produit entre le gaz présent à l'intérieur des bulles et celui se trouvant dans les autres phases émulsion. Précisons toutefois que d'un modèle à un autre, les propositions

de mise en équation sont diverses et sont appuyées par des hypothèses variées pour décrire le comportement de la couche, notamment en ce qui concerne le nombre et la nature des phases présentes dans la couches, le mode d'écoulement du gaz à l'intérieur de chacune d'entre elles et l'intensité des échanges interphases. A titre d'exemple, certains modèles tel que celui de Davidson et Harrison [106] considèrent que l'échange de matière intervient uniquement entre les phases : bulles et émulsion, tandis que d'autres assimilent le nuage de particules qui accompagne la bulle lors de son ascension comme une phase à part entière, intervenant dans l'échange de matière. Pour ces modèles, il existe donc trois phases : bulles, nuage et émulsion. Ainsi, suivant les caractéristiques du système à représenter (géométrie du réacteur, type de particules constituant le lit, cinétique des réactions chimiques, rapport U/U_{mf}) certain modèles seront à priori plus indiqués que d'autres, pour effectuer la simulation [107]. Le cas des poudres fines catalytiques, appartenant au groupe A de la classification de Geldart, est par exemple bien traité à partir du modèle de Kunii et Levenspiel classique [108]. Nous allons effectuer une description détaillée du modèle dans ce mémoire. D'autre modèles sont également présentés dans les articles de Caussat [107] et de Sharkouzadeh [109], et le lecteur pourra s'y référer pour avoir plus d'informations dans ce domaine.

IV.1 Modèle de Kunii et Levenspiel classique

La figure 29, tirée du modèle de Kunii et Levenspiel [108], reprend les échanges de matières se produisant entre les différentes phases du lit : émulsion, nuage et bulle. Les équations mises en places pour décrire les transferts de matières sont établies à partir des hypothèses suivantes [107] :

- Les bulles sont supposées de taille uniforme dans tout le lit.
- Le transfert de matière convectif du gaz à travers la phase émulsion est négligée
- Les échanges de matière ont lieu à travers trois phases distinctes : Emulsion/nuage/bulle. De plus, ces échanges sont continus à tous les niveaux du lit, les coefficients d'échange K_{bn} et K_{ne} représentent respectivement le volume de gaz échangé par unité de volume de bulle et unité de temps, entre les phases bulle et nuage d'une part, et nuage et émulsion d'autre part. Leurs expressions sont les suivantes :

$$K_{bn} = 4,5 \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \frac{D_g^{0,5} g^{0,25}}{d_b^{1,25}} \quad (40)$$

$$K_{ne} = 6,78 \frac{\varepsilon_{mf}^{0,5} D_g^{0,5} u_b^{0,5}}{d_b^{1,5}} \quad (41)$$

Ou u_b et d_b sont respectivement la vitesse et le diamètre d'une bulle isolée, D_g correspond au coefficient de diffusion de l'espèce dans la phase gazeuse.

- Enfin, le gaz de la phase bulle est supposé en écoulement piston et celui des phases nuage et émulsion parfaitement agités.

Le bilan de masse (noté C), établis pour chaque phase (indices b,n et e), et pour le composé (indice i), sont pour l'élément de couche compris entre les côtes h et h+dh :

Phase bulle :

$$u_b \frac{dC_{bi}}{dh} = -K_{bni}(C_{bi} - C_{ni}) - \gamma_b C_{bi} K_r \quad (42a)$$

Phase nuage :

$$K_{bni}(C_{ni} - C_{bi}) = \gamma_n C_{ni} K_r + K_{nei}(C_{ei} - C_{ni}) \quad (42b)$$

Phase émulsion :

$$K_{nei}(C_{ei} - C_{ni}) = \gamma_e C_{ei} K_r \quad (42c)$$

Avec u_b qui représente la vitesse d'ascension d'un train de bulles. Les paramètres γ_b , γ_n , et γ_e , correspondent respectivement au volume de particules solides présent dans les phases bulle, nuage et émulsions, rapporté à l'unité de volume de bulle. Ils valent chacun :

$$\left. \begin{aligned} & \gamma_b \sim 0.01 \text{ à } 0.001 & (43a) \\ & \gamma_n = (1 - \varepsilon_{mf}) \left(\frac{\frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}}{u_{br} - \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}}} + \Pi \right) & (43b) \\ & \gamma_e = \frac{(1 - \varepsilon_{mf})(1 - F_b)}{F_b} - \gamma_n - \gamma_b & (43c) \end{aligned} \right\}$$

Avec Π qui représente le rapport entre les volumes du sillage et de la bulle, il est pris égal à 0,60 par Kunii et Levenspiel [108], pour des poudres catalytiques. Les paramètres F_b et u_{br} correspondent à la fraction volumique du lit occupée par les bulles et à la vitesse d'ascension d'une bulle isolée dans un lit fluidisé respectivement.

La résolution simultanée de ces équations conduit à une équation simple de type exponentielle :

$$(44)$$

$$C_{Ai} = C_{Ai0} \cdot e^{-\frac{K_T}{u_b} h}$$

Avec K_T (s^{-1}) qui correspond à la constante globale de conversion. Cette dernière peut être exprimée en comprenant tous les paramètres du système :

$$K_T = K_r * \gamma_b + \frac{1}{\frac{1}{K_{bn}} + \frac{1}{\gamma_n \cdot K_r + \frac{1}{\frac{1}{k_{ne}} + \frac{1}{\gamma_e \cdot K_r}}}} \quad (45)$$

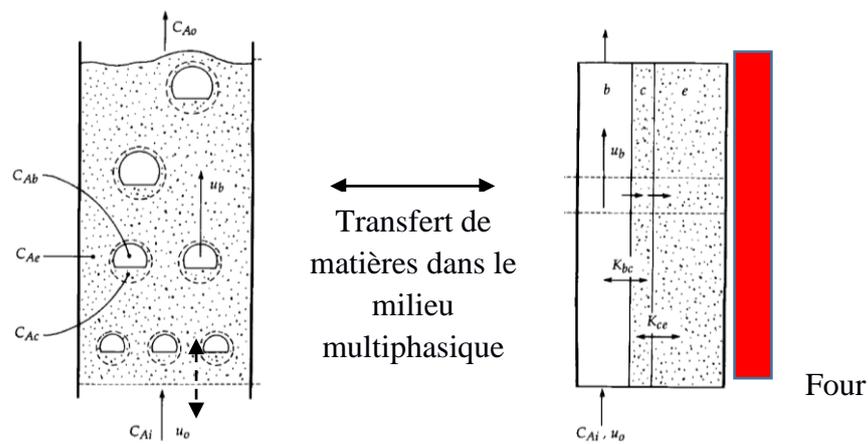


Figure 29. Schéma montrant les phénomènes de transfert de matière mis en jeu à travers les différentes phases du lit fluidisé (bulles, nuage et émulsion) [110].

Les auteurs prévoient une consommation du réactif par le bas du lit si K_T est élevé, autrement dit si la constance de réaction K_r est importante. D'autres modèles de bullage existent. En règle générale, ils se différencient surtout par le calcul des coefficients de transferts de matière entre les différentes phases (K_{bn} , K_{ne}), eux-mêmes, fonctions du diamètre des bulles. Dans le modèle de Kato et Wen [111], par exemple, les bulles grossissent au fur et à mesure qu'elles s'élèvent dans la couche. Leur diamètre est déterminé en fonction de la cote dz dans le lit à partir de la relation de Kobayashi et coll [113]. Ce modèle a été utilisé par Rodríguez-Ruvalcaba et coll [91] pour étudier les transferts de matière ayant lieu lors du dépôt de silicium, à partir de silane, sur des particules poreuses et non poreuse d'alumine. La figure 30 ci-dessous montre leurs résultats et retracent l'évolution de la fraction molaire en silane en fonction de la cote au-dessus du distributeur. Il apparaît que pour les poudres poreuses, le dépôt n'a lieu que sur quelques millimètres près du distributeur. Au-delà, le réactif a quasi-totalement disparu, à l'inverse de ce qui se produit sur poudres compactes.

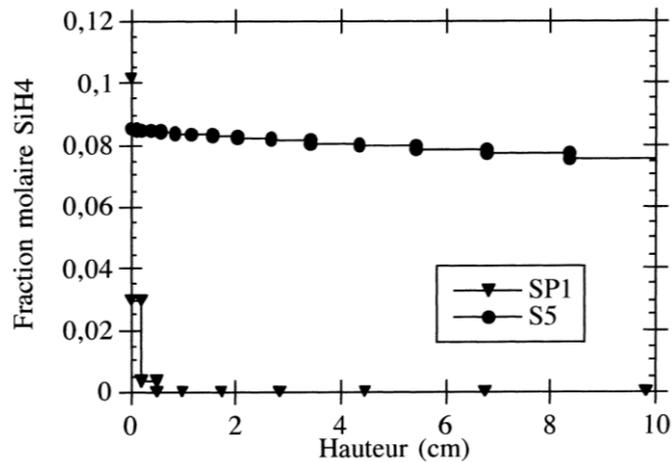


Figure 30. Evolution de la fraction molaire en silane en fonction de la cote au-dessus du distributeur, pour un essai sur poudre poreuse SP1 et pour un essai sur poudres non poreuses S5 [91].

V. Bilan de l'étude bibliographique

L'analyse bibliographique a permis de mettre en évidence les potentialités offertes par le procédé CVD à lit fluidisé pour élaborer des particules revêtues dont le diamètre est de l'ordre du micron. En effet, il en ressort que le dépôt est possible dans la mesure où :

- 1) La fluidisation des particules s'effectue sous forme d'agglomérats poreux et dynamiques.
- 2) L'infiltration des gaz est rendue possible au cœur des agglomérats.

Les points critiques demeurant pour la maîtrise d'un tel procédé sont les suivants :

- En premier lieu, il s'agit de **la fluidisation des poudres cohésives**. En effet, la littérature met en évidence que cette étape est délicate, avec dans certains cas la possibilité d'obtenir une fluidisation d'agglomérats présentant des de régimes de fluidisation distincts (APF ou ABF). Un apport d'énergie sous forme de vibration permet d'améliorer significativement la qualité de fluidisation en diminuant la taille des agglomérats, la vitesse minimale de fluidisation et par conséquent le phénomène d'élutriation, et enfin le degré de ségrégation dans le cas d'un régime ABF.

- Le deuxième point concerne **les conditions de dépôt**. La bibliographie montre que, indépendamment de la taille des particules, des phénomènes physico-chimiques survenant en présence du précurseur peuvent conduire à une altération du dépôt. En présence de silane par exemple, des perturbations sur le plan thermique et hydrodynamique se sont avérées fortement problématiques pour la maîtrise du dépôt de silicium. Une hypothèse avancée pour expliquer ces phénomènes est qu'une modification de l'état de surface des particules altère la cohésion inter-

particulaire et la structure du lit. Toutefois, si les conditions de dépôt sont bien choisies (dilution du gaz réactif, dépôt à faible température), ces perturbations peuvent être largement atténuées. Dans le cas du dépôt de carbone en lit fluidisé à partir d'hydrocarbures, la littérature ne mentionne pas ce genre de difficultés. Or, la plupart des dépôts de PyC sur des particules mobiles ont été réalisés en utilisant un lit à jet et des tailles importantes de particules. Il n'est donc pas exclu que dans un lit fluidisé « classique », des espèces issues de la décomposition de l'hydrocarbure perturbent le procédé de dépôt. En effet, la bibliographie montre que des espèces chimiques hautement réactives (radicalaires) peuvent être, selon les conditions, soit chimisorbées soit physisorbées en surface de particules, ce qui pourrait engendrer une déstabilisation du lit fluidisé. D'autre part, la formation de suies, lorsque le degré de maturation de la phase gazeuse est suffisant (temps de séjour du gaz élevé), pourrait constituer une source de pollution au niveau du lit de poudres.

- Le troisième point réside dans **le contrôle des échanges thermiques** entre le lit fluidisé et les parois. En effet, l'efficacité de ce transfert peut fortement modifier la température du lit et, partant, la cinétique du dépôt.

La stratégie de travail proposée découle de ces constats. Pour une expérience donnée de CVD à lit fluidisé, il faut nécessairement d'abord assurer une fluidisation correcte des poudres, puis monter en température, et enfin introduire les gaz réactifs. Dans les chapitres suivants, nous étudierons donc ces trois aspects importants (fluidisation, thermique, dépôt) pour des poudres diverses (alumine compacte et poreuse pour le chapitre 3, SiC pour le chapitre 4), essentiellement sur une base expérimentale, avec de nombreuses caractérisations. Nous discuterons alors de nouveau les différents concepts et modèles présentés dans cette étude bibliographique.

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

Ce chapitre traite des moyens expérimentaux mis en place pour la réalisation de notre étude. Il se scinde en deux parties distinctes. Dans une première partie, nous présentons les moyens utilisés pour caractériser les poudres initiales et les dépôts. Nous avons distingué les techniques de caractérisation relatives aux propriétés d'écoulement des poudres (initiales et revêtues) et celles relatives à la caractérisation des dépôts obtenus par CVD en lit fluidisé.

La seconde partie traite de l'installation mise en œuvre durant ce travail pour la réalisation de notre étude. Le réacteur a été conçu, sur la base des travaux effectués au LGC, de sorte à pouvoir réaliser une étude hydrodynamique à température ambiante et à haute température ainsi qu'une étude en CVD de pyrocarbone ex-propane. L'apport d'une énergie extérieure par l'intermédiaire de la vibration, afin d'améliorer la fluidisation des poudres fines, a aussi été envisagée dans le cadre de ces travaux de recherche ; elle est décrite à la fin de ce chapitre.

I. Méthode de caractérisation

I.1 Caractérisations liées aux propriétés des particules

I.1.1 Granulométrie laser en voie liquide.

Les distributions en taille des poudres avant et après dépôt sont obtenues par granulométrie laser. Le principe de cette technique repose sur l'analyse du phénomène de diffraction se produisant lorsqu'un faisceau éclaire une particule. L'angle ainsi que l'intensité du rayonnement diffracté sont alors fonction du diamètre des particules, ce qui est quantifié dans les théories de Fraunhofer (si la longueur d'onde incidente est inférieure à la taille des particules) et de Mie [114] (si elles sont comparables), utilisées pour l'interprétation des résultats [115] [116]. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. La forme des particules étant la plupart du temps irrégulière, le diamètre mesuré est un diamètre équivalent en volume. Ce dernier correspond au diamètre d'une particule parfaitement sphérique et de même volume que la particule analysée.

L'appareil utilisé durant ce travail est le modèle Analysette 22 Nanotec, fabriqué par FRITTSCH. Il est équipé de plusieurs lasers, lui permettant de couvrir une plage de mesure de 0,01 μm à 2000 μm . Il permet d'accéder à la nature de la distribution (mono- ou bi-modale, homogène ou hétérogène), mais aussi aux diamètres caractéristiques, tels que le d_{10} , d_{50} et d_{90} . **L'analyse s'effectue uniquement en voie liquide.** Il est donc nécessaire de disperser correctement les poudres dans un solvant (eau ou éthanol) au préalable, avant leur introduction dans le dispositif. L'ajout d'un agent dispersant est envisageable selon la nature et la taille des poudres.

I.1.2 Mesure des masses volumiques et des indices d'aptitude à l'écoulement des poudres.

Avant de présenter les dispositifs utilisés pour la mesure des différentes masses volumiques d'un solide divisé, nous donnons ici leurs définitions [15a].

I.1.2.1 Définitions

Au sein d'un milieu granulaire, il existe une porosité globale ζ qui peut se manifester à différentes échelles : i) une porosité interne χ (porosité intraparticulaire), si les particules comportent des cavités, ouvertes ou non vers l'extérieur et ii) une porosité externe $\varepsilon^{\text{inter}}$ correspondant au vide interparticulaire (espace interstitiel entre les particules). Par conséquent, il est possible de distinguer plusieurs masses volumiques :

– masse volumique vraie d'une particule: ρ_{vraie} il s'agit de la masse volumique du matériau qui est constitué de particules solides cristallisées ou amorphes (les porosités interne et externe sont exclues). L'état de cristallisation est déterminé souvent par une analyse en diffraction des rayons X ou d'électrons. Les méthodes pycnométriques, qui consistent à évaluer le volume squelettique du solide grâce à un fluide pénétrant (mercure ou hélium), sont aussi utilisées pour évaluer ce paramètre. Ces méthodes sont adaptées si toutefois la porosité est entièrement remplie par le fluide. En effet, dans le cas où le solide divisé contiendrait des pores inaccessibles depuis l'extérieur, la valeur de la masse volumique mesurée serait inférieure à celle théorique (du fait d'une surestimation au niveau du volume squelettique).

– masse volumique granulaire ou apparente d'une particule $\rho_{particule}$ elle correspond au rapport entre la masse de la particule et le volume de son enveloppe aérodynamique comprenant le volume du solide et la porosité interne (la porosité externe est exclue). Si les particules ne sont pas poreuses, **il y a égalité entre les masses volumiques vraie et particulaire**. La méthode la plus précise pour mesurer la masse volumique des particules est la pycnométrie au mercure. En effet, à basse pression, le mercure peut remplir le vide interparticulaire mais ne pénètre pas dans la porosité interne.

– masse volumique en vrac d'une poudre : elle est définie comme le rapport entre la masse du lit de poudre et le volume total de la couche incluant le volume du solide ainsi que les porosités interne et externe. Cette masse volumique est fonction du degré de tassement du lit de particules. Il faut donc distinguer la masse volumique non tassée $\rho_{vrac}^{non\ tassée}$ (ou aérée) et la masse volumique tassée $\rho_{vrac}^{tassée}$.

I.1.2.2 Techniques de mesure

- Pycnomètre à Hélium

Comme évoqué plus haut, la masse volumique à l'hélium des poudres ρ_{vraie}^{He} est déterminée à partir des mesures des volumes squelettiques par pycnométrie helium.

L'hélium (gaz rare monoatomique) est utilisé pour les mesures en raison de son faible diamètre atomique qui lui permet d'accéder au sein des porosités inter et intra- particulaires (pores ouverts). Le pycnomètre utilisé est le modèle AccuPyC 1340 de Micromeritics dans une version avec une seule taille de cellule de mesure : 1 cc. L'appareil est composé de deux cellules étanches reliées par une vanne (Figure 31). La première cellule contient le substrat tandis que la seconde est vide. Le volume de chacune de ces cellules (V_{cell} et V_{exp}) est parfaitement connu avant chaque série de mesures.

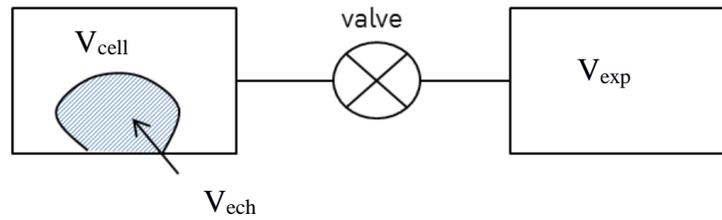


Figure 31. Schéma du principe de fonctionnement d'un pycnomètre à hélium

L'hélium est d'abord injecté dans la cellule contenant l'échantillon jusqu'à l'obtention d'une pression donnée P_1 . Ensuite, la vanne est ouverte pour laisser une partie du gaz occuper la cellule d'expansion. Il s'établit une pression intermédiaire P_2 dans l'ensemble des deux volumes. Le volume squelettique est finalement déterminé à partir de l'expression suivante.

$$V_{ech} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (46)$$

- *Masse volumique aérée et tassée.*

La masse volumique aérée $\rho_{vrac}^{non\ tassée}$ est obtenue en versant une quantité de poudre dans un récipient dont le volume et la masse sont connus. La procédure de mesure utilisée durant ces travaux est la suivante. Nous versons la poudre dans un récipient cylindrique à l'aide d'un entonnoir. Le déversement de la poudre est arrêté lorsque le récipient déborde. L'excès de poudre est ensuite arasé à l'aide d'une lame en prenant soin de ne pas modifier l'état de compaction de la poudre dans le récipient. La densité aérée est ensuite déduite par pesée du volume rempli. Le protocole est réalisé plusieurs fois afin d'obtenir une valeur moyenne.

La masse volumique tassée $\rho_{vrac}^{tassée}$ est quant à elle, obtenue après avoir tassé la poudre et en mesurant le nouveau volume occupé. Pour cela, nous utilisons le dispositif SVM fabriqué par Erweka®. La charge, de masse connue, est versée dans un cylindre gradué. Des vibrations verticales sont appliquées via le dispositif pendant 10 min. Le volume tassé est ensuite relevé, permettant de déduire la densité tassée.

- *Indice de Hausner*

La capacité de la poudre à s'écouler est évaluée à partir du rapport de Hausner. Celui-ci est défini comme étant le rapport entre la masse volumique vrac tassée et non tassée :

$$HR = \frac{\rho_{vrac}^{tassée}}{\rho_{vrac}^{non\ tassée}} \quad (47)$$

Ce critère caractérise l'aptitude de la poudre à diminuer son volume sous l'effet d'une contrainte (ici le tassement). Typiquement, moins une poudre est compressible (par la présence de forces de cohésion faibles) et plus son écoulement est aisé. L'écoulement d'une poudre et sa capacité à fluidiser étant étroitement liées, l'indice de Hausner permet d'appréhender, selon sa classe d'appartenance, le comportement d'une poudre en lit fluidisé.

Lorsque le rapport HR admet une valeur inférieure à 1,2, la poudre est peu compressible et cohésive : sa mise en fluidisation est aisée (cas des groupes A et B de la classification de Geldart). Un rapport HR supérieur à 1,4 indique en revanche une forte cohésion des particules. Ces derniers seront difficiles voire impossible à fluidiser (groupe C). Un comportement intermédiaire est attendu pour des HR compris entre 1,2 et 1,4 (frontière entre les groupes A et C).

- *Pycnomètre à Mercure*

Le principe repose sur l'intrusion du mercure dans le réseau poreux. Il s'agit donc d'une méthode destructive pour le substrat d'étude.

Lorsque le mercure est mis au contact de l'échantillon placé dans un pénétrromètre, celui-ci ne pénètre pas spontanément dans les pores du fait de son angle de contact supérieur à 90 °C. La masse volumique vrac du solide divisé est ainsi déduite à partir du volume de l'échantillon, calculé par soustraction entre le volume du pénétrromètre (parfaitement connu) et le volume de mercure introduit. En théorie, si l'intrusion de mercure n'a pas provoqué de tassement des poudres, la valeur de la masse volumique mesurée par cette méthode $\rho_{Hg}^{non\ tassee}$ doit être égale à celle estimée par versement des poudres ($\rho_{vrac}^{non\ tassée}$).

Afin que le mercure puisse pénétrer dans la porosité, une pression est nécessairement appliquée. Celle-ci est d'autant plus grande que les pores sont petits. Le volume du liquide introduit est mesuré en même temps que la pression est appliquée, ce qui permet de tracer des courbes d'intrusion du mercure. La figure 33a ci-dessous, tirée de la littérature, donne l'exemple d'une courbe d'intrusion au mercure obtenue sur une poudre commerciale d'alumine poreuse. Le graphique met en évidence, lorsqu'une pression croissante est appliquée, deux augmentations successives du volume de mercure du fait, du remplissage des pores inter puis intra-particulaires. L'intégration de cette courbe permet alors d'estimer pour chaque famille de pores, les volumiques spécifiques équivalents (en cm³/g) : V_{sp}^{inter} et V_{sp}^{intra} .

Ces valeurs sont ensuite utilisées pour déterminer d'autres paramètres tels que :

- La masse volumique granulaire :

$$\rho_{particules} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{Hg}^{non\ tassée}} - V_{sp}^{inter}} \quad (48)$$

Cette relation permet d'obtenir une valeur précise de ρ_{grains} car, elle prend en compte la totalité des pores interne, y compris ceux fermés vers l'extérieur. Par contre, l'intrusion du mercure dans l'espace inter-particulaire ne doit pas provoquer de tassement des poudres pour ne pas fausser le résultat. Le porosimètre utilisé lors des études est le modèle AutoPore IV 9500 de Micromeritics.

I.1.3 Analyse de la surface spécifique

La surface spécifique des substrats est évaluée par adsorption de diazote. La technique consiste à quantifier, pour différentes pressions relatives du gaz, le volume de molécules de diazote piégées par un milieu poreux. En pratique, l'opération est effectuée à une température de 77 K, c'est-à-dire à la température de liquéfaction du diazote à pression ambiante P_0 . On enregistre la quantité d'azote captée par le milieu poreux (et qui donc n'est pas sous forme gazeuse) en fonction de la pression, qui va d'un vide poussé jusqu'à la pression ambiante. Les molécules sont piégées par le milieu poreux soit par adsorption, soit par condensation capillaire, c'est-à-dire par condensation favorisée par le rayon de courbure extrêmement faible des pores. Ainsi, les pores dont les tailles sont comprises entre 0,1 μm et 1,5 \AA peuvent être identifiés. L'IUPAC recommande de distinguer les micropores (taille inférieure à 2 nm) des mésopores (entre 2 et 50 nm) et des macropores (au-dessus de 50 nm) [4].

Dans un premier temps, à partir des données collectées, des isothermes de sorption sont tracés. Ces derniers peuvent prendre plusieurs formes, selon la nature du substrat (Figure 32).

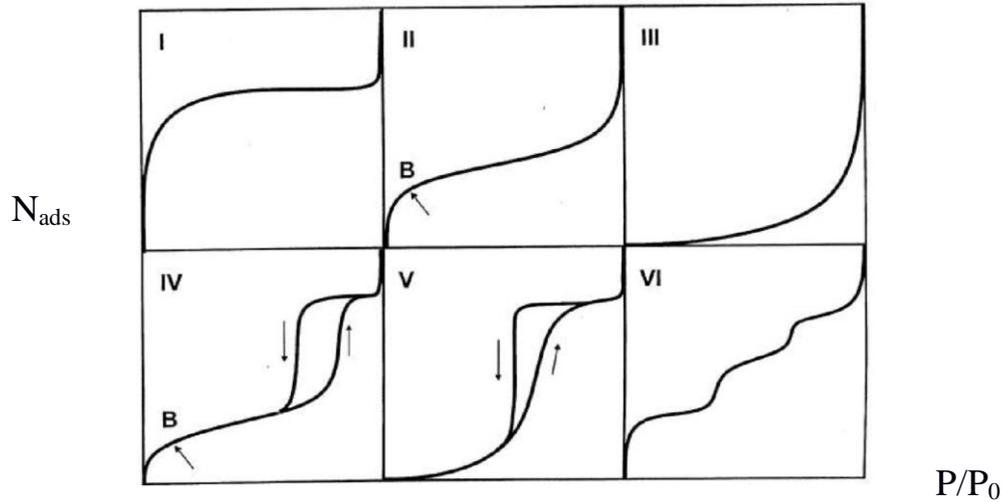


Figure 32. Les types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC [117].

- L'isotherme de type I correspond à des solides dont la surface est lisse et microporeuse (inférieure à 2 nm).
- Les types II et III sont très répandus pour des solides non poreux ou seulement macroporeux, c'est-à-dire pour des diamètres de pores supérieurs à 50 nm.
- Les types IV et V sont observés pour des pores de dimensions intermédiaires, c'est-à-dire entre 2 et 50 nm (mésopores). Les isothermes d'adsorption et de désorption mettent en évidence un phénomène d'hystérésis.
- Enfin l'isotherme de type VI, qui est aussi appelé isotherme « à marches », est observé dans le cas des surfaces très homogènes.

Le paramétrage des courbes d'adsorption a fait l'objet de nombreux travaux aboutissant à plusieurs modèles. Le modèle BET [118], du nom de ses inventeurs (Brunauer, Emmet et Teller), est celui que nous avons utilisé pour déterminer la surface spécifique des substrats. Il prend en compte la tendance du gaz à s'adsorber en multicouche au niveau de la surface. La relation définissant l'isotherme BET d'adsorption en multicouche peut se mettre sous la forme ci-dessous. Cette dernière représente bien les isothermes II et III ainsi que les isothermes du type IV et V dans le domaine des pressions relatives peu élevées (P/P_0 entre 0,1 et 0,35) :

$$\underbrace{\frac{P}{V(P_0 - P)}}_A = \underbrace{\frac{1}{V_m C}}_B + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad \text{avec } C = \text{constante} \cdot \exp\left(\frac{Q_1 - E_L}{RT}\right) \quad (49)$$

où : P/P_0 désigne la pression relative d'adsorption (P_0 étant la pression de vapeur saturante de gaz à la température de l'expérience), V le volume de gaz adsorbé, V_m le volume de gaz nécessaire pour former une couche monochouche sur la surface d'un gramme de solide.

Ainsi, en portant le terme A en fonction du terme B, il est possible à partir de la droite obtenue de déterminer l'ordonnée à l'origine et d'accéder au volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche. Le nombre de molécules M occupé par un volume V_m est donnée ensuite par la loi des gaz parfaits ($PV_m = MRT$). Connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote, il est possible de remonter à la surface totale développée par l'azote et par conséquent à celle de l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées avec un analyseur ASAP 2010. Les poudres sont au préalable dégazées, séchées et pesées avant l'injection de l'adsorbant.

I.1.4 Détermination de la distribution de tailles de pores

Pour les substrats poreux (grain ou agglomérats), la distribution volumique de la taille de pores est évaluée à partir de deux méthodes : (i) la condensation capillaire de diazote à 77K, et (ii) la pénétration du mercure. La première est plus performante pour les pores les plus fins et la seconde pour les pores les plus grands.

I.1.4.1 La condensation capillaire d'azote à 77K

Il s'agit d'une technique non destructive basée sur l'analyse pas à pas des isothermes d'adsorption d'azote de type IV et V, caractéristiques de milieux mésoporeux, dans la partie où la pression relative est élevée ($> 0,5$ en général). Il ne s'agit pas d'adsorption d'azote au sens strict, mais plutôt de condensation capillaire, le rayon très fin des pores décalant la pression à laquelle l'azote condense. On utilise pour interpréter les isothermes le modèle BJH (Barret-Joyner-Halenda) [119]. Le réseau poreux réel est assimilé à un ensemble de capillaires cylindriques ayant le même volume et la même surface que ce dernier. Pour une pression relative appliquée, la relation de Kelvin permet de prédire le rayon équivalent r du capillaire totalement rempli (cas d'une d'adsorption) ou à l'inverse, complètement vidé (cas d'une désorption) :

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2 \gamma \bar{V} \cos \alpha}{r R T}\right) \quad (50)$$

où γ est la tension superficielle du liquide, \bar{V} le volume molaire du condensat, r le rayon du capillaire, P/P_0 la pression relative, α l'angle de contact du liquide (gaz condensé) avec le solide, R la constante des gaz parfaits.

Afin de construire la distribution volumique de la taille des pores, il convient d'effectuer l'analyse discrète sur la courbe de désorption. En effet, en réalité, lors de la désorption du gaz, seul le cœur

se vide et les parois du pore restent recouvertes d'une couche moléculaire adsorbée. La relation de Kelvin peut se simplifier en admettant que l'angle de contact est nul. Le rayon moyen de pore r_p est alors obtenu par soustraction du rayon du capillaire r et de l'épaisseur t de la couche moléculaire. Cette dernière est déduite pour chaque pression relative, à partir de la Théorie de Frenkel-Halsey-Hill [120] :

$$t = 3,54 \left(\frac{5}{2,303 \cdot \log \frac{P_0}{P}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (51)$$

En principe, cette loi est valide lorsque la branche de désorption rejoint celle d'adsorption pour des pressions relatives supérieures à 0,3. La méthode BJH est directement appliquée à partir du logiciel pilotant l'analyseur Micromeritics du laboratoire.

I.1.4.2 La porométrie par intrusion de mercure

De la même façon que pour la méthode B.J.H, la porosité est considérée comme un réseau de capillaires cylindriques. Ainsi, pour chaque pression appliquée, un réseau de capillaire de rayon r est rempli de mercure. La loi gouvernant la pénétration capillaire est donnée par la relation de Washburn [121] :

$$r = -2\gamma \cos(\theta) \cdot \frac{1}{P} \quad (52)$$

Avec : P la pression appliquée, γ la tension de surface et θ l'angle de contact.

A titre d'illustration, la figure 33b ci-dessous reprend pour une poudre commerciale d'alumine poreuse, la distribution de la taille de pore déterminée à partir de cette méthode [122]. Il apparaît ainsi que ce solide est caractérisé par la présence de mésopores de diamètre moyen de 12 nm et de macropores d'environ 3600 nm.

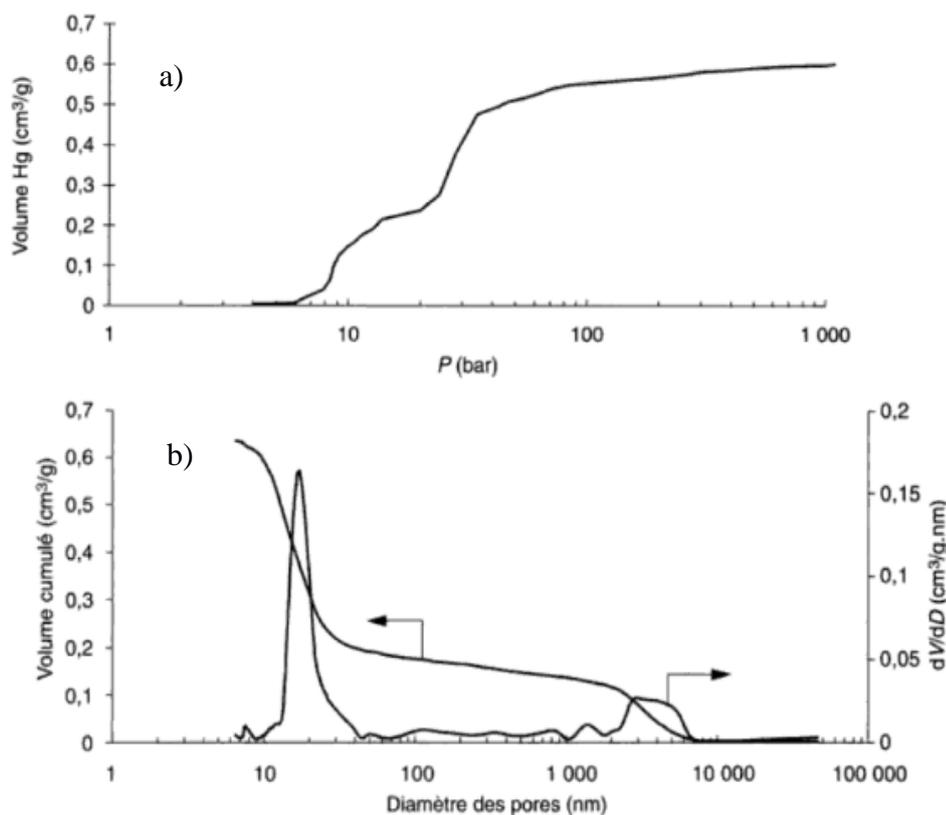


Figure 33. Résultats obtenus par intrusion de mercure d'une poudre poreuse commerciale [122]. a) courbe d'intrusion de mercure. b) répartition poreuse obtenue par la méthode de Washburn à partir de la courbe d'intrusion.

I.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de déterminer les pertes des masses que subit un échantillon au cours de son chauffage sous un balayage gazeux particulier. L'appareil utilisé est le modèle TAG24 fabriqué par la société Setaram Kep Technologies. Il est composé d'un creuset contenant la matière à analyser, maintenu par l'un des fléaux d'une balance enregistreuse. Un autre creuset vide servant de référence est suspendu par l'autre fléau. L'ensemble étant disposé dans deux fours symétriques, la balance mesure la variation de masse, corrigée de la référence. L'appareillage permet d'établir des traitements thermiques sous argon, azote et air reconstitué jusqu'à 1300°C, avec des vitesses de montée en température comprises entre 0,1 et 50°C/min.

Afin d'estimer le taux de carbone Γ_{mc} des substrats après dépôt, nous avons mis en place un protocole permettant d'oxyder les dépôts de PyC. Pour ce faire, il a été constaté qu'en chauffant les échantillons sous air à une température supérieure à 550 °C le carbone est complètement consommé en quelques minutes. Le protocole retenu est une exposition à l'air à 550°C, avec suivi de la perte

de masse à la microbalance, jusqu'à arrêt de la perte de masse, c'est-à-dire jusqu'à stabilisation de la ligne de base.

I.3 Analyses en microscopie électronique

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) ont été menées au LCTS afin d'obtenir des informations sur la morphologie et l'état de surface, des particules et/ou grains et des dépôts. Grâce au MET, des analyses plus fines du PyC ont pu être pratiquées à l'échelle atomique, donnant accès à des renseignements structuraux. Le principe de chaque technique est décrit ci-dessous.

I.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe repose sur la focalisation d'un faisceau d'électrons primaires, à l'aide de lentilles magnétiques, au niveau de la surface de l'échantillon à analyser. Cette étape est nécessairement réalisée dans une enceinte sous vide poussé afin de s'affranchir d'une éventuelle contamination de la surface par l'atmosphère résiduelle. Lorsque le faisceau incident d'électrons entre en contact avec l'échantillon, celui-ci produit à son tour un certain nombre de signaux correspondant à des faisceaux d'électrons de plusieurs types provenant de la surface. Les signaux correspondant aux électrons secondaires et aux électrons rétrodiffusés (Figure 34) sont utilisés pour l'imagerie en microscopie électronique à balayage.

L'émission des électrons secondaires résulte de l'émergence d'une part des électrons primaires fortement ralentis par des chocs inélastiques (impliquant une perte d'énergie) et d'autre part des électrons arrachés aux atomes par ionisation. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (5 à 10 eV) et sont émis au niveau des couches superficielles du substrat (la profondeur étant estimée entre 5 et 10 nm). L'analyse de ces électrons par l'intermédiaire d'un détecteur à électrons secondaires permet d'obtenir des observations topographiques et morphologiques.

En ce qui concerne le faisceau d'électrons rétrodiffusés, celui-ci est constitué d'électrons résultant de l'interaction élastique des électrons primaires avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons disposent d'une énergie relativement proche de celle du faisceau primaire et sont émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon (en moyenne entre 0,1 et 0,5 μm). Le rendement de rétrodiffusion dépend du numéro atomique Z de l'atome cible et celui-ci augmente avec Z . Au bilan, la collecte des électrons rétrodiffusés au niveau du détecteur permet d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon (par contraste chimique).

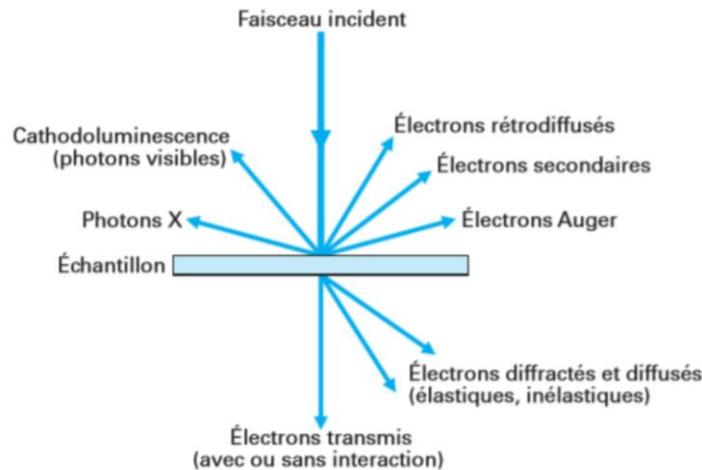


Figure 34. Interactions rayonnement-matière engendrées par un faisceau incident d'électrons [123].

La plupart des analyses par MEB ont été réalisées au LCTS à partir du MEB environnemental FEI 400 FEG. Le dispositif est équipé de deux détecteurs, pour les électrons secondaires et rétrodiffusés, et d'une sonde EDS pour déterminer la composition chimique par pointés ou cartographies avec des limites de détection d'environ 1%. D'autres clichés ont été effectués par l'intermédiaire du modèle MEB Hitachi S4500 FEG

I.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

De la même manière que pour le MEB, la microscopie électronique en transmission consiste à focaliser un faisceau d'électrons sur un échantillon. Par contre, ce sont les électrons transmis et diffractés qui sont exploités (Figure 34).

L'examen des pyrocarbones en MET (TEM en anglais) peut se faire de différentes manières [124]: on peut travailler en mode image en fond noir ou fond clair, de façon à sélectionner ou exclure les régions diffractantes et donc révéler la texturation du matériau, ou encore, à haute résolution (METHR, HRTEM en anglais) en franges de réseau. En mode diffraction, on acquiert des informations sur la structure du matériau.

I.3.2.1 Images en fond noir et fond clair

En mode fond clair, l'image est formée à partir du faisceau transmis non dévié. Les zones organisées du matériau apparaissent en sombre.

En mode fond noir 002, un diaphragme de contraste de petite taille est inséré dans le plan focal de la lentille objectif et placé sur l'anneau ou l'arc 002. Les zones éclairées sont celles où les plans 002 sont parallèles au faisceau électronique. Le diaphragme peut être déplacé sur l'anneau 002 afin de

visualiser l'extension des domaines ayant une orientation similaire. Les cônes de croissance des PyCs sont en particulier révélés avec ce mode d'observation. Les clichés figurant dans la figure 21 du chapitre bibliographique sont des exemples d'images que l'on peut observer sur des pyrocarbones texturés.

I.3.2.2 Les images à haute résolution (METHR)

En imagerie en franges de réseau 002 (aussi appelé mode haute résolution), on place dans le plan de diffraction un diaphragme de contraste sélectionnant à la fois le faisceau transmis et l'anneau 002. Les franges de réseau résultent de l'interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés par les plans 002. On obtient ainsi des franges périodiques dont l'orientation, l'empilement et l'espacement reproduisent ceux des plans 002. Les clichés réalisés par Hélyary et coll sur des billes HTR revêtues par des variétés de PyC (cf. Figure 18 ; chapitre bibliographique) sont également des exemples d'images que l'on peut obtenir en METHR.

I.3.2.3 Analyse par diffraction des électrons

Cette technique permet d'obtenir des diagrammes de diffraction pour des zones sélectionnées de l'ordre de quelques nanomètres. Le cliché de diffraction électronique peut être assimilé en première approximation à une section plane du réseau réciproque. Dans la configuration où le faisceau est parallèle aux plans graphitiques, le cliché de diffraction électronique obtenu pour un PyC hautement texturé est donné sur la figure 35. Le profil angulaire de l'arc 002 permet d'obtenir des informations sur la nature du PyC. L'anisotropie, caractérisée par l'angle d'ouverture OA, correspond à la largeur à mi-hauteur de la raie définie par le profil azimutal de l'arc 002 (cf. Figure 35). Ensuite, grâce à la relation de Scherrer, il est aussi possible d'estimer L_c et L_a respectivement à partir de l'épaisseur de l'arc 002.

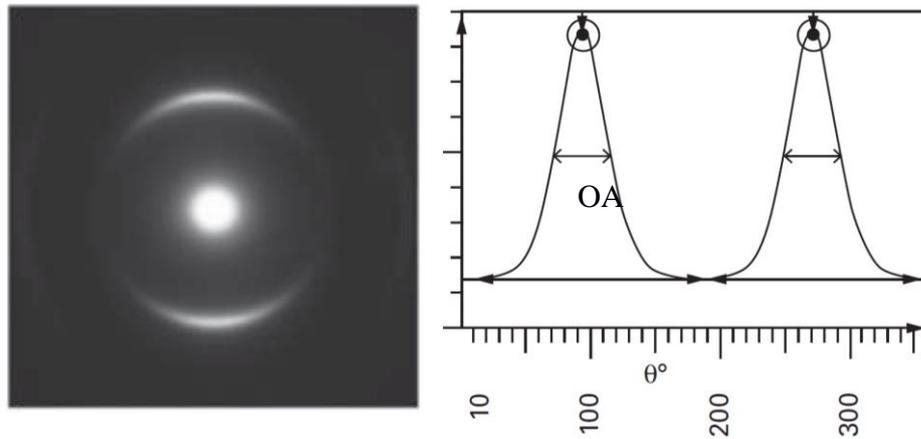


Figure 35. A gauche : diagramme de diffraction électronique d'un PyC hautement texturé avec mise en évidence de l'anneau 002. A droite : profil angulaire de l'arc 002 avec détermination de la largeur à mi-hauteur (ici, $OA = 44^\circ$)[124]

La majorité des observations et analyses ont été réalisées au LCTS par Hervé Plaisantin, ingénieur chercheur Safran Ceramics. Le microscope utilisé est le modèle CM30ST LaB6-300kV (Philips) dont la tension d'accélération est de 300 kV et la résolution est de 0,2 nm.

Le diaphragme de sélection d'aire utilisé pour la diffraction électronique a un diamètre dans le plan image de 400 nm.

I.3.3 Préparation des poudres à analyser au LCTS

Pour l'analyse en microscopie électronique à balayage, la préparation des échantillons, y compris pour les solides divisés, peut se faire de deux manières. Pour les observations de surface, les échantillons sont placés dans un ruban adhésif en carbone, et l'ensemble est ensuite métallisé afin d'éviter l'accumulation des charges lors de l'analyse. Cette dernière étape est surtout requise si l'échantillon est non conducteur. Pour les observations en coupe transversale, l'échantillon est déposé sur un support en silicium, il est ensuite enrobé par une résine thermodurcissable et enfin poli à l'aide d'une polisseuse Minimet 1000 de la société Buehler. Cette dernière étape doit permettre un polissage de type « miroir ».

Pour l'analyse en microscopie électronique en transmission, la préparation est plus délicate et nécessite plus d'étapes. L'échantillon, enrobé par la résine, est nécessairement dimensionné en tranches de 0,7 mm d'épaisseur et de 2,7 mm de longueur, à l'aide d'une scie à fil diamanté. Par la suite, les tranches sont polies mécaniquement sur les deux faces à l'aide de disques de polissage à grains fins (30 et 15 μm) pour atteindre l'épaisseur de 100 μm environ. L'amincissement final, visant à atteindre la transparence électronique dans la zone d'intérêt, est ensuite effectué par bombardement ionique dans un ion slicer (de la société JEOL). La zone amincie jusqu'à la

transparence électronique a une surface de quelques dizaines de microns carrés. Dans certains cas, les poudres ont été directement déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe « holey carbon grid », après mise en suspension dans l'éthanol

I.4 Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive permettant d'étudier à l'échelle micrométrique la liaison chimique, la composition de phase, ainsi que le degré de cristallinité des solides. L'effet Raman repose sur le fait qu'un faisceau de photons généré par un laser frappant la surface d'un matériau peut être diffusé de manière inélastique avec un changement de fréquence par rapport au rayonnement incidente. Les écarts de fréquence observés sont caractéristiques des molécules constituant le milieu diffusant et correspondent aux fréquences de vibration inter atomique.

Quelle que soit la microstructure du PyC, les spectres font apparaître deux bandes caractéristiques situées entre 1000 et 1700 cm^{-1} (Figure 36). Il s'agit de la bande G (1610 cm^{-1}) correspondant au mode de vibration E_{2g} du graphite cristallin et de la bande D (1340 cm^{-1}) résultant d'un processus de double résonance uniquement permis en présence de défauts intra-plan engendrés lors de la croissance des feuillets graphéniques du PyC [124]. La largeur à mi-hauteur de la bande D (FWHM(D)) augmentant avec la densité de défauts, sa mesure permet d'obtenir des informations de structure. Elle varie en sens inverse de la largeur moyenne des cristallites dans la direction a (L_a) obtenue par DRX. Ce paramètre est utilisé en comparaison avec les paramètres d'anisotropie (L_a , L_c , OA) pour déterminer la texturation du PyC (cf. chapitre bibliographique).

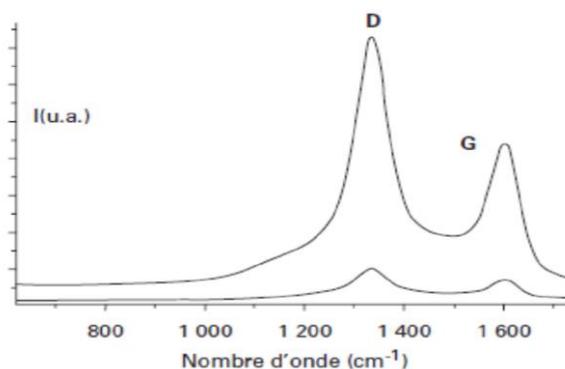


Figure 36. Exemple d'un spectre Raman obtenu sur un PyC texturé (laminaire rugueux) et déposé de façon concentrique autour d'une fibre [124].

Les dépôts de PyC obtenus par CVD en lit fluidisé ont été analysés à partir du spectromètre Labram HR du laboratoire. La résolution latérale de la sonde est de l'ordre de 1 μm . L'acquisition ainsi que

l'analyse des spectres ont permis d'évaluer le paramètre FWHM(D) à partir du logiciel pilotant le spectromètre.

II. Présentation du réacteur CVD à lit fluidisé

II.1 Description du dispositif

La figure 37 ci-dessous présente le schéma global du réacteur CVD à lit fluidisé conçu et réalisé durant ce travail.

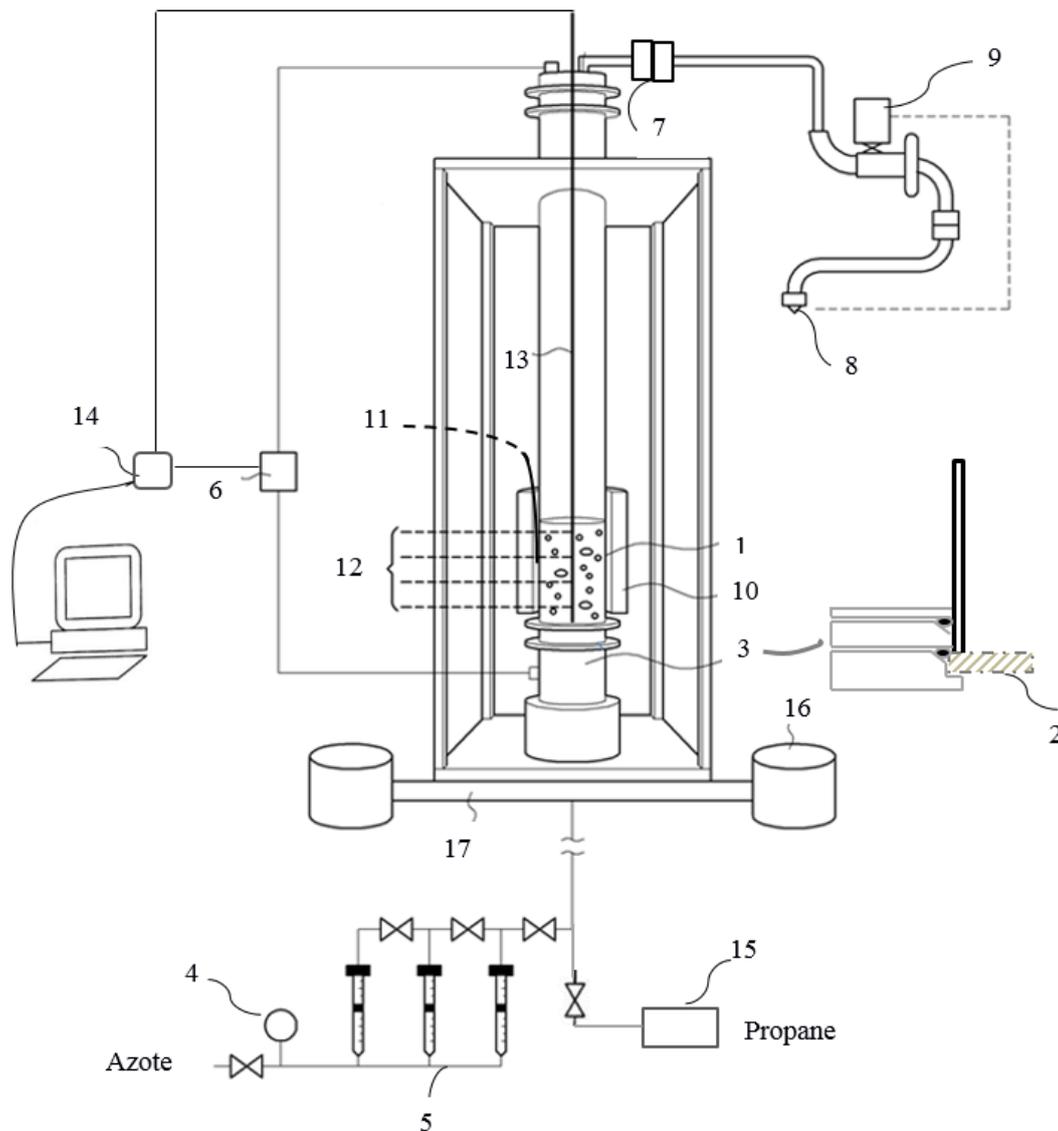


Figure 37. Schéma du réacteur CVD à lit fluidisé avec les différents constituants numérotés de 1 à 17 :

Colonne¹, Diffuseur², Brides d'attache inférieures³, Détendeur⁴, Rotamètres à bille⁵, Capteur de pression différentiel⁶, Deux filtres à cartouche⁷, Pompe à palettes⁸, Manomètre capacitif⁹, Four résistif¹⁰, thermocouple de type K^{11,12}, Gaine en inox¹³, Système d'acquisition¹⁴, Débitmètre massique¹⁵, Moteurs à balourds¹⁶, Bâti¹⁷

L'installation se compose d'une colonne¹ en quartz ou en Inconel dont les dimensions sont les suivantes : 1 mètre de hauteur et 5,6 cm de diamètre intérieur. Le lit de poudre repose sur un diffuseur² dont les caractéristiques sont consignées dans le tableau 4 ci-dessous. Il s'agit d'un fritté qui assure aussi, lorsque le gaz passe au travers, une distribution homogène du courant gazeux sur toute la section interne du tube. Ce dernier est disposé au niveau des brides d'attache inférieures³ comme schématisé ci-dessus.

Matériaux	Epaisseur (mm)	Diamètre (mm)	Diamètre moyen de pore (μm)	Fournisseur
Inconel	2	60	20	Poral

Tableau 4. Propriétés du diffuseur.

Le gaz porteur utilisé pour cette installation est de l'azote N_2 fourni par le réseau du laboratoire. La régulation du débit gazeux s'effectue à l'aide d'un détendeur⁴ suivi de trois débitmètres à bille⁵ (Brooks instrumentation®) calibrés en sccm^* (cm^3/min dans les conditions standards). Ces derniers permettent de balayer une large gamme de débits allant de 0 à 40 000 sccm . En fonction de la pression et de la température au sein du réacteur, le débit volumique est corrigé à partir de la loi des gaz parfaits.

La perte de charge totale subie par le gaz, lorsque celui-ci traverse la plaque frittée ainsi que le lit de poudres, est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur de pression différentiel⁶ (Kimo instruments® - 0 à 500 mbar +/- 1 mbar) possédant une sortie analogique 0-10V. Les prises de pression sont situées sous le distributeur et en sortie du tube et sont reliées au capteur différentiel. La prise de pression en amont est effectuée volontairement sous le diffuseur pour des raisons de sécurité. En effet, cette configuration permet d'une part d'éviter le bouchage du flexible par les poudres et d'autre part de contrôler l'état du diffuseur en cours de manipulation (par exemple, en cas de risque de colmatage du diffuseur lors du dépôt).

En sortie de la colonne, sont placés successivement deux filtres à cartouche⁷ permettant d'éliminer les particules fines emportées par le courant gazeux vers le système de pompage. Ce dernier est constitué d'une part d'une pompe à palettes⁸ pouvant effectuer un vide primaire et d'autre part d'un manomètre capacitif⁹ (MKS Baratron®) situé sur la partie haute de la colonne et reliée à une vanne de régulation motorisée permettant la régulation de la pression du tube. Enfin, l'étanchéité des zones d'entrée et de sortie est assurée par la présence de joints toriques en élastomère au niveau des brides d'attaches inférieure et supérieure.

Pour les essais à haute température, le montage nécessite quelques ajouts et modifications. La montée en température du lit fluidisé est réalisée par l'intermédiaire d'un four résistif constitué de deux demi-coquilles¹⁰ de 9 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur. La température maximale d'utilisation du four est limitée à 1100°C. Afin d'assurer l'intégrité du dispositif (avec ou sans vibration), les coquilles ne sont pas mises en contact direct avec le réacteur mais maintenues autour de la colonne par un châssis indépendant.

La température du four est ajustée par l'intermédiaire d'un thermocouple de type K¹¹ placé au niveau de la paroi du tube et relié à un régulateur PID. Le suivi de la température au sein du réacteur s'effectue via plusieurs thermocouples de type K¹², localisés à l'intérieur d'une gaine en inox¹³ qui est elle-même placée sur l'axe central du tube. Un système d'acquisition¹⁴ permet d'enregistrer les signaux issus de chaque thermocouple, ainsi que celui pour le capteur de pression différentiel. Pour les dépôts en CVD, l'envoi du propane est assuré par un débitmètre massique¹⁵ (Brooks Instruments) couvrant une gamme opératoire de 0 à 1000 sccm. Des pièges refroidis à -20 °C sont aussi intercalés entre le réacteur et la pompe afin de récupérer par condensation les hydrocarbures gazeux n'ayant pas réagi.

Les brides d'attache inférieures sont également refroidies de façon à éviter la dégradation des joints toriques lors de la chauffe, ainsi que le colmatage du diffuseur par un éventuel dépôt de carbone au sein de la porosité. Par ailleurs, du fait de la conception des brides d'attache, la partie basse du lit fluidisé n'est pas en vis-à-vis avec le four. Cette zone non chauffée s'étend du diffuseur jusqu'à l'extrémité de la bride d'attache, et correspond à une hauteur d'environ 4,5 cm.

La vibration de l'appareillage est réalisée au moyen de deux moteurs à balourds¹⁶ (MVSI®) positionnés de part et d'autre du bâti¹⁷. Ils sont reliés à un variateur asynchrone qui assure la rotation des balourds ainsi que le réglage de la fréquence de vibration de 0 à 50 Hz (fonction de la vitesse de rotation des balourds). Le système de vibration n'est mis en action que si le tube est en Inconel, la mise en vibration du tube de quartz représentant un risque trop important.

II.2 Protocole pour les études à température ambiante et exploitation des résultats

II.2.1 Protocole

La charge est introduite au niveau de la partie haute du tube à l'aide d'un entonnoir prolongé d'un tuyau flexible. Un test d'étanchéité est effectué avant chaque campagne d'essai, ce qui évite de fausser les mesures de perte de charge à pression réduite ($P = 400$ mbar). Afin de limiter l'emport des poudres vers le système de pompage, le test de fuite est réalisé en suivant quelques étapes.

- 1) Le vide de la colonne est réalisé en diminuant la pression par palier successifs.
- 2) Une fois le vide atteint, le tube est isolé (fermeture de la vanne de régulation) afin de détecter une éventuelle fuite (< 3 mbar/min).
- 3) Enfin, lorsque le test de fuite est jugé concluant, la pression au sein du tube est rehaussée en faisant circuler de l'azote à faible débit (<200 sccm) jusqu'à atteindre P = 400 mbar.

Après chaque campagne d'essais, la charge est récupérée en basculant la colonne avec précaution. La poudre est alors déversée dans un béccher placé sous la hotte. Le nettoyage des équipements : tube, diffuseur, premier filtre, ainsi que l'entonnoir, est réalisé systématiquement.

II.2.2 Exploitation des résultats

Pour chaque expérience, des données qualitatives (observation du bullage ainsi que du mouvement des particules et des agglomérats en surface) et quantitatives (diagrammes de perte de charge et d'expansion) ont été produites afin d'apprécier au mieux la qualité de la fluidisation des substrats.

- *Tracé des diagrammes de perte de charge*

Le traitement des données et le tracé des courbes $\Delta P^* = f(U)$ nécessite qu'à chaque mesure de perte de charge du gaz, on retranche la perte de charge induite par le diffuseur. Il est donc nécessaire au préalable de mesurer cette contribution en l'absence de poudre et selon la vitesse du gaz injecté. Les tracés sont réalisés à débit décroissant du gaz dans une gamme opératoire allant de 0 à 4000 sccm. Pour faciliter la lecture du graphique, nous choisissons de tracer la perte de charge normalisée ΔP^* en fonction de U_g .

Elle correspond au rapport entre la perte de charge du gaz mesurée et celle théorique :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P_{\text{experimental}}}{\Delta P_{\text{theorique}}} \quad \text{avec} \quad \Delta P_{\text{theorique}} = \frac{m_{\text{lit}} g}{S} \quad (53)$$

où m_{lit} = masse du lit de poudres (kg), S = section de la colonne (m^2), g = accélération de la pesanteur (m.s^{-2})

Ainsi, pour un lit convenablement fluidisé, l'évolution de la perte de charge normalisée présente un palier autour de $\Delta P^* = 1$ (Figure 38). La diminution de la vitesse du gaz jusqu'à U_{mf} permet le changement de régime qui se traduit par l'établissement d'un lit immobile. L'évolution de ΔP^* avec U_g est alors linéaire.

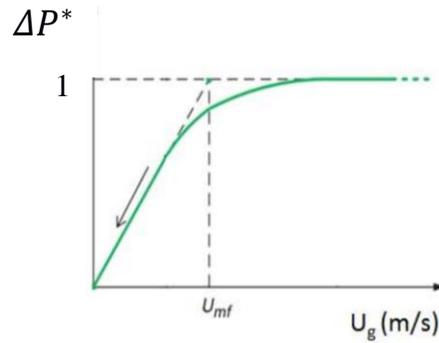


Figure 38. Représentation de l'évolution de la perte de charge normalisée en fonction de U_g dans un cas idéal pour un lit parfaitement fluidisé.

La détermination de la vitesse minimale de fluidisation est réalisée graphiquement par la méthode de Davidson et Harrison [14]. U_{mf} correspond alors à l'intersection des deux droites représentatives respectivement du lit fixe et du palier de fluidisation.

- *Tracé des diagrammes d'expansion*

L'expansion du lit fluidisé suivant la vitesse du gaz est mesurée à l'aide d'une graduation disposée au niveau du tube en quartz. Du fait des fluctuations liées à la présence des bulles, nous mesurons une hauteur moyenne arithmétique des valeurs d'expansion maximale H_{max} et minimale H_{min} . L'expression normalisée de l'expansion H^* est la suivante :

$$H^* = \frac{H_{moy}}{H_{mf}} \quad (54)$$

H_{mf} est définie comme étant la hauteur du lit fixe déterminée en décroissant la vitesse jusqu'à U_{mf} et ne doit pas être confondue avec H_0 qui est la hauteur du lit fixe à partir du remplissage de poudre en vrac à l'intérieur de la colonne.

2.b.3) *Détermination de la porosité du lit au minimum de fluidisation.*

Le degré de vide inter-particulaire au minimum de fluidisation (ϵ_{mf}) est déterminé par la relation suivante :

$$\epsilon_{mf} = 1 - \frac{m_{lit}}{H_{mf} \cdot S \cdot \rho_{particule}} \quad (55)$$

où : S est la section du tube, H_{mf} la hauteur du lit au minimum de fluidisation et ρ_{grains} la masse volumique granulaire.

- *Observation et tamisage des agglomérats*

La fluidisation des poudres fines ayant lieu sous forme d'agglomérats, nous avons observé leur comportement en fluidisation à l'aide d'une caméra au travers du tube de quartz. Elle est fournie avec un logiciel permettant la prise des clichés. Les agglomérats étant toutefois seulement visibles en surface, les observations ne sont pas forcément représentatives du lit entier. Enfin, plusieurs tamis, se différenciant par la taille de la maille (1000 μm , 500 μm , 400 μm , 200 μm , et 100 μm), ont été utilisés pour le tamisage des lits d'agglomérats.

II.3 Protocole et exploitation des études à haute température et en dépôt.

II.3.1 Protocole

Comme pour l'étude à température ambiante, la poudre est chargée au niveau de la partie supérieure du tube. La gaine contenant les thermocouples est ensuite placée à l'intérieur de la colonne. Un test de fuite est réalisé dans la foulée afin de sécuriser le réacteur durant le dépôt.

Le refroidissement des pièges est mis en route. Le chauffage du réacteur s'effectue par paliers successifs en augmentant les valeurs de consigne. Pour faciliter cette phase, il est nécessaire de porter en fluidisation le lit de poudre afin de favoriser les échanges thermiques. En parallèle, l'acquisition des signaux issus des capteurs est lancée. Lorsque la consigne est atteinte et que la température du réacteur est stable, le propane est injecté via le débitmètre massique dans les conditions souhaitées (débit d'azote et de propane ajustés).

En fin de dépôt, la chauffe ainsi que l'arrivée du propane sont coupées. Le débit d'azote est conservé afin d'assurer le refroidissement du réacteur ainsi que la purge des lignes de gaz. Le réacteur est ensuite vidé à température ambiante et les éléments de l'installation sont nettoyés.

II.3.2 Exploitation des résultats

Pour chaque expérience, des données quantitatives ont été obtenues afin d'évaluer les performances du réacteur CVD à lit fluidisé, comme indiqué ci-après.

- *Suivi thermique*

Durant les essais à haute température (avec ou sans propane), la thermique du lit est évaluée en temps réel à partir des thermocouples positionnés à différents niveaux dans la gaine.

La figure ci-dessous montre un exemple de positionnement des capteurs (Figure 39a). Le thermocouple T1, proche du diffuseur, permet de surveiller la température proche du poreux qui

constitue une zone critique du réacteur. Les thermocouples T2, T3, T4 et T5, sont placés volontairement dans une zone du lit fluidisé en vis-à-vis avec le four. À partir des thermogrammes recueillis, des données caractéristiques du lit fluidisé sont obtenues (Figure 39b).

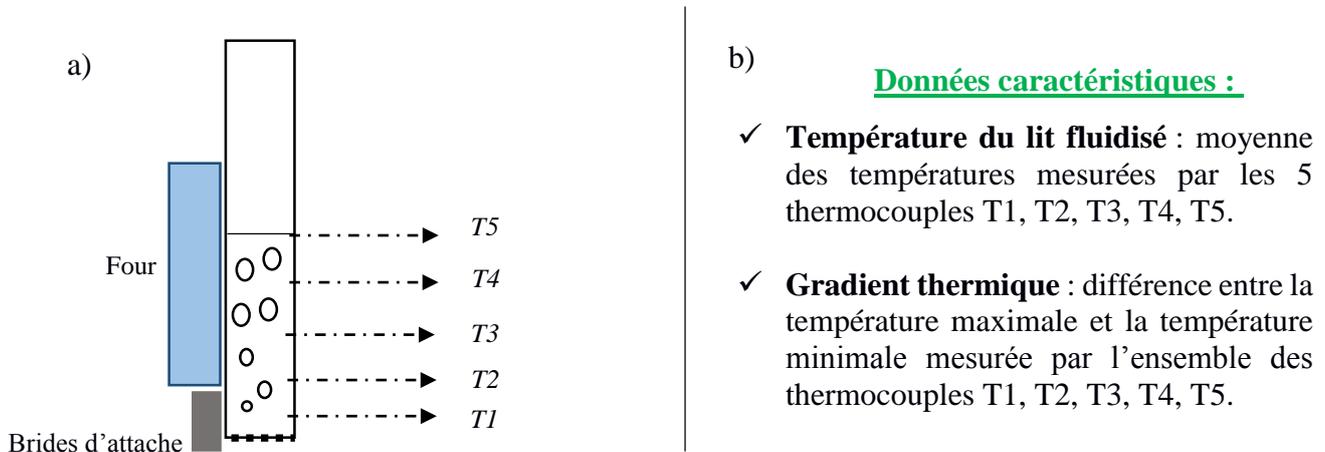


Figure 39. a) Placement des thermocouples le long du réacteur. b) Définition des données caractéristiques du lit fluidisé.

- Rendement de dépôt

Le taux de conversion η (%) est évalué à partir des masses de carbone déposées expérimentalement et théoriquement :

$$\eta = \frac{m_c^{exp}}{m_c^{théo}} \times 100 \quad (56)$$

La masse déposée théoriquement correspond à la masse de carbone que l'on obtiendrait si la décomposition hétérogène du propane était totale ($C_3H_8 \rightarrow 3C_s + 4H_2$)

$$m_c^{Théo} = \frac{3 \times Q_{sccm}^{vol propane} \times t \times M_c \times P^0}{R \times T^0} \quad (57)$$

où : $Q_{sccm}^{vol propane}$ est le débit volumique en propane exprimé en sccm, M_c la masse molaire du carbone, t le temps de dépôt et T^0 et P^0 respectivement la température et la pression dans les conditions standards.

La masse déposée expérimentalement est obtenue de deux manières différentes :

A partir du taux de carbone Γ_{mc} mesuré en ATG :

Au 1^{er} essai d'une série d'expérimentations, elle se calcule ainsi :

$$m_c^{exp} = \frac{m_0(\Gamma_{mc})}{1 - \Gamma_{mc}} \quad (58)$$

où m_0 est la masse initiale sèche.

Lors du $n^{\text{ème}}$ essai ($n > 1$) le calcul est :

$$m_c^{exp} = \frac{m_n(\Gamma_{mC}^n - \Gamma_{mC}^{n-1})}{1 - \Gamma_{mC}^n} \quad (59)$$

A partir des pesées directes :

$$m_c^{exp} = m_{lit \text{ après dépôt}} - m_{lit \text{ avant dépôt}} - m_{perte} \quad (60)$$

La méthode par pesée ne peut donner de résultats satisfaisants que si la perte de masse par éluviation et déshumidification est faible par rapport à la masse de carbone déposée.

II.4 Installation sous vibration

II.4.1 Configuration des vibro-moteurs

Lorsque les balourds sont mis en rotation, la force centrifuge résultante permet le déséquilibre de l'arbre du moteur. La formation d'une vibration circulaire est ainsi générée grâce aux mouvements oscillants de la force. Par conséquent, si les balourds sont parfaitement alignés, l'amplitude de l'onde est maximale. A l'inverse, si ces derniers sont diamétralement opposés, la résultante centrifuge s'annule et la vibration n'est pas créée (Figure 40). En dehors de ces deux configurations, le contrôle angulaire des deux masses permet à l'utilisateur de moduler l'amplitude de vibration. Ce réglage est permis sur les moteurs MVSI par l'intermédiaire d'une graduation figurant sur les masses. Celle-ci est exprimée en pourcentage de décalage. Le décalage des balourds de 0 % à 100 % induit une amplitude dont la valeur est respectivement minimale jusqu'à maximale.



Figure 40. Configuration des balourds : a) mode vibration circulaire, b) mode sans vibration (situation d'équilibre).

En référence aux travaux réalisés par Alavi et coll [62] et Cadoret [60] sur des poudres fines, nous avons souhaité établir une vibration rectiligne horizontale du tube, en disposant volontairement les deux vibro-moteurs (Figure 41) symétriquement de part et d'autre de celui-ci. Ainsi, la rotation en sens inverse des moteurs permet l'orientation de la force résultante F_r selon l'axe Oy du repère. L'amplitude de vibration correspond alors à l'élongation issue de la déformation du tube au passage de l'onde. Celle-ci est mesurable à l'aide de l'accéléromètre du laboratoire.

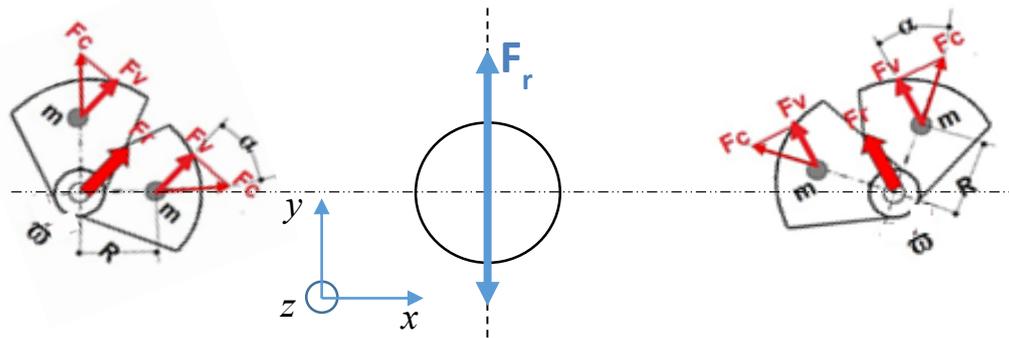


Figure 41. Vue en coupe de l'installation montrant la disposition des moteurs de manière à générer une vibration rectiligne.

En pratique, les essais réalisés sous vibration en utilisant un tube Inconel ont montré que l'amplitude n'est pas homogène au niveau du montage. Celle-ci varie fortement d'une position à l'autre, y compris au niveau du tube. Nous avons recensé quatre raisons pouvant expliquer ce phénomène.

- L'énergie de l'onde mécanique se dissipe lorsqu'elle se propage à travers les différents matériaux constituant notre appareil. Il s'agit du phénomène d'atténuation de l'onde dans un milieu tridimensionnel.
- L'amplitude de vibration dépend fortement de la rigidité du matériau (module d'élasticité)
- Les ondes issues des deux moteurs n'arrivent pas tout à fait en phase au niveau du tube : une composante circulaire apparaît.
- Enfin, il existe des fréquences de résonance pour lesquelles l'onde vibratoire entre en phase avec les modes propres (ou fréquences propres) du ou des pièces. Il en résulte des zones de très forte amplitude.

II.4.2 Gamme opératoire en vibration

Afin de mener une étude vibratoire en fluidisation, nous choisissons d'une part de mesurer l'amplitude par le pourcentage de décalage des balourds et d'autre part d'établir une gamme opératoire en vibration qui permet de sécuriser le moyen vis-à-vis des phénomènes de résonance.

En effectuant un balayage fréquentiel en utilisant une colonne en Inconel, nous avons identifié des phénomènes de résonance de notre installation, potentiellement dangereux. Le diagramme présenté à la figure 42 reprend ainsi les couples Amplitude-Fréquence autorisés (zones en vert) et interdits (zones en rouge) pour raisons de sécurité.

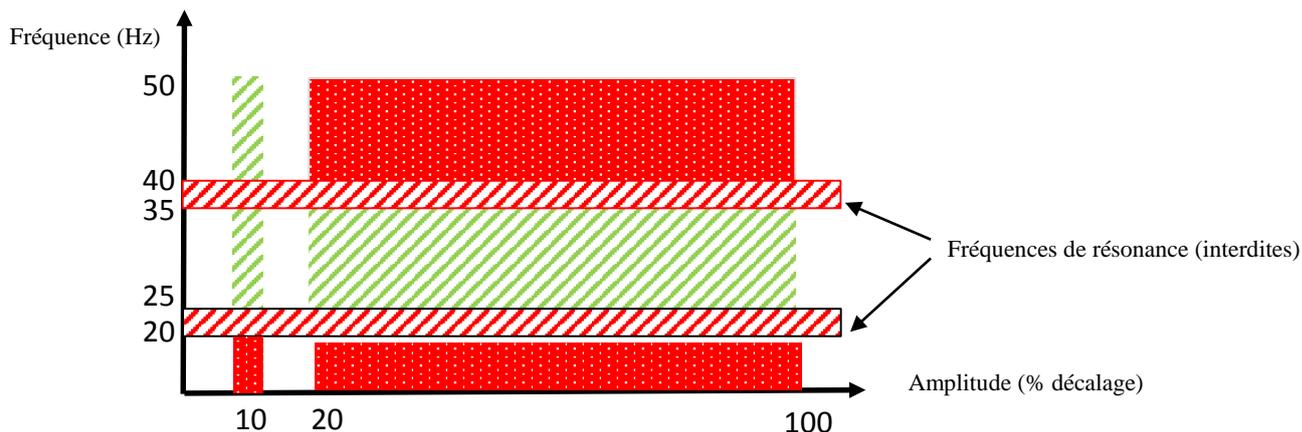


Figure 42. Gamme opératoire en vibration appliquée sur le tube en Inconel.

La première résonance est détectée pour une fréquence de 22 Hz et se situe au niveau des brides d'attaches. Quelle que soit l'amplitude choisie, cette fréquence peut être dépassée sans risque au niveau de l'installation si l'on effectue un balayage rapide de la fréquence. Le bâti entre à nouveau en résonance pour une fréquence d'excitation de 37 Hz. Le phénomène est violent pour des amplitudes supérieures à 20 %, ce qui rend impossible l'investigation à des fréquences supérieures. Enfin, suivant la recommandation du constructeur, les fréquences inférieures à 20 Hz sont exclues, par manque d'énergie mécanique.

Le système de vibration¹⁶ ne peut être utilisé que si le tube¹ est métallique. Toutefois, des essais ont montré que l'utilisation de la colonne en quartz est possible uniquement dans le cas d'une amplitude réglée à 10 %.

II.5 Sécurisation et précautions

Quelques éléments de sécurité ont été mis en place pour le réacteur CVD à lit fluidisé lors de son utilisation.

- Comme il existe un risque d'explosion du réacteur, lié par exemple à une surpression sous le diffuseur (par colmatage lors du dépôt) ou d'une éventuelle fuite non détectée, le montage est entièrement isolé par un capotage à l'intérieur duquel se trouve une aspiration assurant le renouvellement de l'air en continu.
- Une sonde à hydrogène, placée à proximité du réacteur, permet sa détection en cas de fuite.
- L'installation est aussi munie d'un interrupteur d'arrêt d'urgence, ce qui permet à l'utilisateur d'arrêter à tout moment l'alimentation électrique du four et l'arrivée du gaz précurseur (propane).

- De plus, le réacteur est disposé dans un local équipé d'une aspiration permettant d'assurer d'une part l'évacuation rapide des particules fines en suspension pouvant être inhalées et d'autre part le renouvellement de l'air ambiant.

Enfin, il est imposé de se munir systématiquement d'une blouse de travail, de gants de protection et d'un masque à poussières durant toutes les étapes d'exposition aux particules (essentiellement pendant le chargement et le déchargement des poudres).

Chapitre 3

Étude sur les substrats modèles d'alumine

Le but de cette étude est de maîtriser au mieux les phénomènes mis en jeu lors du dépôt CVD de carbone en lit fluidisé, afin de préparer in fine le traitement CVD des particules submicroniques. En s'inspirant des travaux effectués au LGC, nous avons traité deux cas bien distincts de poudres : une poudre « compacte » et une poudre « méso-poreuse », c'est-à-dire différant par la porosité interne à chaque grain de poudre (absente dans le premier cas, très développée dans le second), et, partant, différant par la surface spécifique, alors que les tailles de particules sont proches. Le taux de dépôt CVD dépend fortement de cette surface spécifique interne et il est important de pouvoir juger de la potentialité et des limitations du dispositif expérimental en termes de taux de réaction et de rendement.

Dans premier temps, nous nous sommes intéressés à la fluidisation de ces poudres à température ambiante puis élevée. L'étude commence donc par une caractérisation physico-chimique de poudres employées, puis par une investigation des paramètres hydrodynamiques permettant la mise en fluidisation. Une attention particulière est portée à la maîtrise des échanges thermiques lors de la fluidisation à haute température.

Ensuite, la deuxième partie de l'étude traite de l'étude du dépôt de pyrocarbone sur chacune de ces poudres. Nous présentons tout d'abord les conditions opératoires et l'ensemble des expériences réalisées. Tous les essais ont été menés à 400 mbar en utilisant une colonne en Quartz. L'influence des différents paramètres opératoires (températures, débit de propane, modification du réacteur) est observée au travers des suivis de température au cours du temps et des analyses quantitatives (rendement de la réaction, taux de carbone déposée, analyses de la porosité et des propriétés d'écoulement des poudres revêtues), et qualitatives (aspect des poudres, état du tube après dépôt) effectuées. Une caractérisation de la structure et de la nanotexture des dépôts, en microscope électronique et en spectroscopie Raman, est aussi présentée dans cette étude.

I. Étude des poudres et de leur fluidisation

I.1 Caractérisations initiales des poudres d'alumine

Les substrats modèles sont des poudres commercialisées par la société Alfa Aesar. Leurs caractéristiques physiques, affichées par ce fournisseur, sont présentées dans le tableau 5.

	Al₂O₃-NP	Al₂O₃-P
Diamètre moyen (µm)	~ 60	30-60
Surface spécifique (m ² /g)	-	200
Masse volumique (g/cm ³)	3,97	-
Dénomination/variété allotropique	Alumine de fusion/Corindon	-

Tableau 5. Récapitulatif des caractéristiques des poudres modèles affichées par le fournisseur.

I.1.1 Observation en microscopie électronique.

Les différents lots de poudres ont été observés par microscopie électronique à balayage ; de plus, la poudre Al₂O₃-P a été examinée au microscope électronique en transmission. Les figures ci-dessous regroupent les différents clichés obtenus. Certaines images ont été réalisées sur des échantillons enrobés et polis. Les deux lots de poudres d'alumine présentent des particules de forme angulaire et de taille relativement uniforme, en conformité avec les valeurs annoncées par le fournisseur.

Pour Al₂O₃ – NP, l'état de surface des particules est plutôt lisse, malgré la présence de quelques particules très fines collées en surface (cf. Figure 43). La porosité interne (pores ouverts ou fermés) n'a pas été observée sur ce type de poudre. Nous voyons également apparaître des stries dans certaines régions du grain, caractéristique de faciès de rupture fragile d'un matériau massif. Leur présence est probablement liée au procédé de fabrication des poudres impliquant une étape de broyage de blocs d'alumine dense (corindon blanc) issus de la fusion de l'alumine calcinée.

Concernant Al₂O₃ – P, les clichés (cf. Figure 44) révèlent une structure des particules s'apparentant à un amas de grains très fins liés les uns aux autres par frittage. La surface des particules est fortement rugueuse, et la porosité interne n'est pas observable à l'échelle du MEB. Cette dernière est visualisée uniquement par microscopie électronique en transmission (cf. Figure 45), sous forme de mésopores intercalés dans un réseau de grains nanométriques d'alumine (ou cristallites). L'observation d'une porosité éventuellement fermée n'a pas été possible à cette échelle. La présence d'une telle porosité, dont la taille est de quelques nanomètres, est à l'origine de la forte surface

spécifique ($200 \text{ m}^2/\text{g}$) développée par les poudres. Par ailleurs, la densité du réseau de nano-grains, étant assez hétérogène dans certaines parties du grain, des zones plus ou moins contrastées sont observables sur les clichés en fond clair. Les parties les plus denses en alumine correspondent aux zones sombres. L'analyse en diffraction électronique indique que l'alumine est cristallisée dans une structure cubique, correspondant à de l'alumine γ . La structure décrite ici est caractéristique des solides divisés élaborés par voie sol-gel. L'élaboration de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ suivant ce type de procédé est largement abordée dans la littérature, notamment pour la fabrication des catalyseurs supportés [125] [126].

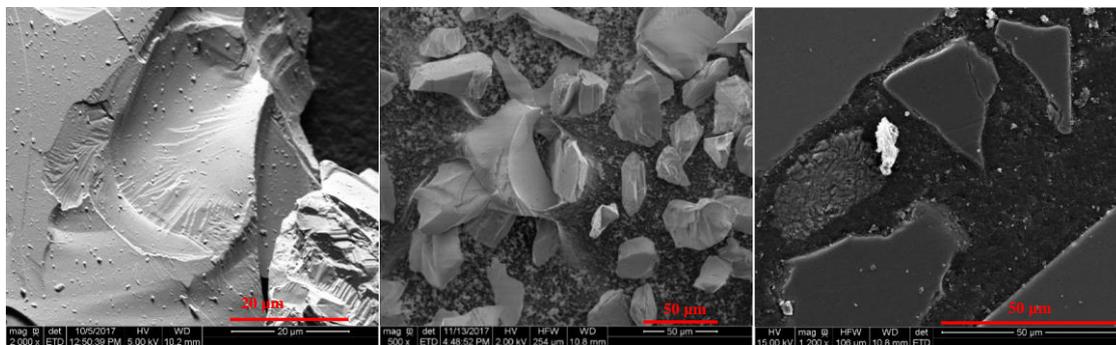


Figure 43. Clichés MEB de la poudre d'alumine non poreuse.

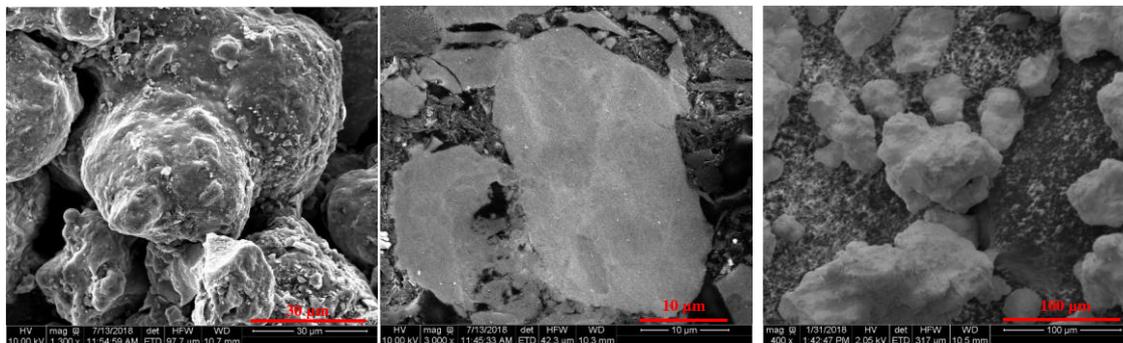


Figure 44. Clichés MEB de la poudre d'alumine poreuse.

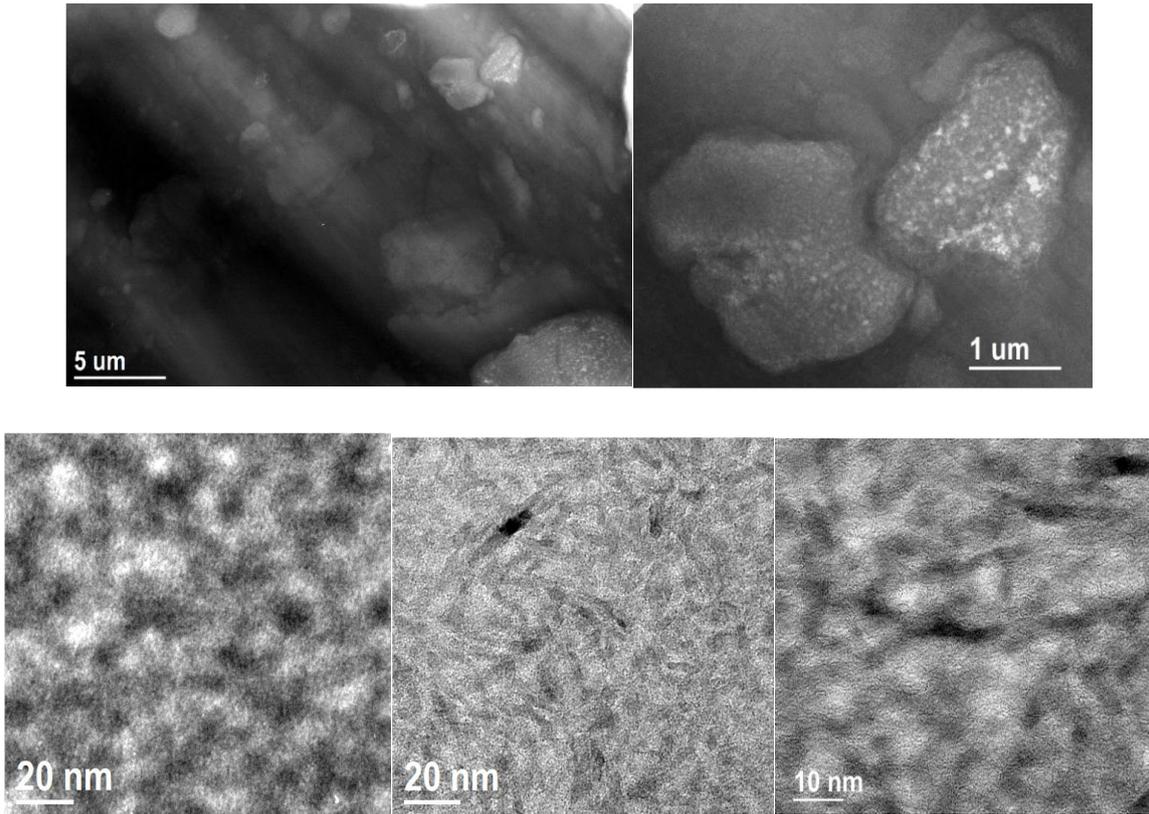


Figure 45. Mise en évidence par MET de la mésoporosité présente dans l'alumine Al_2O_3 -P.

I.1.2 Propriétés physiques des poudres

Les poudres sorties de leur conditionnement ont été étudiées au laboratoire avec les méthodes suivantes : pycnométrie à l'hélium, détermination de densité apparente (avant et après tassement), granulométrie laser, adsorption d'azote à 77K, intrusion au mercure. L'ensemble des propriétés des poudres est récapitulé dans le tableau 6. Les histogrammes de distribution granulométrique sont disponibles en annexe 1a).

	Al₂O₃-NP	Al₂O₃-P	
D ₉₀ (μm)	70,4	90,3	
D₅₀ (μm)	42,9	53,4	
D ₁₀ (μm)	21,7	16,1	
S _{BET} (m ² /g)	0,014	202	
Masse volumique vraie (g/cm ³)	3,97	3,65	
Masse volumique à l'Hélium (g/cm ³)	3,97	3,30	
Masse volumique vrac non tassée (g/cm ³)	1,68	0,71	
Masse volumique vrac mercure (g/cm ³)	1,68	0,70	
Masse volumique vrac tassée (g/cm ³)	2,21	0,84	
Masse volumique granulaire (g/cm³)	4	1,4	
Degré de vide inter (%)	57	50	
Degré de vide intra (%)	0	28	
Degré de vide total (%)	57	80	
Hygroscopicité (%)	0,3	8,12	
HR	1,31	1,18	
Classification Geldart	A-B	A	
Analyse de la porosité			
Adsorption d'azote	V_{sp/N_2}^{intra} (cm ³ /g)	0	0,472
	R_p^{intra} (nm)	0	~7
Intrusion au mercure	$V_{sp/Hg}^{intra}$ (cm ³ /g)	0	0,389
	$V_{sp/Hg}^{inter}$ (cm ³ /g)	0,345	0,719
	R_p^{intra} (nm)	0	~7

Tableau 6. Récapitulatif des propriétés des poudres.

Les deux lots possèdent une distribution granulométrique monomodale située dans la gamme micronique ($<100 \mu\text{m}$). Au regard des paramètres d_{10} , d_{50} et d_{90} , la répartition granulométrique est plus étalée pour la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ que pour les particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$. Leurs diamètres équivalents en volume sont respectivement $53,4 \mu\text{m}$ et $42,9 \mu\text{m}$.

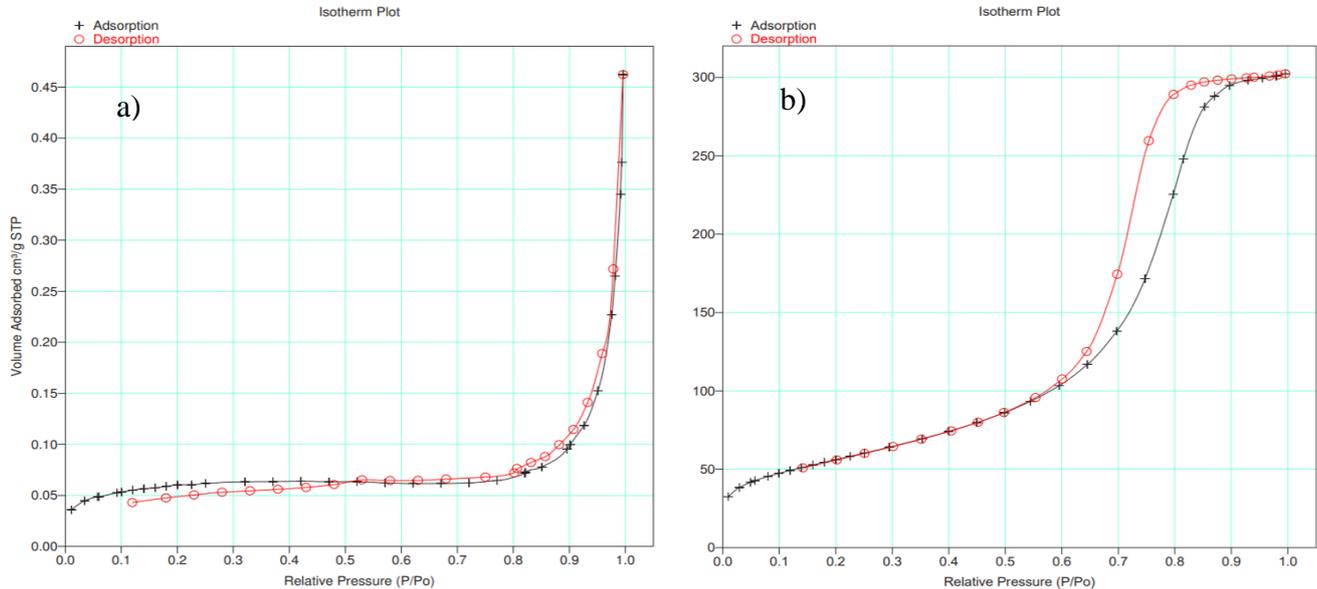


Figure 46. Isothermes d'adsorption d'azote sur les poudres : a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$, et b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$.

En ce qui concerne le lot $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$, l'isotherme de sorption (figure 46a) correspond au type II, caractéristique des substrats non poreux. Ce résultat, cohérent avec les observations effectuées au MEB, est confirmé par l'analyse en porosimétrie mercure (Figure 47b) qui met en évidence, aux faibles pressions d'intrusion, une seule famille de pores correspondant au vide interparticulaire.

L'isotherme de sorption sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ correspond au type IV (Figure 46b), caractéristique des substrats mésoporeux, ce qui est cohérent avec les observations effectuées au TEM. A partir de cette courbe, la surface spécifique a pu être déterminée en appliquant la méthode BET. Sa valeur, estimée à $202 \text{ m}^2/\text{g}$, est en accord avec celle donnée par le fournisseur. La répartition de la taille des pores (rayon du capillaire correspondant) est tracée à partir de la méthode BJH. L'histogramme de tailles (Figure 47a) met en évidence une distribution monomodale étalée entre 2 et 14 nm et dont le rayon moyen de pore est situé aux alentours de 7 nm. L'analyse en porosimétrie mercure sur ce substrat donne des résultats extrêmement semblables, comme illustré à la figure 47a. Par ailleurs, bien que le remplissage des porosités soit moins important avec le mercure qu'avec l'azote ($V_{\text{N}_2}^{\text{intra}} > V_{\text{Hg}}^{\text{intra}}$), la valeur du rayon moyen de pore intra donnée par la méthode de Washburn est finalement assez proche de celle obtenue par la méthode BJH.

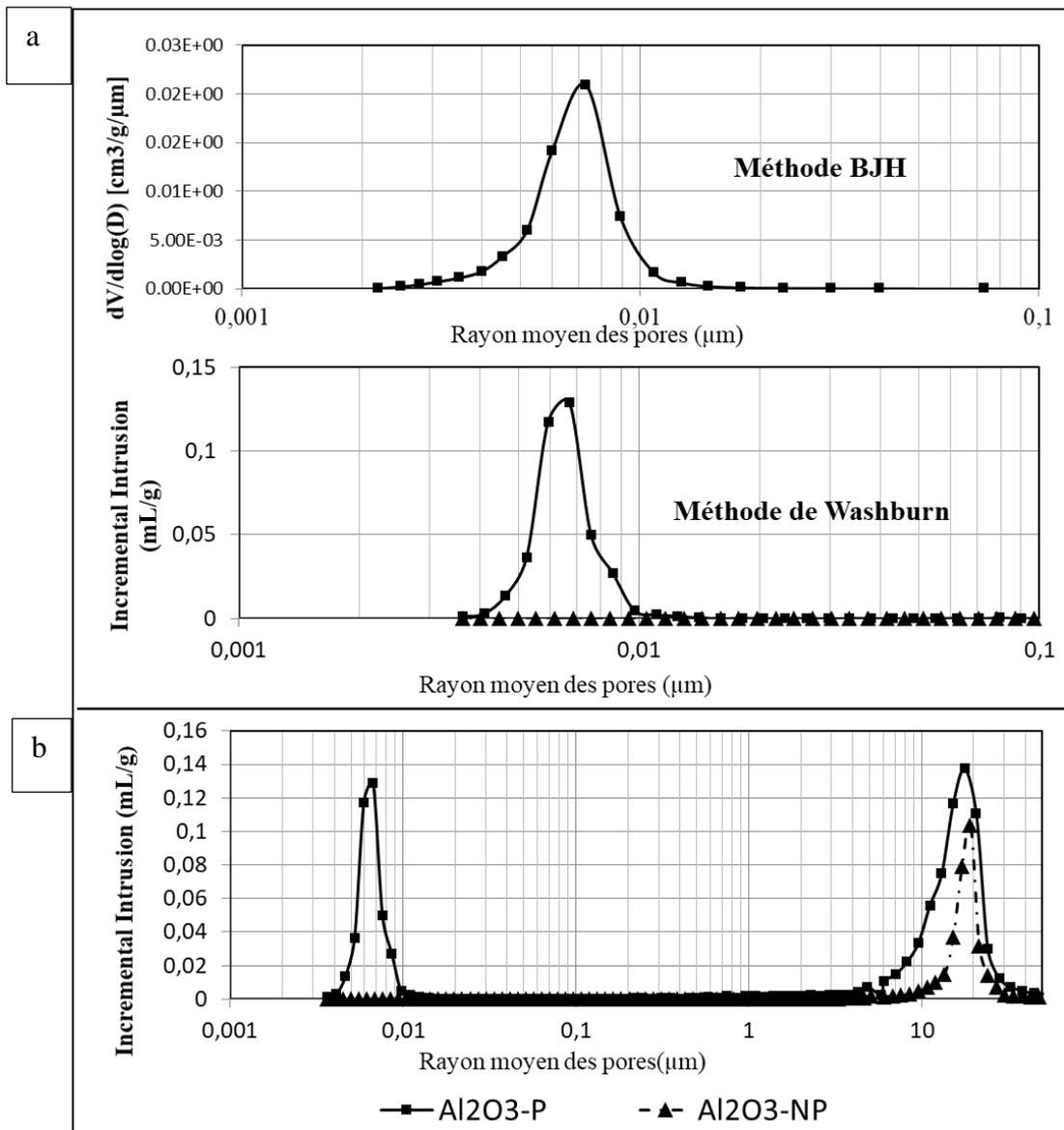


Figure 47. a) Comparaison des spectres de pores obtenus sur la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ par adsorption d'azote (haut) et par intrusion de mercure (bas). b) Courbe d'intrusion au mercure complète.

En s'appuyant sur le diamètre volumique équivalent et la masse volumique granulaire des deux lots, nous en déduisons leurs classes d'appartenance de la classification de Geldart [16]. Les particules $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ relèvent de la catégorie A, tandis que les poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ se situent à la frontière entre les groupes A et B. Ces substrats modèles sont donc *a priori* facilement fluidisables en présentant typiquement un régime de bullage et d'expansion plus ou moins prononcé. Ce comportement attendu en fluidisation est soutenu par le rapport de Hausner faible ($< 1,20$) sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$, indiquant une très bonne capacité des poudres à s'écouler, et moins faible (entre 1,20 et 1,40) sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$, indiquant des propriétés d'écoulement moyennes (poudres

légèrement cohésives). Nous pensons que ce résultat vient du fait que les poudres sont capables d'accumuler des charges électrostatiques. En effet, l'alumine est un matériau non conducteur et il est donc très probable que des charges se soient accumulées par frottement lors de la fabrication des poudres (par exemple durant la phase de broyage à façon des blocs d'alumine), ou lors d'un écoulement.

I.1.3 Hygrométrie des poudres

Étant donné que les poudres peuvent avoir un caractère cohésif variable impactant fortement la fluidisation, il est très important d'étudier les interactions des poudres avec l'humidité ambiante. En effet il y a une bonne affinité chimique entre la surface des grains d'alumine (porteurs de charges) et l'eau (molécule polaire). La quantité d'eau présente dans les particules dépend fortement des conditions atmosphériques lors de son stockage : température et humidité de l'air ambiant. Pour les deux substrats modèles (sortis de leur conditionnement), une analyse thermogravimétrique, effectuée sous azote a mis en évidence la présence d'eau, en quantité très importante dans les poudres poreuses, et au contraire, en quantité très limitée au niveau des particules compactes (cf. annexe 1b). Cet écart de teneur en eau (cf. Tableau 6) est justifié par la grande surface spécifique des particules poreuses. En général, pour ce substrat, trois types d'eau peuvent être différenciés [125] :

L'eau de constitution : il s'agit de l'eau chimiquement liée à la particule sous forme de groupements hydroxyle dans $\gamma\text{-AlOOH}$. Celle-ci est évacuée de façon irréversible durant l'étape finale de fabrication des poudres par calcination.

L'eau d'adsorption (ou eau liée) : il s'agit de l'eau présente à la surface des particules et physiquement liée à celle-ci. Le dégagement de cette couche nécessite une température relativement élevée, en général supérieure à 200 °C.

L'eau libre : il s'agit de l'eau en excès, résultant de la condensation capillaire au niveau des pores. L'évaporation des molécules d'eau s'effectue au-delà de 100 °C.

Afin d'identifier plus précisément les types d'eau présents dans les poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique sous air en appliquant successivement deux cycles thermiques. Ces derniers ont été programmés en fixant deux paliers en température, l'un à 250 °C et l'autre à 1000 °C. Les résultats de cette analyse, donnés ci-dessous (Figure 48), mettent en évidence pour chaque cycle un départ d'eau en deux étapes, à 100 °C puis aux alentours de 300 °C. Ces pertes de masse seraient dues aux dégagements successifs de l'eau

libre et de l'eau liée. On observe également une reprise de masse de l'échantillon de poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ à température ambiante entre les deux cycles, signe que la poudre est capable de se ré-humidifier assez rapidement, mais dans des proportions plus faibles, puisqu'un plateau semble être atteint.

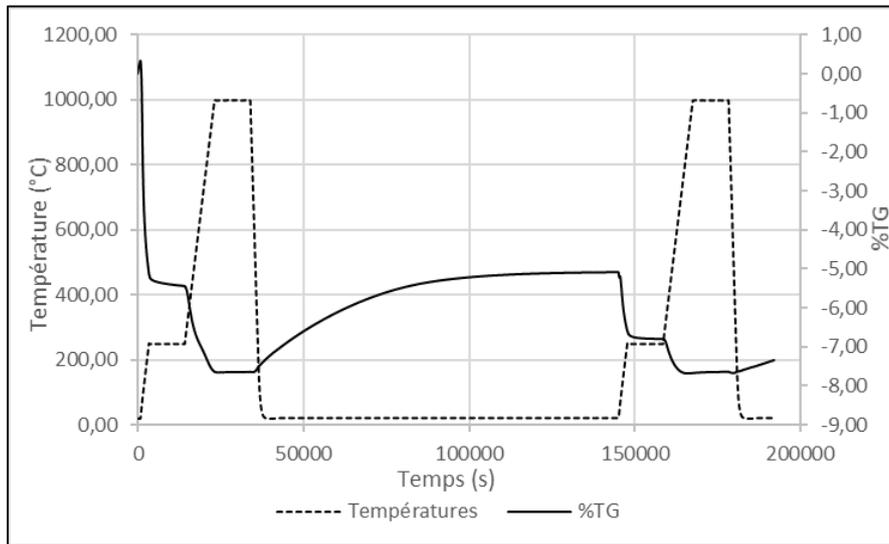


Figure 48. Analyse thermogravimétrique effectuée sous air sur la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$. Chaque cycle comprend deux paliers en température, l'un à 250 °C et l'autre à 1000 °C.

I.2 Etude de la fluidisation des poudres d'alumine.

L'étude a pour objectif d'évaluer, à l'aide des protocoles et critères définis dans le chapitre précédent, d'une part la fluidisabilité des particules d'alumine à température ambiante et élevée et d'autre part, la capacité du réacteur à chauffer les poudres sans encombre.

Le réacteur a été dimensionné en tenant compte du phénomène de pistonnage susceptible de se produire pour ce type de poudres [92]. La hauteur du tube retenue permet de traiter des hauteurs initiales du lit de poudre de 30 cm (soit 30% de la hauteur du tube). Les tendances observées étant fortement similaires d'une hauteur à une autre, nous avons choisi de présenter ici, sur chacun des substrats, les résultats obtenus pour une seule hauteur initiale (ou masse initiale). Les essais sur les particules $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ ont donc été réalisés avec des masses respectives de 550 g et 300 g, correspondant ainsi à des hauteurs initiales du lit (H_0) de 14,3 et 18,4 cm.

Nous avons pu identifier des conditions opératoires permettant d'effectuer, en toute sécurité et de manière optimale sur le plan hydrodynamique, des dépôts CVD. Nous allons tout d'abord

présenter les travaux réalisés à température ambiante puis ceux effectués aux températures de la CVD thermique.

I.2.1 Fluidisation gazeuse à température ambiante

Les tracés des diagrammes de perte de charge et d'expansion ont été réalisés successivement sur des poudres i) brutes, c'est-à-dire sorties de leur conditionnement puis ii) séchées à l'aide du réacteur. Bien que la teneur en eau des poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ soit largement supérieure à celle des poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$, les deux substrats ont été séchés dans les mêmes conditions à 400 mbar : 1h avec une température de consigne de 600°C et un débit d'azote de 300 sccm. Ce débit « modéré » permet un bon brassage des poudres, tout en évitant l'emport des particules les plus fines lors de la déshydratation des poudres. Le débit d'azote sélectionné est similaire pour les deux poudres ($Q_{\text{N}_2} = 300$ sccm). Une fois le séchage terminé, lorsque les poudres sont revenues à température ambiante, le réacteur est momentanément remis à l'air libre afin que les parties supérieures (éléments en aval du réacteur : filtre, tuyauterie), dans lesquelles l'eau s'est condensée, puissent être nettoyées et séchées. Cette étape, réservée uniquement au cas des poudres poreuses, est essentielle afin d'éviter l'endommagement du système de pompage.

Les paramètres hydrodynamiques tels que la vitesse et le degré de vide inter-particulaire au minimum de fluidisation U_{mf} et au minimum de bullage U_{mb} ont été déterminés. Les propriétés des particules, notamment la masse volumique en vrac (tassée et non tassée) ainsi que l'indice d'Hausner ont également été réévaluées après séchage. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau 7 ci-dessous.

Substrats	Conditions	Propriétés hydrodynamiques							$\rho_{\text{vrac}}^{\text{tassée}}$	$\rho_{\text{vrac}}^{\text{non tassée}}$	HR
		U_{mf} (cm/s)	U_{mb} (cm/s)	ϵ_{mf}	ϵ_{mb}	H_{mf} (cm)	U_{mf} (cm/s) estimée par Ergun [21]	U_{mf} (cm/s) estimée par Wen et Yu [25]			
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$	Non séché	0,12	0,34	0,51	0,59	19	0,40	0,13	0,84	0,71	1,18
	Séché	0,25	0,61	0,58	0,64	20,5	0,68	0,13	0,78	0,66	1,18
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$	Non séché	0,42	0,42	0,61	0,61	15,5	1,5	0,24	2,21	1,68	1,31
	Séché	0,44	0,44	0,62	0,62	15,7	1,66	0,24	2,21	1,65	1,34
	Séché (après perte de fluidisation)								2,73	1,68	1,62

Tableau 7. Tableau récapitulatif des résultats issus des essais en fluidisation à température ambiante.

I.2.1.1 Résultats avant séchage

Les diagrammes de perte de charge et d'expansion normalisées sont donnés à la figure 49. Rappelons que les données de ces diagrammes sont obtenues à vitesse de gaz décroissante à partir de 7 cm/s.

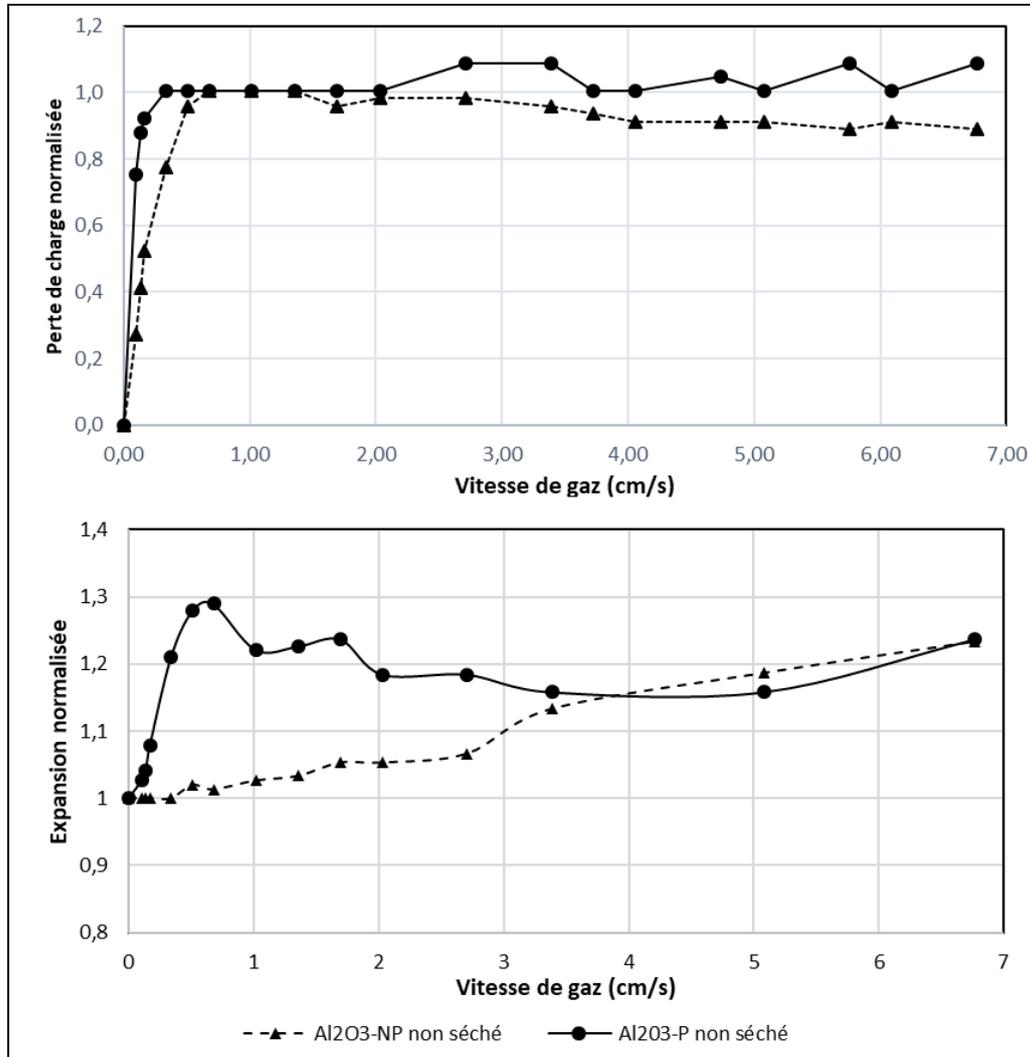


Figure 49. Diagrammes de perte de charge et d'expansion normalisées sur les particules non séchées.

L'allure des diagrammes de perte de charge indique que la mise en fluidisation des poudres modèles est aisément obtenue. En effet, pour des vitesses élevées du gaz, un palier de fluidisation est clairement identifié. La perte de charge normalisée est proche de 1. Ensuite, lorsque la vitesse de gaz est suffisamment abaissée, la perte de charge décroît linéairement, ce qui correspond à un état fixe des particules. La vitesse minimale de fluidisation est déterminée pour chacune des poudres à partir de la méthode des tangentes.

La valeur d' U_{mf} mesurée sur le substrat Al_2O_3 -NP apparaît supérieure à celle déterminée sur Al_2O_3 -P. A partir de la hauteur de la couche, les porosités interparticulaires ont été déterminées à partir de la relation de conservation de la masse, rappelée ici :

$$\varepsilon_{mf/b} = 1 - \frac{m_{lit}}{H_{mf/b} \cdot S \cdot \rho_{particule}}$$

En injectant les valeurs de ε_{mf} dans l'équation d'Ergün [21] (éqs. 3-7, cf. chapitre bibliographique), les vitesses minimales de fluidisation (U_{mf}) des particules modèles, considérées ici comme des sphères, ont été déterminées. Le nombre de Reynolds particulaire est inférieur à 1 pour les deux substrats, la résolution de l'équation d'Ergün a été simplifiée en prenant uniquement en compte la composante visqueuse. Les valeurs obtenues, bien qu'elles fournissent un bon ordre de grandeur, sont légèrement supérieures aux valeurs déterminées expérimentalement (cf. tableau 3.) La valeur d' U_{mf} sur Al_2O_3 -NP est supérieure à celle sur Al_2O_3 -P, ce qui semble être en cohérence avec les résultats expérimentaux, bien que les poudres ne soient pas tout à fait sphériques. La porosité inter-particulaire au minimum de fluidisation étant relativement proches d'une poudre à l'autre, cet écart entre ces deux valeurs d' U_{mf} est principalement dû à la différence entre les masses volumiques des particules. Le poids flottant des particules non poreuses est compensé par des forces de trainée de plus grande intensité, c'est-à-dire pour des vitesses de gaz plus élevées. Notons que pour ces deux poudres, les valeurs de U_{mf} déterminées par la corrélation de Wen et Yu [25] (éqs. 6a,b, cf. chapitre bibliographique) donne des valeurs plus proches de celles évaluées expérimentalement par la méthode des tangentes.

En régime fluidisé, l'augmentation de la hauteur du lit est observée quel que soit le type de particules. L'allure de la courbe d'expansion obtenue sur les poudres poreuses est typique de celles observées sur les particules fusantes du groupe A [18] : pour des vitesses relativement proches de U_{mf} , l'expansion est globalement forte et la hauteur du lit peut augmenter jusqu'à 30 % de sa valeur initiale. Lorsque la vitesse de gaz devient nettement supérieure à U_{mf} , le lit s'affaisse et semble se stabiliser. Dans le cas des poudres non poreuses Al_2O_3 -NP, l'expansion du lit est globalement plus faible et croît régulièrement au fur et à mesure que la vitesse du gaz augmente.

L'observation visuelle des lits fluidisés a permis d'identifier plus précisément les différents régimes apparaissant dans la gamme de débit de gaz testée. Les transitions entre les régimes sont données au niveau des diagrammes d'expansion ci-dessous (figure 50), qui correspondent

à un agrandissement de la figure 49 dans une plage de vitesse U_g inférieure à 2 cm/s. La vitesse minimale de fluidisation est celle donnée à partir du diagramme de perte de charge.

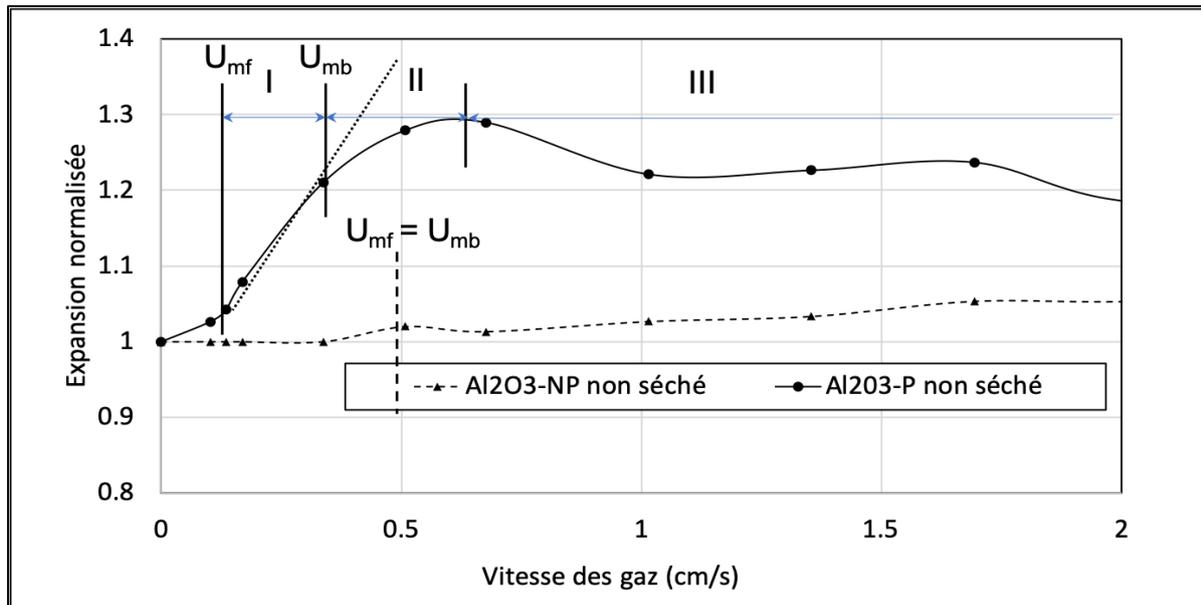


Figure 50. Mise en évidence des changements de régime : en traits pointillés pour Al_2O_3-NP et en trait plein pour Al_2O_3-P .

Les changements observés sur Al_2O_3-P , selon la vitesse du gaz, correspondent aux régimes suivants :

- Un régime fixe entre 0 et U_{mf} . Les particules deviennent dans l'ensemble immobiles, le phénomène s'accompagne, à vitesse décroissante, d'une diminution persistante du volume du lit (désaération du lit).
- Un régime (noté I sur la figure 50) de fluidisation homogène du lit entre U_{mf} et U_{mb} . Dans ce cas, la suspension se comporte comme un lit fixe expansé et les particules sont soumises à des mouvements de faible amplitude.
- Un régime (II) de transition entre U_{mb} et $4,5 U_{mf}$ ou le lit commence légèrement à perdre son caractère homogène à cause de l'apparition de petites bulles. Ces dernières restent peu nombreuses et se déplacent très rapidement vers la surface du lit. Des phénomènes de circulation de particules au sein du lit sont aussi observés. La hauteur du lit continue à augmenter fortement.
- Un régime à bulles (ou bouillonnant) (III) apparaissant au-delà de $4,5U_{mf}$ et ce jusqu'à la vitesse maximale réalisée. La présence de bulles, très mobiles, contribue à brasser davantage le lit. L'augmentation de la vitesse dans cette gamme induit des fluctuations d'expansion de plus en plus importantes.

Dans le cas des particules non poreuses, la transition observée correspond à une transition entre les états fixe et bouillonnant (III) observés sur les poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$. L'observation des bulles à U_{mf} et de la faible expansion de la couche semble ici suggérer que ce substrat adopte un comportement similaire aux particules appartenant au groupe B de la classification de Geldart.

I.2.1.2 Résultats après séchage

Les diagrammes de perte de charge et d'expansion relatifs aux deux charges séchées sont donnés à la figure 51 ci-dessous, en comparaison avec ceux établis préalablement sur poudres non séchées. Certains changements comportementaux sont notables et diffèrent d'une poudre à l'autre.

La capacité à la fluidisation des poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ est conservée. La vitesse minimale de fluidisation est cependant plus élevée lorsque les poudres sont séchées. On note une augmentation de 70 % par rapport à la valeur initiale. L'expansion de la couche garde son allure typique, mais devient nettement plus élevée avec un pic pouvant atteindre jusqu'à +50 % de la hauteur du lit au repos. Les régimes de fluidisation sont globalement similaires à ceux observés auparavant, mais les transitions apparaissent pour des vitesses de gaz supérieures. Nous voyons aussi que lorsque la vitesse du gaz devient nulle, la hauteur du lit est supérieure à la hauteur du lit avant séchage. Autrement dit, la porosité inter-particulaire, que ce soit au repos ou aux minima de fluidisation et de bullage, est globalement augmentée. Cet effet contribue de toute évidence à réduire l'intensité des forces de trainée, ce qui justifie l'augmentation observée sur la valeur d' U_{mf} .

Concernant la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$, le diagramme de perte de charge indique que celle-ci conserve une bonne capacité à fluidiser, tant que la vitesse du gaz est inférieure à 5 cm/s. Au-delà de cette vitesse, on note une baisse au niveau de la perte de charge ($< 0,8$), signifiant que le lit commence à renarder. Ce changement comportemental peut être corrélé à l'indice de Hausner légèrement plus élevé, indiquant une baisse des propriétés d'écoulement des poudres après séchage. De plus, l'expansion du lit ainsi que sa hauteur au repos semblent être supérieures après séchage. Enfin, la méthode des tangentes ne permet pas d'observer s'il y a eu une modification au niveau de la vitesse minimale de fluidisation.

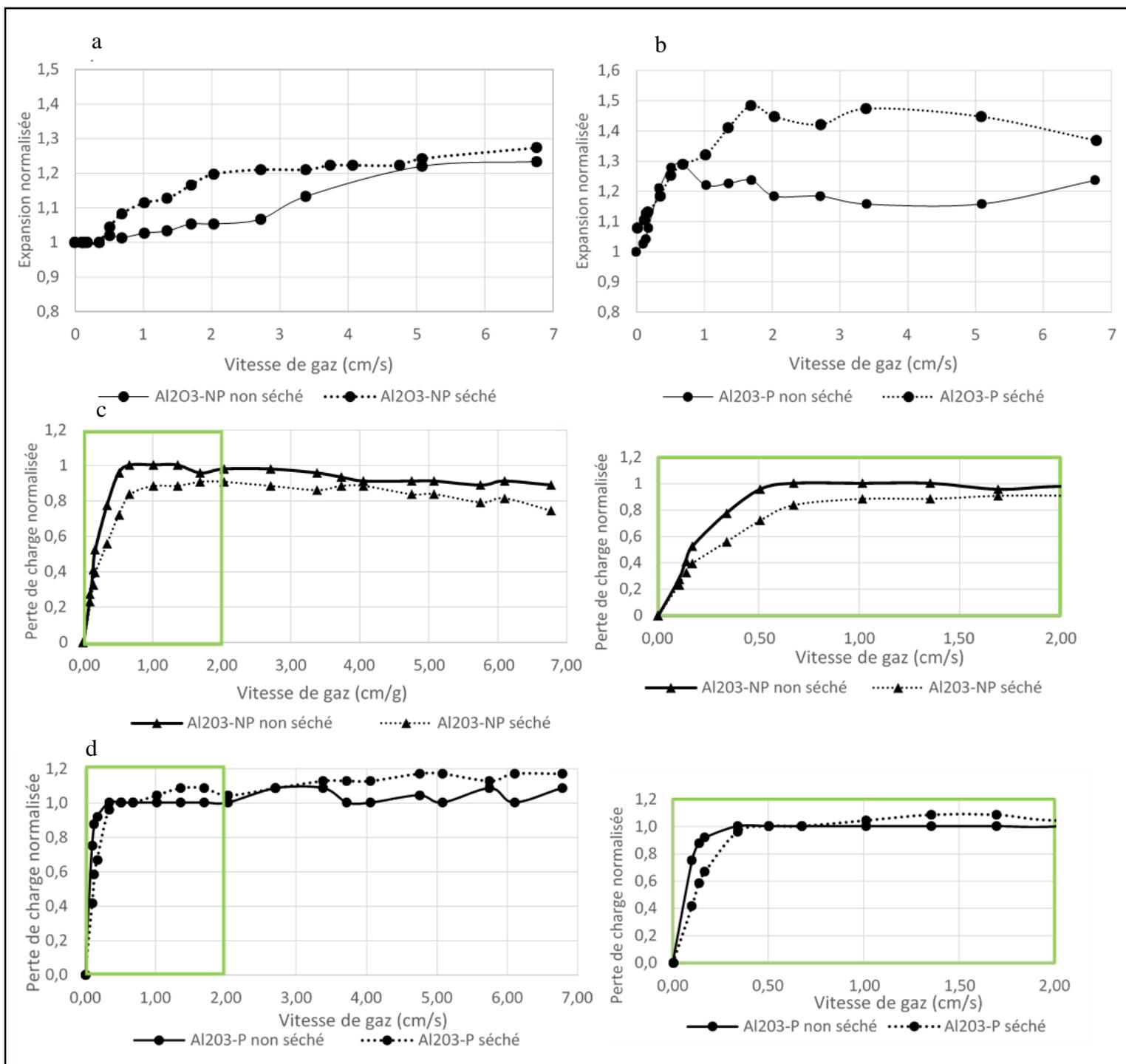


Figure 51. Diagramme d'expansion avant et après traitement thermique : a) cas Al₂O₃-NP et b) cas Al₂O₃-P. Parties de ces diagrammes dans la gamme de vitesse U_g de 0 à 2 cm/s : c) cas Al₂O₃-NP et d) cas Al₂O₃-P.

Certains de ces changements observés sur ces deux poudres pourraient être dus à une diminution de la cohésion des particules entre eux suite au départ d'eau ou à la déshydratation. La structure du lit, définie par l'agencement des particules, est probablement plus lâche et donc plus extensible au passage du gaz.

En ce qui concerne les poudres non poreuses, dont la tendance au renardage est avérée pour les plus fortes vitesses de gaz, il est évident que d'autres facteurs sont importants vis-à-vis des phénomènes de fluidisation. Il est probable que les phénomènes électrostatiques liés aux frottements des particules entre eux et avec la paroi du tube, soient davantage favorisés en l'absence d'humidité. Cet argument est soutenu par l'observation des poudres qui présentent, au contact de surfaces métalliques (par exemple : spatule, gaine à thermocouple), une forme « hérissée » telle qu'illustrée dans le cliché ci-dessous (Figure 52). Il semblerait que les phénomènes tribo-électriques soient atténués en ce qui concerne les poudres Al_2O_3 -P, dont les particules présentent une surface rugueuse (diminution du nombre de points de contact). Rodríguez-Ruvalcaba et coll [40] et Kouadri Mostefa et coll [89] [93] n'avaient pas constaté ce phénomène car le tube de leur réacteur était constitué d'acier inoxydable, ce qui pouvait vraisemblablement favoriser l'évacuation des charges présentes à la surface des grains.



Figure 52. Cliché de la poudre Al_2O_3 -NP séchée en contact avec la gaine en Inox. Observation d'un « hérissage » des particules.

Notons enfin qu'à l'issue des expériences les charges des poudres poreuses et compactes accusent des pertes de masse respectives de 10% et 2%. Cette perte de masse peut avoir trois causes : (i) le départ d'une eau reprise après le séchage, (ii) l'élutriation des fines et (iii) des pertes dues à un mauvais transfert lors des étapes de chargement et déchargement des poudres au niveau du réacteur. Connaissant les taux d'humidité des poudres (cf. Tableau 6), on peut estimer les pertes par élutriation et par transfert à environ 2 %.

I.2.2 Fluidisation gazeuse à haute température

Afin de s'approcher le plus possible des conditions thermiques usuellement utilisées au LCTS, dans le cadre d'un dépôt de PyC à partir du propane [79] [82], nous avons ciblé une température du lit comprise entre 900 et 1000 °C pour les deux substrats. Une température de consigne de 1000 °C, au niveau des parois du tube, a donc été fixée pour mener ces essais. Les profils thermiques ainsi que les critères, tels que la température moyenne du lit et le gradient thermique, ont été déterminés par le biais de thermocouples placés dans une gaine, une fois l'équilibre

thermique atteint. Leur position par rapport au diffuseur est donnée au schéma ci-dessous (figure 53). Une estimation de l'hétérogénéité thermique ΔT_{lit} est faite en prenant l'écart entre les températures minimale et maximale mesurées aux thermocouples qui sont dans le lit. L'écart à la consigne $\Delta T_{consigne}$ est aussi suivi dès lors que le débit de gaz est modifié.

L'analyse des profils thermiques doit être prise avec précaution. En effet, les thermocouples sont placés dans une gaine positionnée au niveau de l'axe central du tube ; par conséquent, ces mesures permettent une évaluation locale et non globale de la thermique du lit fluidisé. Si la gaine est mal positionnée, par exemple, les profils thermiques peuvent être différents du fait des échanges avec la zone non chauffée. Il peut exister un gradient thermique radial au niveau de la partie basse du lit fluidisé.

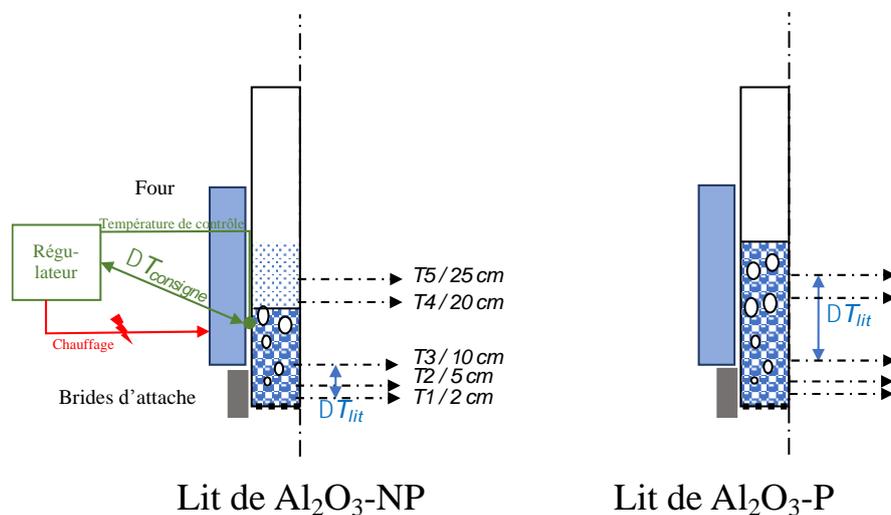


Figure 53. Positionnement des thermocouples.

Le comportement thermique et hydrodynamique du lit fluidisé a été évalué en testant plusieurs vitesses des gaz au-delà de U_{mf} en contrôlant la perte de charge totale du gaz (à la traversée du diffuseur et du lit). Il a souvent été constaté que ce comportement n'est pas stable : une défluidisation totale et irréversible du lit, entraînant une forte variation de la perte de charge, a souvent été constatée au-delà de 800 °C et pour des vitesses de gaz supérieures à 8 cm/s avec les poudres d' Al_2O_3 -NP. Plusieurs essais ont donc été nécessaires dans ces conditions.

En général, les variations brusques de la perte de charge peuvent être soit des diminutions, liées au renardage, soit des augmentations, liées au pistonnage. Dans le cas présent, c'est plutôt la première situation qui a été rencontrée.

I.2.2.1 Profils thermiques pour différentes vitesses de gaz

La figure 54 donne les profils thermiques et le Tableau 8 fournit les résultats des mesures thermiques relatives aux deux poudres pour plusieurs débits de gaz, pour une température de consigne de 1000°C. Pour chaque substrat, les essais ont débuté en augmentant progressivement le débit d'azote à partir de 300 sccm.

Au niveau des profils thermiques obtenus à partir des poudres Al₂O₃-NP, nous constatons que les thermocouples T1, T2 et T3, présents dans le lit, affichent des températures très proches l'une de l'autre ($\Delta T_{\text{lit}} < 11 \text{ }^\circ\text{C}$), ce qui confirme que la couche est isotherme. La température moyenne atteinte, en fonction de la vitesse U_g testée, n'excède pas 900 °C pour une température de consigne de 1000 °C. Le thermocouple T5, situé hors du lit et en regard direct avec le four rayonnant, s'équilibre à une température bien plus élevée que celle du lit. La température T4 est quant à elle, influencée par la vitesse de gaz. En effet, pour des vitesses de gaz supérieures à 8,4 cm/s, l'expansion de la couche est telle que la surface du lit est pratiquement à hauteur de ce thermocouple, donc sa valeur correspond à celle du lit fluidisé isotherme. A l'inverse, lorsque l'expansion du lit n'est pas suffisante, le thermocouple T4 affiche, de façon semblable au thermocouple T5, une valeur proche de la température de consigne.

Pour Al₂O₃-P, l'expansion est forte, y compris aux faibles vitesses, l'ensemble des thermocouples est ainsi à l'intérieur de la couche fluidisée. Une zone isotherme est clairement identifiable dans une zone contenant les thermocouples T3, T4 et T5. La température du palier (~ 920 °C) est globalement supérieure à celle obtenue pour Al₂O₃-NP dans les mêmes conditions opératoires. Au-dessous de cette zone, il apparaît un gradient thermique. Lorsque le débit augmente, la température T2 augmente aussi, mais sans atteindre celle de la zone isotherme.

Enfin, pour les deux poudres, l'augmentation de la vitesse du gaz a tendance à diminuer la température moyenne de la zone isotherme (<900 °C) ; pour de très hautes vitesses de gaz, $\Delta T_{\text{consigne}}$ finit par revenir à zéro, mais au bout de quelques minutes. Cet effet peut être corrélé avec l'augmentation des déperditions de chaleur vers l'extérieur du lit fluidisé ($\Delta T_{\text{consigne}} \neq 0 \text{ }^\circ\text{C}$), comme nous allons le discuter dans la section suivante.

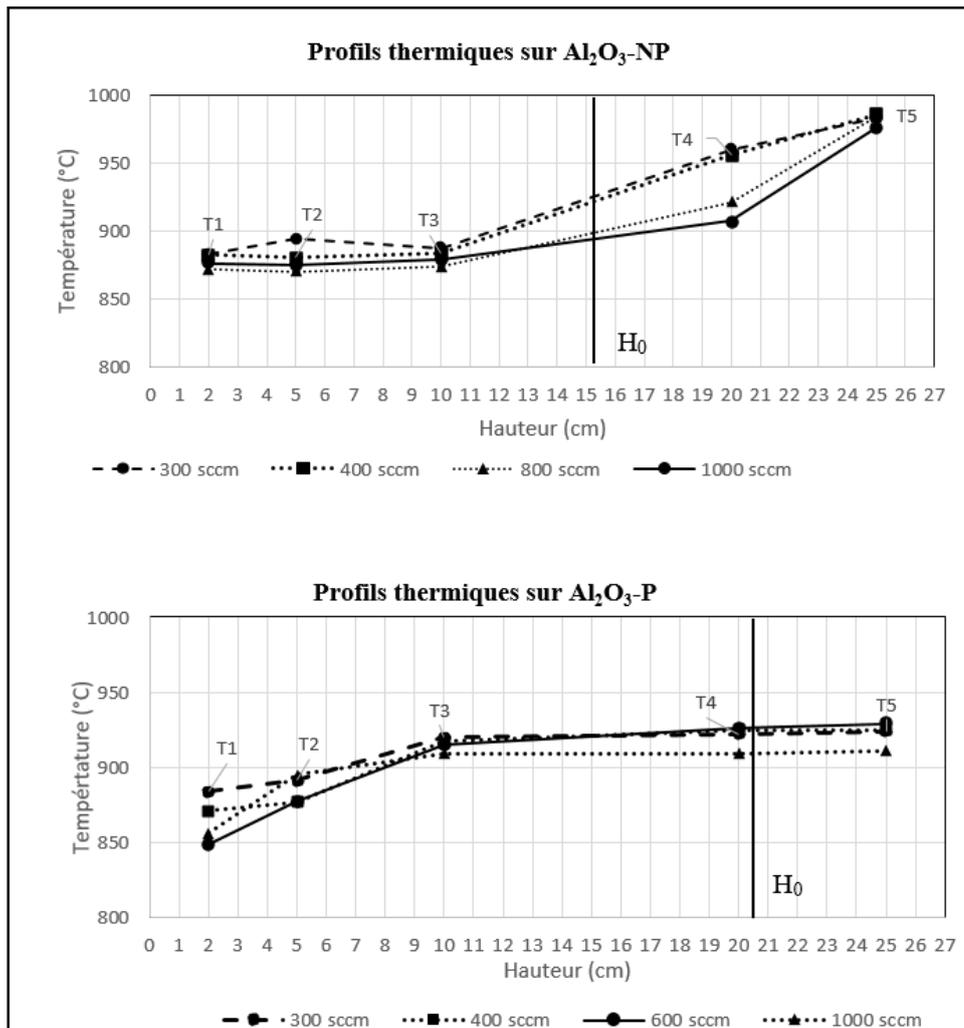


Figure 54. Profils thermiques établis sur les poudres modèles pour différentes vitesses de gaz.

Substrats	Al ₂ O ₃ -NP				Al ₂ O ₃ -P			
	Q _{N2} (sccm)	U _g (cm/s)	T _{moy} (°C)	ΔT _{lit} (°C)	ΔT _{consigne} (°C)			
	300	400	800	1000	300	400	600	1000
	2	4	6	7	2,2	3	4,3	7,3
	888	882	872	877	908	903	899	896
	11	3	4	4	40	54	81	55
	0	0	10 ==> 0	19 ==> 0	0	0	0	6 ==> 0

Tableau 8. Tableau récapitulatif des mesures thermiques déterminées au cours des essais, pour une température de consigne de 1000°C.

I.2.2.2 Bilan des transferts thermiques

De par la conception du réacteur, des pertes de chaleur sont inévitables au niveau de la partie basse du tube. L'intensité de ces déperditions est dépendante à la fois du substrat et de la vitesse des gaz. Dans le cas des poudres non poreuses par exemple, la température affichée pour l'élément chauffant, à partir de laquelle la régulation du four est organisée, atteint difficilement sa valeur de consigne. Lorsque cet équilibre est obtenu, il peut être rapidement perdu avec l'augmentation de la vitesse du gaz. Par ailleurs, les déperditions thermiques contribuent à dégrader fortement les joints toriques placés dans les brides d'attaches inférieures. Ce risque est moindre pour les poudres poreuses car la température dans la partie inférieure est plus faible.

Afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes se produisant à haute température, nous avons représenté, par analogie électrique, une vue simplifiée des transferts thermiques impliqués au niveau de la paroi du tube en quartz (Figure 55).

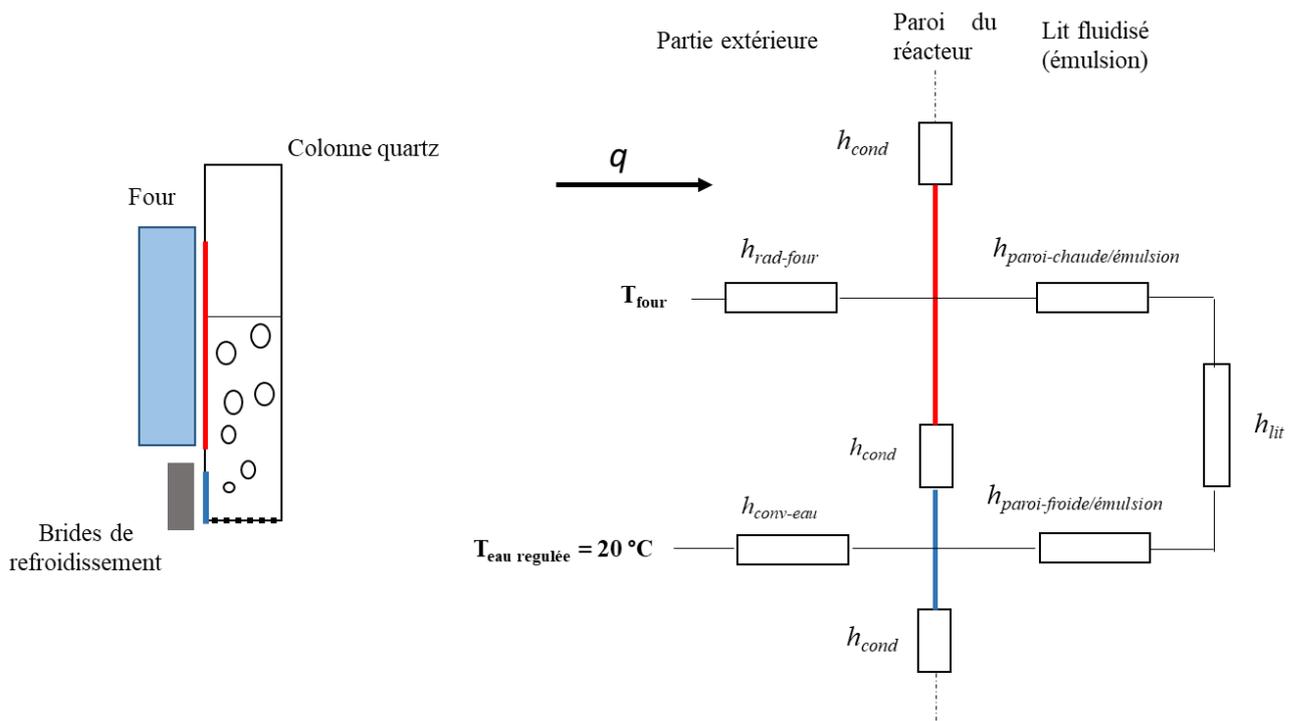


Figure 55. Bilan des transferts thermiques impliqués entre la paroi du tube et le lit fluidisé lors d'un chauffage à $T_{consigne} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le réacteur est scindé en deux parties sur le schéma. La première zone en bleue correspond à une partie non chauffée, tandis que la deuxième, en rouge, représente la paroi du tube en vis-à-vis avec les résistances chauffantes. L'apport de chaleur au niveau de la paroi est réalisé essentiellement par rayonnement depuis le four ($h_{rad-four}$). Pour les échanges entre le lit et la paroi, nous négligeons volontairement la part des bulles dans le transfert du fait de leur déplacement préférentiel dans l'axe central du lit. Il en résulte que seule l'émulsion, en contact

avec le tube, est impliquée dans les transferts thermiques à travers les deux parois du tube. Le transfert global inclut en général les trois contributions de la convection particulaire (h_{cp}), du rayonnement (h_{rad}) et de la convection gazeuse (h_{cg}). Toutefois, en consultant le diagramme de Flamant [105], (cf. fig. 28 du Chapitre 1) et sachant que le diamètre des poudres est très faible, il apparaît que la convection gazeuse peut être négligée par rapport aux autres transferts thermiques. D'autre part, nous avons vu dans le chapitre bibliographique que le coefficient de transfert paroi/émulsion peut s'écrire à partir du modèle de Kunii et Levenspiel [97] (cf. chapitre bibliographique, éq No.36), ce qui revient à redéfinir, dans le schéma ci-dessous de la figure 56, le bilan des transferts thermiques suivant.

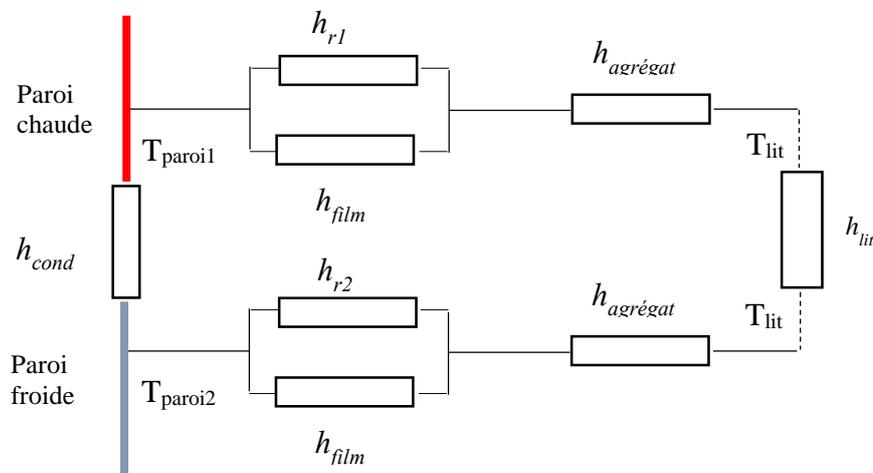


Figure 56. Bilan des transferts thermiques impliqués entre la paroi du tube et l'émulsion selon le modèle de Kunii et Levenspiel, lors d'un chauffage à $T_{consigne} = 1000\text{ °C}$.

A partir des équations définies dans le modèle de Kunii et Levenspiel [97], l'ensemble des transferts thermiques, excepté celui du lit (h_{lit}), est calculé pour les deux poudres d'alumine à iso-vitesse de gaz. Le détail des calculs est situé en annexe 3a). Les résultats arrondis sont rassemblés dans le tableau 9.

Coefficients de transfert (W/m ² /K)	h_{r1}	h_{r2}	h_{film}	$h_{agregat}$	$h_{paroi-chaude/émulsion}$	$h_{paroi-froide/émulsion}$	h_{cond}	Ratio $h_{cond}/h_{paroi\ émulsion}$
Al ₂ O ₃ -P	270	90	60900	4000	3731	3730	660	~ 0,2
Al ₂ O ₃ -NP	270	110	140000	9300	8720	8720	660	0,08

Tableau 9. Valeurs des transferts thermiques calculés pour les deux poudres en prenant la vitesse de gaz égale à 0,06 m/s. Les coefficients h_{r1} et h_{r2} diffèrent à cause de la différence de température entre la paroi chauffée T_{paroi1} et non chauffée T_{paroi2} .

Dans l'échange paroi/émulsion, on note que le transfert par rayonnement est très faible devant celles par conducto-convection à l'intérieur du film gazeux et de l'agrégat. Par conséquent, les échanges $h_{\text{paroi-chaude/émulsion}}$ et $h_{\text{paroi-froide/émulsion}}$ sont identiques. Par ailleurs, h_{film} étant très élevée devant $h_{\text{agrégat}}$, le transfert paroi/émulsion dépend surtout de $h_{\text{agrégat}}$ et s'en rapproche plus ou moins. Les données permettent également d'expliquer les différences observées pour chacune des poudres d'alumine. En effet, en se basant sur l'échange $h_{\text{agrégat}}$, il est évident que dans la phase émulsion, les poudres modèles n'ont pas la même aptitude à échanger de la chaleur avec les parois, car la capacité calorifique volumique $(1 - \zeta_{mf}) \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} c_{p,\text{Al}_2\text{O}_3}$ diffère d'une poudre à l'autre à cause de la porosité totale ζ_{mf} . Dans le cas des particules $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$, celle-ci est nettement diminuée par rapport à $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NP}$ du fait, d'une porosité globale plus importante (intra- et inter-particulaire). Le transfert thermique $h_{\text{paroi/émulsion}}$ est en moyenne deux fois supérieur dans le cas des poudres non poreuses, ce qui justifie les fortes déperditions de chaleur constatées à travers la zone non chauffée, provoquant en contrepartie la dégradation des joints d'étanchéité. Par ailleurs, toujours en se basant sur $h_{\text{agrégat}}$, on montre dans le tableau 10 sur les poudres non poreuses que l'élévation de la vitesse de gaz induit une augmentation des pertes thermiques, qui s'explique par le renouvellement plus fréquent des agrégats au niveau de la paroi non chauffée (baisse du temps de contact).

Pour les deux poudres, nous voyons que les coefficients de transfert thermiques paroi/émulsion ($h_{\text{paroi-chaude/émulsion}}$ et $h_{\text{paroi-froide/émulsion}}$) sont nettement plus importants que l'échange par conduction le long du tube. Sachant que l'échange de chaleur est très élevé à l'intérieur du lit du fait de la mobilité des poudres (la température du lit fluidisé est à peu près homogène dans l'axe central), nous mettons en évidence un chemin de déperdition de chaleur privilégié entre les deux parties du tube, tel que montré sur le schéma de la figure 56. La paroi non chauffée constitue alors une zone critique de perte de chaleur qui, en fonction des propriétés de l'émulsion a un impact plus ou moins important sur la température du lit fluidisé.

I.2.2.3 Optimisation du chauffage du lit de poudres

La présence de la zone non chauffée constitue une limitation du réacteur FB-CVD et impacte grandement l'étude CVD, en particulier sur les particules non poreuses. Pour améliorer le chauffage des poudres, nous avons souhaité isoler cette zone du reste du lit par l'intermédiaire d'un isolant poreux. La présence d'une porosité homogène au sein de ce milieu lui permet, d'une part, d'assurer, tout comme le distributeur fritté, une distribution des gaz dans le lit et d'autre part, de faire office de barrière thermique en réduisant considérablement les transferts

de chaleur au niveau des brides d'attache et du diffuseur. L'isolant permet ainsi en outre de sécuriser davantage le réacteur lors du chauffage à haute température. Nous avons vérifié que la perte de charge additionnelle entraînée par la présence de cet isolant est négligeable et que la distribution des gaz reste de bonne qualité.

Des essais en fluidisation ont été menés en présence de l'isolant afin de réévaluer le comportement thermique des substrats ($T_{\text{consigne}} = 1000\text{ °C}$). Le thermocouple T1, proche du diffuseur, est situé au contact de l'isolant ; sa température n'est plus indicatrice de celle du lit fluidisé. Par ailleurs, nous avons réduit la hauteur initiale des poudres d'alumine poreuse afin d'éviter tout débordement du lit expansé hors de la zone chauffée ($H_0 = 17,5\text{ cm}$). Les profils ainsi que les mesures thermiques déterminés sur une large gamme de débit de gaz sont donnés respectivement à la figure 57 et au tableau 10. Les tendances observées sont maintenant similaires d'une poudre à l'autre.

Q_{N_2} (sccm)	$Al_2O_3\text{-P}$				$Al_2O_3\text{-NP}$			
	U_g (cm/s)	T_{moy} (°C)	ΔT_{lit} (°C)	$\Delta T_{\text{consigne}}$ (°C)	U_g (cm/s)	T_{moy} (°C)	ΔT_{lit} (°C)	$\Delta T_{\text{consigne}}$ (°C)
100	0,74	924	143	0	0,74	924	86	0
200	1,5	944	109	0	1,5	943	61	0
300	2,3	962	55	0	2,3	954	30	0
600	4,6	973	11	0	4,6	954	9	0
800	6,2	973	4	0	6,1	965	4	0
1000	7,7	972	5	0	7,67	965	4	0
1600	12,2	963	2	0				
2000	15,2	950	3	0				

Tableau 10. Tableau récapitulatif des mesures thermiques déterminées au cours des essais, pour une consigne thermique de 1000 °C .

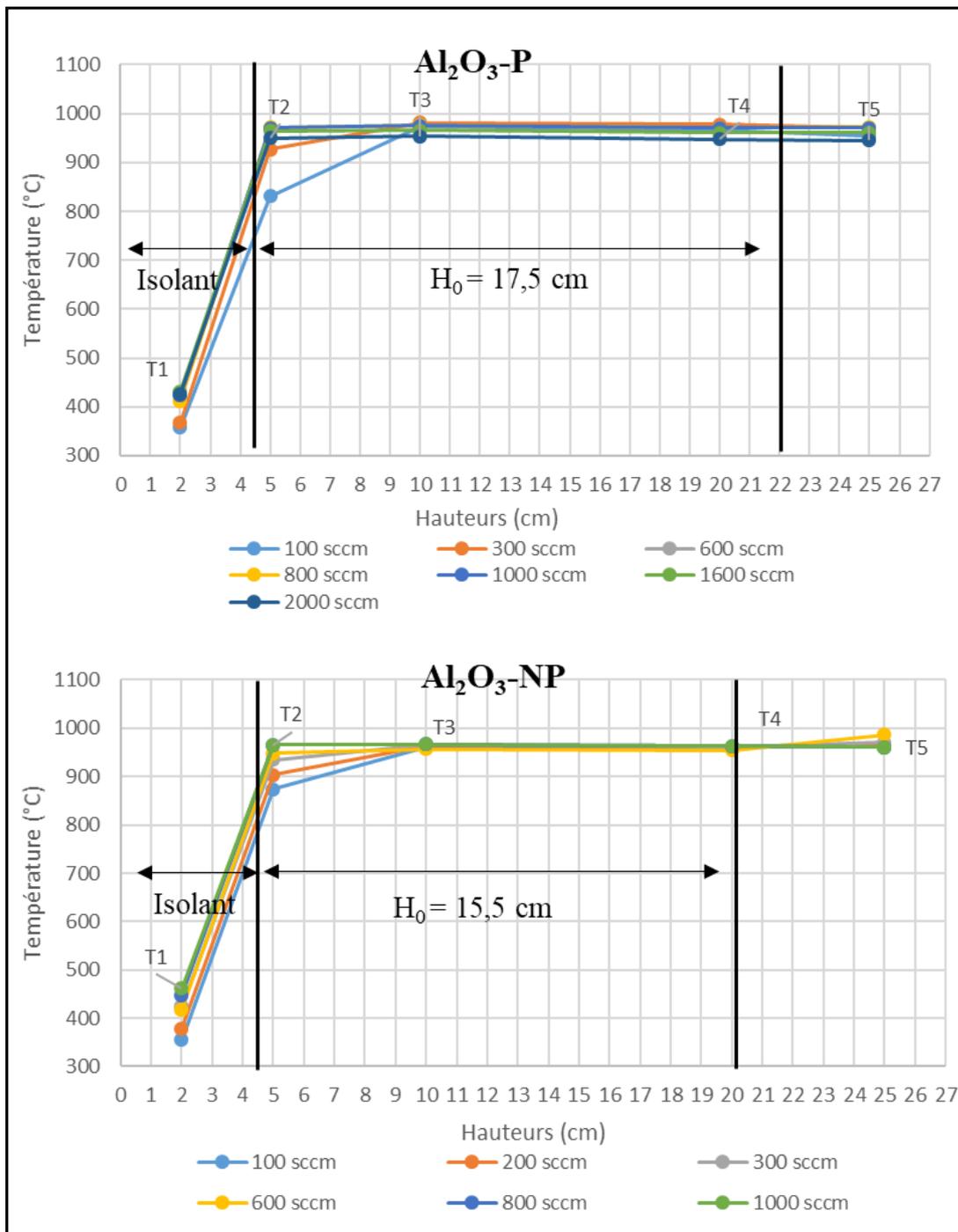


Figure 57. Profils thermiques établis sur les poudres modèles en fonction de la vitesse de gaz et en présence de l'isolant.

Pour des vitesses de gaz inférieures à 2 cm/s ($Q_{N_2} \leq 300$ sccm), les échanges de chaleur dans le lit sont dégradés à cause de l'agitation très faible voire inexistante des particules dans le lit (régime fixe voire homogène). Un gradient thermique relativement important est observé, surtout au niveau de l'isolant.

Lorsque la vitesse de gaz est suffisante pour agiter convenablement les particules ($U_g > 4,6$ cm/s, $Q_{N_2} > 600$ sccm), les transferts thermiques au sein du lit sont favorisés et les températures affichées par les thermocouples (pour ceux présents dans la couche) sont très proches les unes

des autres ($\Delta T_{\text{lit}} \leq 11 \text{ } ^\circ\text{C}$), y compris pour le thermocouple T2 localisé près de la zone isolée. Quelle que soit la vitesse de gaz testée, nous constatons que la température moyenne du lit fluidisé est nettement supérieure en présence de l'isolant. Pour les deux substrats, elle peut atteindre jusqu'à $970 \text{ } ^\circ\text{C}$, soit seulement 30°C sous la température de consigne. En fixant la température de consigne à $1100 \text{ } ^\circ\text{C}$ (température maximale d'utilisation du four), la couche fluidisée peut atteindre, en présence d'isolant, une température maximale comprise entre 1050 et $1060 \text{ } ^\circ\text{C}$ et ce, pour les deux substrats modèles. De telles performances sont dues à l'augmentation de la vitesse de gaz qui contribue à favoriser les échanges thermiques, par convection particulière, au niveau des parois chauffées et de l'isolant. En limitant drastiquement les fuites thermiques, ce dernier permet donc au lit d'emmagasiner une plus grande quantité de chaleur et par conséquent d'atteindre des températures très élevées. Néanmoins, nous observons sur les poudres poreuses que cet effet tend à s'estomper pour des vitesses de gaz supérieures à 12 cm/s (cf. Tableau. 10). En effet, on note une baisse significative de la température du lit, sans pour autant que cela affecte la température de l'isolant ou bien de la paroi chauffée. Comme vu dans le chapitre II, il est fort probable que l'échange par convection gazeuse, qui était jusqu'alors négligé au niveau des parois, commence à prendre le dessus sur les autres transferts thermiques. Or, la capacité calorifique du gaz étant faible par rapport à celle du solide, on peut postuler que le coefficient de transfert global entre la paroi et le lit diminue, ce qui entraîne automatiquement une baisse de la température du lit fluidisé.

Au vu de ces résultats, on conclut que l'ajout d'un isolant constitue ainsi une solution simple et efficace permettant d'améliorer à la fois les performances thermiques du lit fluidisé et la sécurisation du moyen. Une déclaration d'invention a été déposée sur ce système.

I.2.3 Choix des conditions opératoires pour l'étude du dépôt chimique.

A partir des analyses établies précédemment, nous fournissons dans le tableau 11, pour chaque substrat, les conditions opératoires adaptées à la réalisation d'un dépôt CVD. Ces conditions : gamme de vitesse/débit de gaz, présence ou non de l'isolant, température maximale du lit, sont choisies de manière à favoriser d'une part la sécurisation du moyen durant l'injection du propane et d'autre part les transferts thermiques dans le lit afin de minimiser les gradients de température.

	Al₂O₃-P		Al₂O₃-NP
Avec/sans isolant ?	Avec	Sans	Avec
Gamme de vitesse U _g (cm/s)	4,6 à 12	3,2 à 10,7	3,5 à 8
Gamme de débit (sccm)	600 à 1600	300 à 1000	500 à 1000
Température moyenne maximale du lit (°C)	Entre 1050 et 1060	~910	Entre 1050 et 1060

Tableau 11. Conditions opératoires retenues pour la suite de l'étude expérimentale.

Dans le cas des poudres poreuses, qui présentent une bonne aptitude à la fluidisation à température ambiante et élevée, nous avons la possibilité de travailler avec une large gamme de vitesse U_g. Bien que l'utilisation de l'isolant améliore considérablement la thermique du lit fluidisé, la réalisation d'une campagne de dépôt sans cet ajout présente un risque limité et permettrait d'obtenir des informations pertinentes sur le plan thermique. En effet, nous présumons qu'une éventuelle densification des poudres par du carbone pourrait conduire à une intensification des déperditions de chaleur, le caractère poreux des poudres étant perdu.

Pour les poudres non poreuses, l'étude hydrodynamique a montré quelques faiblesses du fait de l'augmentation des phénomènes électrostatiques. Par conséquent, la gamme de vitesse U_g propice à une opération CVD est plus restreinte. Il peut être anticipé que sous l'effet du dépôt de carbone conducteur, les propriétés électrostatiques de la poudre soient altérées, avec des conséquences sur la fluidisations et les transferts.

II. Dépôt de PyC sur les poudres d'Alumine

II.1 Présentation des essais

L'objectif de cette étude est de maîtriser le dépôt CVD de PyC en lit fluidisé et de bien comprendre les mécanismes réactionnels en jeu, afin de réaliser ultérieurement le revêtement par CVD de particules submicroniques de SiC.

Les conditions opératoires fixées durant cette étude sont rassemblées dans le tableau 12. Rappelons que ces expériences ont été réalisées à l'aide d'un tube en Quartz et avec une pression réglée à 400 mbar. Nous avons fait varier certains paramètres tels que la température, le rapport U_g/U_{mf} et le débit de propane, afin d'évaluer leur impact sur le comportement du procédé en présence du précurseur et sur les caractéristiques des poudres après dépôt.

En partant d'un chargement initial, dont on a mesuré la charge brute (i.e. non séchée), on effectue une première expérience de dépôt. La poudre est alors déchargée, et une partie est prélevée pour caractérisations ; le restant est pesé puis remis dans le réacteur pour l'expérience suivante, etc La numérotation des expériences se fait de la façon suivante : Xnm(*) où X est « P » si la poudre est poreuse et « NP » si elle est non-poreuse, n représente le n^{ième} chargement initial brut et m représente la m^{ième} expérience de dépôt sur ce chargement. L'étoile indique que l'opération est effectuée en présence de l'isolant. A titre d'exemple, les dépôts P11 à P14* constituent une série de dépôts successifs qui a permis de suivre l'évolution de la distribution du volume poreux en fonction de la masse de carbone déposée ; P12 fait suite à l'étape P11 en reprenant la charge qu'elle a produite (après prélèvement d'une certaine quantité pour la caractérisation), l'essai P13* intervient après l'étape P12, avec insertion de l'isolant thermique, etc. Dans la mesure où les expériences ont été enchaînées, les masses initiales des expériences Pnm avec $m > 1$ (reprises) correspondent à des charges séchées

Pour les essais de départ (P11, P21, P31 et P41), dont la durée de dépôt est fixée à trois heures, la masse de poudre impliquée correspond à une charge de particules initiale non séchée de 300 g.

	Isolant	M ₀ (g) Brute	H _{mf} (cm)	Q _{C3H8} (sccm)	Q _{N2} (sccm)	U _{N2/Umf}	T _{moy} (°C) avant dépôt	T _{consigne} (°C)	Durée du dépôt (min)
Al₂O₃-P									
P11	Non	300	19	200	600	17,2	900	1000	180
P12	Non	270	15,9	200	600	17,2	882	1000	120
P13*	Oui	267	13,9	200	600	18,4	968	1000	180
P14*	Oui	270	11,5	200	600	8,8	940	1000	35
P21	Non	300	19	200	300	8,8	912	1000	180
P31	Non	300	19	200	300	8	801	880	180
P41	Non	300	19	100	600	17,6	917	1000	180
P42	Non	272	17,5	100	600	17,6	909	1000	84
Al₂O₃-NP									
NP11*	Oui	550	15,5	200	600	10	962	1000	90
NP21*	Oui	550	15,5	100	700	11,6	961	1000	120
NP22*	Oui	500	-	100	700	11,6	965	1000	120
NP31*	Oui	550	15,5	100	700	12,5	1005	1050	160
NP32*	Oui	480	-	100	700	12,5	1005	1060	120
NP41*	Oui	550	15,5	100	700	13	1048	1085	120
NP42*	Oui	506	-	100	700	13	1053	1090	65

Tableau 12. Conditions opératoires des essais CVD de PyC sur poudres Al₂O₃.

Lors de ces expériences, des mesures et caractérisations ont été réalisées.

- Tout d'abord, des mesures thermiques ont été effectuées afin de quantifier l'impact de la présence du propane, de la réaction chimique de dépôt et de l'apparition des sous-produits gazeux sur les transferts thermiques dans le réacteur.
- Les propriétés hydrodynamiques H_{mf} et ε_{mf} ont été mesurées après dépôt en remettant l'alimentation en gaz neutre et en acquérant des diagrammes de perte de charge.
- L'état du tube en quartz est observé après chaque dépôt
- Après chaque dépôt, une partie de la charge est prélevée pour l'analyse des poudres :
 - o Une ATG sous air permet d'obtenir le taux massique de C déposé, et donc le rendement de la réaction pour le cas des poudres non poreuses traitées.
 - o Les masses volumiques tassée et non tassée des poudres après dépôts sont mesurées, ce qui permet d'en déduire le rapport de Hausner.
 - o La mesure de la masse volumique à l'hélium est aussi effectuée
 - o Une isotherme d'adsorption d'azote à 77K est réalisée
 - o Une pénétration au mercure est également réalisée
 - o Certains échantillons sont analysés en spectroscopie Raman et au TEM dans le but d'étudier la structure du dépôt de carbone.
- Une évaluation du rendement du dépôt et du taux massique de carbone déposé est réalisée sur les poudres poreuses en comparant la masse de l'ensemble de la poudre après dépôt et avant dépôt. Pour les essais de départ P11, P21, P31 et P41, la perte de masse par déshumidification et par élutriation, à hauteur de 10 %, est prise en compte dans le calcul.

II.2 Etude thermique

L'enregistrement des profils thermiques au cours des dépôts a permis de mesurer les effets de l'introduction du précurseur. **Aucune perturbation au niveau de la fluidisation des poudres n'a été notée au cours des expériences.** En revanche, des perturbations thermiques ont eu lieu dès l'introduction du propane dans la majorité des essais, excepté ceux pour lesquels l'isolant est mis en place. Lors des expériences effectuées sans isolant, les tendances observées ont été similaires d'un essai à l'autre. Un essai représentatif est l'expérience P11, dont le thermogramme des thermocouples T1 à T5 est donné à la figure 58. Rappelons que les positions des thermocouples au-dessus du diffuseur sont respectivement 2, 5, 10, 20 et 25 cm.

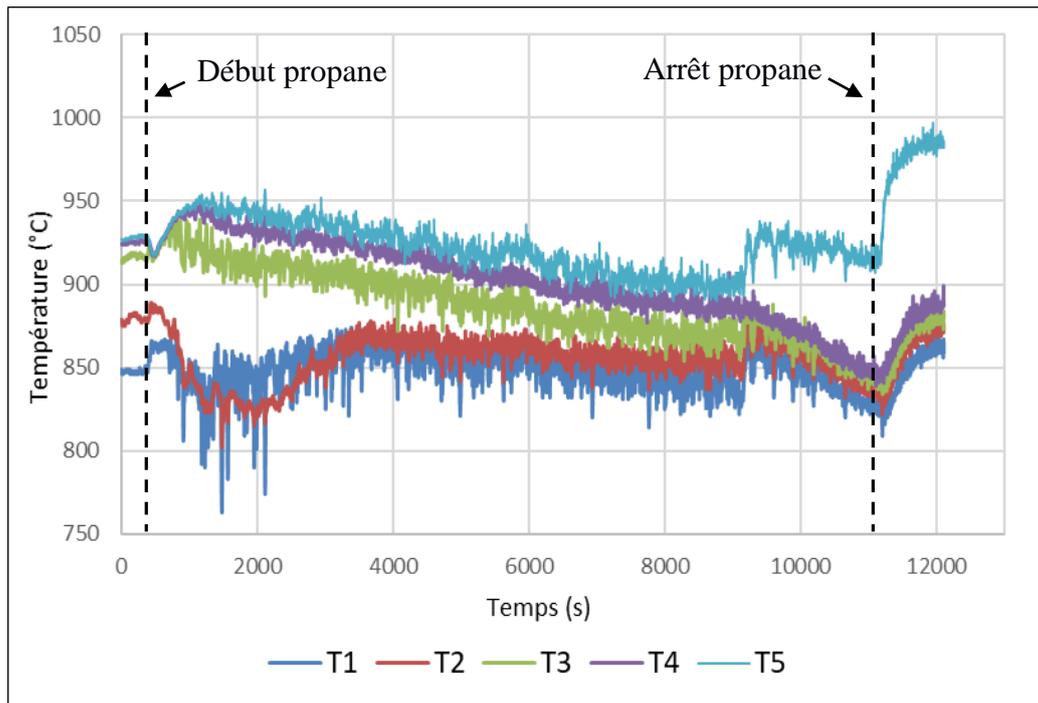


Figure 58. Thermogrammes des thermocouples T1 à T5 pour la poudre Al_2O_3 -P pendant l'expérience P11.

Avant l'introduction du propane, le profil thermique de la couche est pratiquement similaire à celui observé précédemment au-delà de U_{mf} durant l'étude à haute température : les températures des thermocouples T3 et T4 et T5 sont quasi identiques, tandis qu'un gradient thermique est visible entre le bas et le haut du lit (T2 et T1 plus faibles). Lors de l'introduction du propane, la distribution thermique du système est rapidement bouleversée. Les températures T3, T4 et T5 s'élèvent de 20 à 30 °C, tout en subissant des fluctuations de plusieurs dizaines de degrés. Elles diminuent ensuite progressivement au cours du dépôt. En parallèle, à la base du lit, T1 et T2 baissent d'abord quelques minutes après l'injection du propane, puis remontent ensuite pour atteindre 850 °C. Au bout de deux heures de dépôt, tous les thermogrammes, excepté celui affiché par le thermocouple T5, se rejoignent avant de diminuer à raison d'environ 20°C/heure pendant 2h30 additionnelles. **Enfin, la chute s'accélère jusqu'à l'arrêt du propane.**

La figure 59 montre l'évolution temporelle de la température moyenne du lit, calculée à partir de T1 à T4, pour l'ensemble des essais sans isolant. Les écarts à la consigne et la température de l'eau de refroidissement sont également reportés au tableau 13.

Il est constaté que la température moyenne de la couche tend à diminuer en présence du propane. Ce phénomène est fortement exacerbé durant la totalité de l'expérience P12. L'action d'une diminution du débit d'azote (essai P21) ou de la température initiale de la couche (essai P31),

ne tend pas à contrebalancer ce résultat. Pour l'essai P31, effectué à plus basse température la diminution de température se fait de façon régulière à moins de 10°C/heure. L'effet d'une baisse du débit de propane, pour la série d'essais P4m, contribue en revanche à retarder ce phénomène, puisque ce n'est seulement qu'au cours de l'essai P42 que nous observons une baisse significative de la température du lit (soit après 5 heures d'exposition au propane, essai P41).

Parallèlement à ce phénomène, on enregistre une diminution de la température de la paroi du tube et une augmentation de celle de l'eau de refroidissement circulant au niveau des brides inférieures, celle-ci étant initialement réglée à 20 °C, comme illustré au Tableau 8. Pendant le dépôt, l'apport de chaleur au niveau du lit fluidisé est donc cédé plus facilement à travers la zone froide. Après l'arrêt du propane, cette déperdition de chaleur s'atténue et les températures de l'élément chauffant et de l'eau de refroidissement reviennent à leurs valeurs de consigne respectives ; simultanément, la température du lit remonte en quelques minutes mais elle ne revient pas à sa valeur d'origine, signe que les propriétés thermophysiques du lit (poudre et gaz) ont changé. Ce point sera discuté plus bas.

Ces fluctuations thermiques n'apparaissent pas lors des essais en présence d'isolant. Les suivis thermiques enregistrés au cours des essais P13* et P14* et sur les poudres non poreuses, situés en annexe 2 (pour les cas suivants : essais P13* et NP31*), ne montrent aucune influence de l'introduction du propane sur la thermique du lit fluidisé. La série P1m a ainsi été poursuivie sans encombre jusqu'à l'essai P14*, dont la durée a été écourtée en raison de l'apparition de HAP, sous forme d'huiles, en tête de colonne, phénomène qui s'explique par le bouchage total de la porosité intra-particulaire, entraînant une forte baisse de rendement.

L'étude thermique montre clairement l'intérêt de l'introduction de l'isolant, puisqu'il permet d'avoir une température homogène, plus élevée et plus stable en présence du précurseur. Cette solution technique lève donc un verrou majeur pour la maîtrise du procédé à l'échelle du laboratoire.

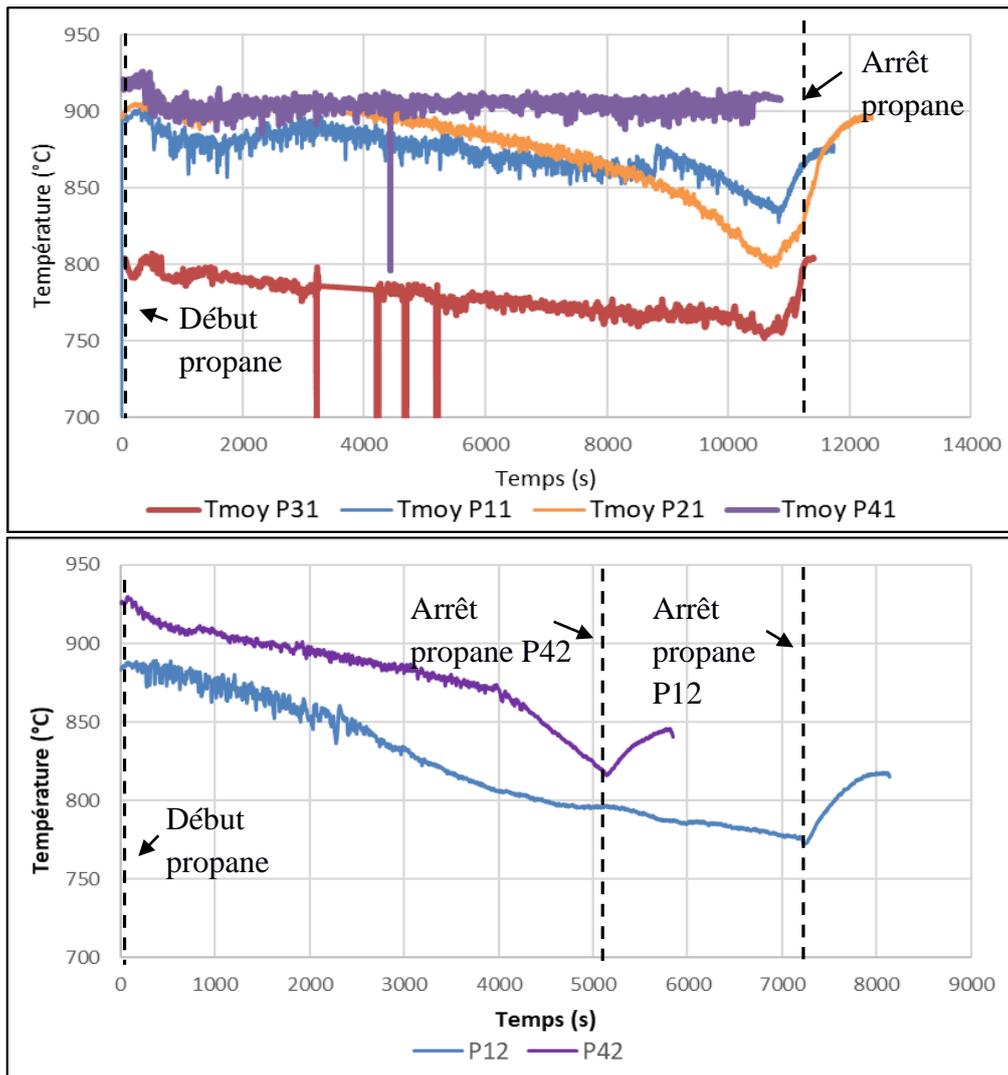


Figure 59. Évolutions temporelles des températures moyennes du lit pour tous les essais de dépôt chimique sans isolant thermique.

Essai	5 minutes avant l'arrêt du propane			Après l'arrêt du propane (une fois T_{moy} stabilisée)		
	T_{moy} (°C)	$\Delta T_{consigne}$ (°C)	T_{eau} (°C)	T_{moy} (°C)	$\Delta T_{consigne}$ (°C)	T_{eau} (°C)
P11	835	41 ↗	35,6 ↗	875	0	28,1 ↘
P12	770	35 ↗	31,8 ↗	817	0	32,9 ↘
P13*	968	0	20	968	0	20
P14*	940	0	20	940	0	20
P21	805	59 ↗	39,4 ↗	895	0	20
P31	760	1 ↗	23 ↗	803	0	20
P41	901	0	20	907	0	20
P42	822	52 ↗	23 ↗	845	0	20

Tableau 13. Mesures thermiques avant et après l'arrêt du propane.

II.3 Etude des poudres après dépôt

Le tableau 14 dresse les résultats obtenus pour chaque essai sur Al₂O₃-P et sur Al₂O₃-NP, respectivement. Ces résultats concernent (i) les propriétés hydrodynamiques après dépôt, (ii) les propriétés physiques, et (iii) le rendement en carbone déposé.

Post-essais	Propriétés hydrodynamiques			Propriétés physiques après dépôt										η (%)	T_m^c (%)	Etat du tube après dépôt
	H_{mf} (cm)	ϵ_{mf}	ϵ_0	Volume poreux V_{sp} (cm ³ /g)			Masse volumique (g/cm ³)					HR	S_{BET} (m ² /g)			
				N ₂	Hg		Vrac			Particulaire	Héli - um					
					intra	inter	intra	tassée	non tassée							
Al₂O₃-P initiale séchée	20,5	0,58	0,52	0,47	0,72	0,39	0,78	0,66	0,7	1,409	3,34	1,18	200			
P11	18,5	0,55	0,46	0,33	0,56	0,26	0,94	0,8	0,81	1,478	3,07	1,17	168	100	16	Intact
P12	15,5	0,51	0,48	0,27	0,53	0,21	1,02	0,86	0,88	1,644	3,04	1,18	160	88	25	Partie inférieure recouverte (< 1 cm)
P13*	13,1	0,42	0,43	0,12	0,42	0,06	1,17	1,015	1,02	1,769	2,83	1,15	104	81	35	Partie inférieure recouverte (< 2 cm)
P14*	-	-	-	0,006	0,38	0	1,15	1,04	1,12	1,946	2,07	1,11	3,3	70	36	Recouverte de dépôt + HAPs et suie
P21	18,5	0,55	0,44	-	0,55	0,29	0,91	0,78	0,81	1,454	3,18	1,17	171	100	16	Intact
P31	18,5	-	-	-	-	-	0,89	0,75	-	-	3,15	1,18	-	100	16	Intact
P41	19,5	0,56	0,48	-	0,68	0,29	0,84	0,72	0,72	1,401	3,25	1,17	175	100	8	Intact
P42	16,3	0,45	0,46	-	0,59	0,2			0,78	1,439	-		-	-	-	Partie inférieure recouverte (< 1,5 cm)
Al₂O₃-NP initiale séchée			0,57				2,21	1,68			3,97	1,34				
NP11*			0,52				2,24	1,86			3,87	1,20		41	1,95	Recouverte de dépôt + HAPs et suie
NP21*			-				-	-			3,91	-		41	1,3	
NP22*			0,52				2,32	1,84			3,84	1,26		41	2,7	
NP31*			0,50				-	1,89			3,82	-		55	2,3	
NP32*			0,48				2,32	1,96			3,77	1,18		55	4,25	
NP41*			-				-	-			-	-		69	2,2	
NP42*			-				2,36	-			-	-		67	3,43	

Tableau 14. Synthèse des caractérisations des poudres Al₂O₃-P et Al₂O₃-NP après essais.

Nous allons maintenant commenter ces différents résultats et proposer des perspectives d'approfondissement pour la suite de cette étude sur ces deux poudres.

II.3.1 Propriétés hydrodynamiques et physiques des poudres

Sur le Tableau 14, on constate qu'en moyenne, pour les poudres poreuses issues des essais de départ P11, P21, et P31, la hauteur au minimum de fluidisation est réduite de 10 % tandis que la masse de la charge augmente en moyenne de 15 %. Cette augmentation de la compacité du lit est surtout reflétée par la diminution de ε_{mf} et de la porosité globale des poudres après déchargement. En effet, les mesures établies en porosimétrie par adsorption d'azote et par intrusion de mercure pour la série d'expérimentations P1m (cf. Tableau 14) indiquent que les volumes poreux intra- et inter-particulaires diminuent progressivement au fur et à mesure que le pourcentage massique de carbone augmente.

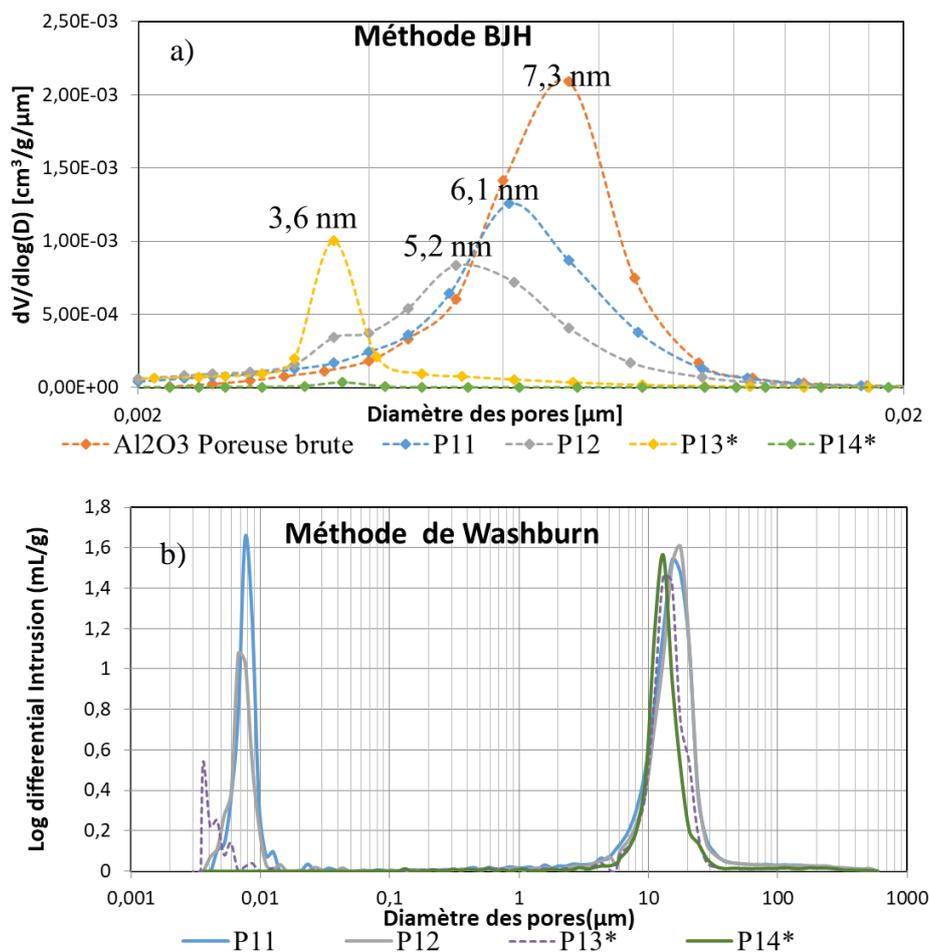


Figure 60. Distributions de tailles de pores des poudres issues des essais P1m. a) Mesures faites par adsorption d'azote et interprétation par la méthode BJH ; b) mesures faites par pénétration de mercure et interprétées par le modèle de Washburn.

La figure 60 donne également les distributions des rayons des pores avant et après dépôt, déterminées par les méthodes BJH et de Washburn pour la série P1m. Dans l'espace intra-particulaire, on note une diminution progressive du rayon moyen de pores, signe que le dépôt s'effectue à l'intérieur du grain. A l'issue de l'expérience P14*, la quantité de carbone déposée est suffisamment importante pour boucher la totalité des pores, ce qui entraîne une disparition du pic de porosité intra-particulaire sur la figure 60a) et une forte diminution de la surface spécifique (cf. Tableau 14). Les résultats de la pénétration au mercure dans la gamme 3-20 nm sont globalement en accord avec ceux de l'adsorption d'azote, à la précision près de cette technique, qui rend mal compte de tailles de pores inférieures à 4 nm, surtout en présence d'humidité.

Au niveau de l'espace inter-particulaire, le graphique (Figure 60b) montre un rapprochement des particules entre eux à la suite des expériences P13* et P14*. L'analyse des poudres après le dépôt P42 confirme cette tendance, qui apparaît donc lorsque la quantité de carbone déposée est relativement importante. Nous constatons, en parallèle de ce résultat, une amélioration significative de la coulabilité des poudres qui se traduit par une diminution de l'indice d'Hausner. Ce phénomène, est visiblement dû à la présence du dépôt de carbone : il doit reposer sur un changement des propriétés physico-chimiques des poudres résultant du dépôt. Premièrement, le PyC étant conducteur, il limite les phénomènes électrostatiques en évacuant les charges électriques vers l'extérieur : la conséquence est une réduction de la tendance à l'auto-agglomération. Deuxièmement, le revêtement de PyC peut contribuer à diminuer la rugosité de surface et faciliter le glissement intergranulaire.

On observe dans le tableau 14 que la masse volumique granulaire augmente au fur et à mesure des dépôts. Or, cette propriété tient compte de la porosité interne ; il est donc logique qu'elle augmente au fur et à mesure que les pores sont remplis par du carbone. Ceci est également vrai pour les masses volumiques vrac non tassée (déterminées par versement ou par porosimétrie mercure) qui tiennent compte des deux porosités intra- et inter-particulaires.

Nous pouvons ainsi conclure que malgré la réactivité très importante des espèces chimiques issues de la décomposition du propane, ces dernières diffusent à l'intérieur des mésopores et les colmatent progressivement, en évitant l'obturation rapide de la porosité intra-particulaire par un dépôt en surface. Ce phénomène avait déjà été rapporté sur le même type de poudre mésoporeuse dans le cas du dépôt de silicium à partir de silane [91], [93].

Dans le cas des poudres non poreuses, on note que la tendance à la réduction de la porosité inter-particulaire (ϵ_0) et à l'amélioration des propriétés d'écoulement des poudres (HR) est aussi observée. Visuellement, les poudres après dépôt ne présentent plus, au contact de surfaces métalliques, cet aspect hérissé tel que nous l'avions observé sur les poudres non revêtues, après chauffage. Ces résultats confirment ainsi l'effet bénéfique du PyC et de son caractère conducteur d'électricité sur la fluidisation des poudres, y compris pendant le dépôt. En effet, rappelons qu'aucune déstabilisation de la couche fluidisée n'est survenue en présence du précurseur. Dans le cas du dépôt de silicium à partir de silane, cet effet n'a visiblement pas été observé. Il est probable qu'en raison du caractère semi-conducteur du silicium, un excès de charges, formé par frottement des particules entre elles ou bien par adsorption d'espèces hautement réactives, radicalaires, si l'on considère l'hypothèse principale établie au LGC, soit à l'origine d'une défluidisation de la couche. Des travaux supplémentaires visant à comprendre davantage ces phénomènes électriques, se produisant en lit fluidisé, pourraient être un axe d'approfondissement pour la suite de cette étude. En plaçant des électrodes dans le réacteur, de façon similaire à l'expérience réalisée par Escalante et coll [34], nous pourrions par exemple suivre le courant induit par le lit fluidisé avant et après dépôt, et par conséquent analyser l'impact d'un revêtement de carbone sur les propriétés électriques du lit.

II.3.2 Transferts, réaction chimique et rendement

De façon similaire à ce qui a été observé pour le dépôt de silicium sur ces types de substrats, nous confirmons l'impact du rapport S/V développé par la poudre sur les performances liées aux rendements de réaction. En effet, ces derniers sont très bons pour les poudres poreuses, y compris pour l'essai P31 réalisé à faible température, alors qu'ils sont faibles pour les poudres non poreuses. Ces résultats peuvent être corrélés avec l'état du tube en fin de manipulation. En effet, à l'issue des essais P12 et P13* sur les poudres poreuses, nous voyons apparaître un léger dépôt de PyC sur les parois du tube, au niveau de la partie basse du lit à quelques millimètres au-dessus du diffuseur. La totalité de la réaction s'effectue donc sur un volume très réduit ; le rendement ne vaut pas 100% à cause de ce dépôt sur les parois. La faible hauteur de la zone où toute la réaction a lieu est liée à la grande surface spécifique. *A contrario*, pour la poudre non poreuse, la zone où la réaction a lieu se développe sur toute la hauteur du lit de poudre et les gaz précurseurs n'ayant pas réagi en haut de lit s'échappent et contribuent à la baisse du rendement. Les essais de dépôt sur cette poudre à différentes températures, ont toutefois montré que le rendement augmente avec la température. En effet, la cinétique de la réaction de dépôt

augmente fortement avec celle-ci, ce qui a pour conséquence de diminuer la hauteur de consommation totale du réactif.

Cette différence comportementale observée en fonction du rapport S/V des poudres est confirmée lors de l'essai P14*. En effet, durant cette expérience, la densification des particules, jusqu'à comblement de la porosité, a fortement réduit la surface spécifique des poudres, provoquant ainsi la dégradation du rendement de réaction (~70 %) et par conséquent, un dépôt au niveau des parois du tube sur toute la zone chauffée.

La compréhension des phénomènes de transfert nécessite l'utilisation de la théorie des phases. Ainsi, en se référant à la figure 29 (cf. chapitre 1), la décomposition du précurseur à quelques millimètres au-dessus du diffuseur libère des molécules réactives dans les trois phases : émulsion C_{Ae0} , nuage C_{Ab0} , et bulles C_{Ac0} .

Dans le cas des poudres $Al_2O_3 - NP$, l'appauvrissement des espèces chimiques dans la phase émulsion est fortement limité par la cinétique de dépôt, elle-même limitée par la faible surface spécifique des poudres. Par conséquent, une quantité importante d'espèces chimiques traverse le lit fluidisé sans conduire à un dépôt autour des particules. Ceci expliquerait, d'une part, les mauvais rendements obtenus et d'autre part, la présence du dépôt sur la paroi du tube dans toute la zone du lit, soit jusqu'en haut du four. Par ailleurs, on comprend ainsi qu'en traversant une telle hauteur, le mélange gazeux engendre des réactions en phase homogène et génère des suies et des HAPs. Dans le cas des poudres $Al_2O_3 - P$, tant que la teneur en carbone est encore faible ($T_m^c < 35\%$), la cinétique de dépôt est très rapide (le rapport S/V étant élevé) et les espèces chimiques sont très vite consommées dans l'émulsion et autour des bulles (correspondant à la phase nuage). Il semblerait qu'une certaine quantité de réactifs présents dans la phase émulsion soient responsables du dépôt sur la paroi du tube (zone basse du tube). L'appauvrissement des espèces chimiques génère un gradient de concentration, moteur de la diffusion des molécules issues des bulles vers l'extérieur. Des phénomènes convectifs peuvent également entrer en ligne de compte dans le transfert de matière. A partir d'une certaine hauteur, le dépôt sur les parois n'est plus présent, signe que la phase émulsion demeure fortement appauvrie en espèces chimiques. Les espèces transférées depuis la phase bulle seraient vraisemblablement consommées autour des bulles, c'est à dire dans le nuage de particules, dont la surface spécifique est très élevée.

Rappelons que Rodríguez-Ruvalcaba et coll [91] ont effectué des dépôts de Si à partir de silane sur des poudres d'alumine poreuses et non poreuses. Les auteurs ont mis en évidence sur les

poudres poreuses que la consommation des espèces chimiques n'a lieu que sur quelques millimètres près du distributeur, au contraire de ce qui se passe pour les poudres non-poreuses (cf. Figure 30 du chapitre 1). Ce résultat, bien que réalisé avec le silane, semble cohérent avec les observations faites précédemment dans le cadre du dépôt de carbone.

II.3.3 Estimation quantitative des transferts de masse

Une modélisation des transferts de matière, à partir du modèle de Kunii et Levenspiel [108], s'avère ici intéressante afin d'évaluer si celui-ci décrit bien le scénario observé sur les deux poudres. Rappelons que dans ce modèle, les principales hypothèses sont que le diamètre des bulles est conservé le long du lit, et que la totalité du réactif passe dans la phase bulles (le flux passant dans les deux autres phases est négligé). Les phases nuages et émulsion participent toutefois activement à la réaction par le transfert de matière entre les trois phases. Il faut y ajouter le fait que le transfert par dépôt chimique est différent suivant que les particules sont poreuses ou pas, à cause de leur surface développée très différente. Les différentes étapes liées aux transferts de matière sont schématisées ci-dessous (Figure 61) :

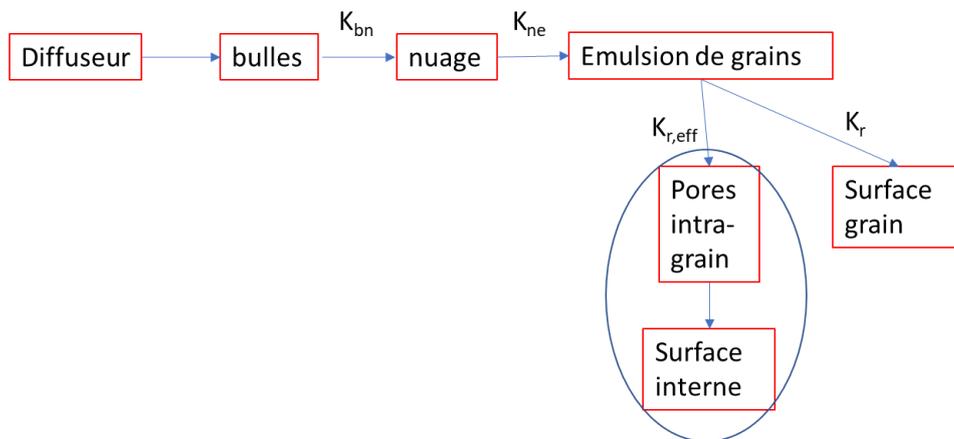


Figure 61. Schéma des différentes étapes participant au transfert de matière en lit fluidisé. K_{bn} et K_{ne} correspondent respectivement aux coefficients d'échange bulle-nuage et nuage-émulsion.

II.3.3.1 Intégration des différents paramètres dans le modèle de KL

- Estimation des constantes K_r (cas poreux / non poreux)

Les constantes de réaction K_r et $K_{r,eff}$, par rapport à l'unité de volume de l'émulsion, peuvent se calculer à partir de plusieurs paramètres que sont : la porosité inter-grain au minimum de fluidisation, la surface disponible pour le dépôt et la constante hétérogène à 950 °C, déterminée par Le poche et coll [135]. Suivant la porosité du grain, il faut prendre en compte la diffusion interne des espèces chimiques, ce qui revient à exprimer une constante cinétique effective $K_{r,eff}$,

qui est fonction du module de Thiele et de l'efficacité du « catalyseur ». L'ensemble des calculs est détaillé en annexe 3b). Les expressions finales des constantes de réaction ainsi que leurs valeurs pour chacune des poudres sont données ici :

Particules poreuses :

$$K_{r,eff} = (1 - \varepsilon_{mf}) \Phi^2 \sigma_V k_{het} I = 297 \text{ s}^{-1} \quad (61)$$

Particules non poreuses :

$$K_r = (1 - \varepsilon_{mf}) \frac{6}{d_p} k_{het} = 0,22 \text{ s}^{-1} \quad (62)$$

Nous voyons que la constante de réaction déterminée pour le grain poreux est très largement supérieure à celle calculée pour le grain non poreux. Ce résultat est justifié par l'énorme surface des poudres poreuses et un facteur d'efficacité suffisamment élevé. Pour avoir un aperçu de la réactivité des poudres dans le cas où le lit serait dépourvu de bulle, nous donnons ici l'expression du profil de concentration suivant la hauteur du lit (z) :

$$C_b(z) = C_{b0} \exp\left(\frac{-K \cdot z}{U_g \cdot \varepsilon_{mf}}\right) \quad (63)$$

où C_b est la concentration près de cette surface, U_g correspond à la vitesse de gaz, et K vaut K_r ou $K_{r,eff}$ selon le type de grain.

La hauteur caractéristique d'épuisement du réactif H_r est alors directement donnée par la relation suivante :

$$H_r = \frac{\varepsilon_{mf} U_g}{K} \quad (64)$$

Ainsi, en prenant $U_g \sim 6 \text{ cm/s}$, on trouve que la hauteur d'épuisement du réactif est de l'ordre du millimètre pour la poudre poreuse, tandis qu'elle est de l'ordre du mètre pour la poudre non poreuse. Bien que ces résultats correspondent à un cas simple, sans bulles, ils sont tout à fait cohérents avec les observations faites sur ces deux poudres, y compris avec l'état du tube. Dans le cas des poudres non poreuses, une telle hauteur confirme bien que la totalité de la réaction n'est pas achevée lorsque les gaz émergent du lit. Les gaz restants conduisent alors au dépôt d'huiles en sortie de réacteur.

- *Intégration des bulles dans le modèle KL*

La connaissance du diamètre moyen des bulles à l'intérieur du lit est nécessaire pour déterminer les coefficients d'échange K_{bn} et K_{ne} . Nous faisons ce calcul à partir de relations données par Mori et Wen [127], qui sont adaptées pour un diffuseur à plaque poreuse, dans les deux cas suivants :

Cas 1 = Le phénomène de coalescence n'est pas pris en compte. Le diamètre des bulles dans le lit correspond par conséquent à la taille initiale des bulles :

$$d_{b0} = 0,00376 (U_g - U_{mf})^2 \quad (65)$$

Avec les vitesses U_g et U_{mf} exprimées en cm/s.

Cas 2 = La coalescence des bulles est prise en compte, et le diamètre moyen des bulles dans le lit est déterminé en calculant sa moyenne intégrale.

$$\langle d_b \rangle = \frac{1}{H_{lit}} \int_0^{H_{lit}} (d_{bmax} - (d_{bmax} - d_{b0}) \cdot e^{-\frac{0,3h}{D_t}}) dh \quad (66)$$

Avec H_{lit} qui correspond à la hauteur de lit à la vitesse U_g , soit environ de 30 cm pour la poudre poreuse et de 20 cm pour celle qui est non poreuse. D_t et d_{bmax} représentent respectivement le diamètre du tube ainsi que le diamètre maximal pouvant être atteint par les bulles. La valeur d_{bmax} est proche de celle correspondant au diamètre du tube. Les paramètres H_{lit} , D_t et d_{bmax} sont exprimés en m.

II.3.3.2 Résultats

Pour chacune des poudres, le tableau 15 rassemble les valeurs des coefficients de transfert K_{bn} et K_{ne} et la figure 62 donne le profil de consommation des espèces suivant la hauteur du lit. L'ensemble des calculs établis est détaillé en annexe 3b).

Pour la poudre poreuse, les courbes indiquent que le taux de conversion atteint 100 % et 95 % respectivement quand le diamètre des bulles est pris égal à d_{b0} et d_{bm} . Lorsque le diamètre des bulles vaut d_{b0} , la conversion du carbone atteint 100 %, pour une hauteur inférieure à 4 mm, ce qui signifie que la totalité des espèces est consommée sur la partie basse du lit. A contrario, si le diamètre des bulles vaut d_{bm} , le modèle indique qu'une certaine quantité d'espèces chimiques quittent le lit sans aboutir à la formation d'un dépôt sur les poudres. Compte-tenu des résultats expérimentaux (essais de départ) c'est donc en prenant le diamètre égal à d_{b0} que le modèle est

le plus représentatif des essais. Il serait judicieux par la suite d'évaluer si c'est toujours le cas lorsque la variation de la taille des bulles, le long du lit, est prise en compte dans le calcul. Nous pourrions par exemple utiliser le modèle de Kato et Wen [112], ou bien celui de Kunii et Levenspiel modifié, en réévaluant les coefficients d'interphases à différentes hauteurs du lit. L'augmentation du diamètre de bulles aura probablement pour conséquence de freiner davantage les coefficients d'interphases le transfert de matière dans les phases émulsion et nuage. Dans le cas de la poudre non poreuse, les courbes montrent que le taux de conversion atteint 30 % et 40 % respectivement quand le diamètre des bulles est pris égal à d_{b0} et d_{bm} . Ces résultats décrivent dans l'ensemble très bien nos observations.

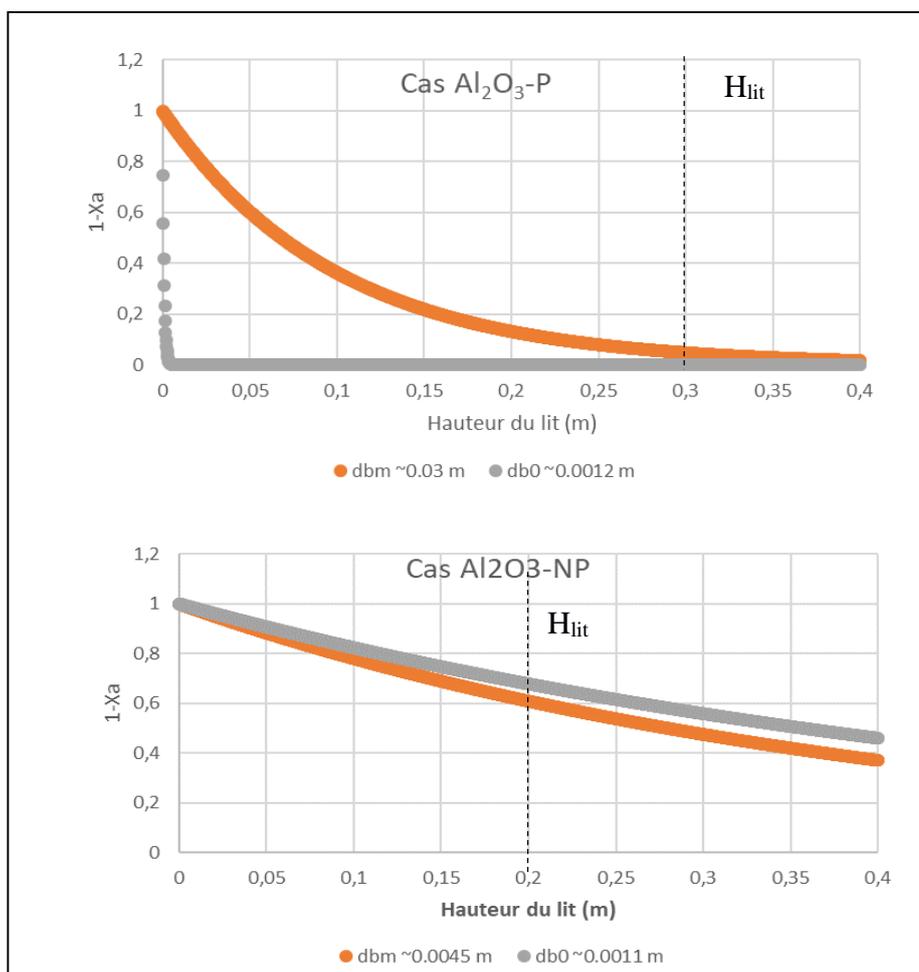


Figure 62. Profil de consommation des espèces chimiques issues de la pyrolyse de propane en fonction de la hauteur du lit.

Coefficient d'échange (s^{-1})	Al_2O_3-P		Al_2O_3-NP	
	$d_{b0} = 0,0012 \text{ m}$	$d_{bm} = 0,03 \text{ m}$	$d_{b0} = 0,0011 \text{ m}$	$d_{bm} = 0,0045 \text{ m}$
Bulle-Nuage (K_{bn})	156	3	181	32,5
Nuage-Emulsion (K_{ne})	109	2	126	22

Tableau 15. Récapitulatif des valeurs des coefficients d'échange entre les phases du lit en fonction du diamètre moyen des bulles.

II.3.4 Nanotexture des pyrocarbones

Nous avons analysé en spectroscopie Raman et en microscopie électronique quelques cas de poudres traitées afin de dégager des résultats sur le plan structural et textural. L'ensemble des spectre Raman est donné en annexe 1c). Le tableau 16 fournit les paramètres d'anisotropie (OA , L_a , L_c) et de structure ($FWHM_D$) associés aux revêtements de PyC des échantillons caractérisés. Rappelons que ces différents paramètres sont respectivement obtenus par l'analyse en diffraction électronique et en spectrométrie Raman. L'angle d'ouverture OA° correspond à la désorientation des cristallites par rapport au plan d'anisotropie parallèle à la surface du substrat. Les longueurs L_a et L_c sont associés aux dimensions des domaines cohérents et enfin, la largeur à mi-hauteur de la bande $FWHM_D$, est un indicateur de la densité de défaut 2D. Plus celle-ci est élevée, plus la densité de défaut 2D est importante. La texturation du PyC, en fonction de ces paramètres, est donnée à partir de la classification de Vallerot [69][77] (cf. chapitre bibliographique). Enfin, nous fournissons, uniquement pour les essais menés sur les poudres non poreuses, la masse volumique du PyC déposé. Celle-ci est calculée à partir d'une loi des mélanges, elle-même fonction des proportions volumiques des deux constituants et des masses volumiques vraies déterminées par pycnométrie à l'hélium pour les échantillons revêtus et l'alumine solide.

Echantillons post-essais		OA°	L_a (nm)	L_c (nm)	Masse volumique PyC (g/cm^3)	$FWHM-D$ (cm^{-1})	Texturation
Al_2O_3 -P	P11					89	Non texturé
	P12					88	Non texturé
	P31					124	Non texturé
	P14*	70°	-	2,5 nm	-	135	LL/LS
Al_2O_3 -NP	NP22*	76°-135°(forte dispersion)	4,1 (entre 4 et 4,2)	2,8 (entre 2,6 et 3)	1,76	110	LL/LS
	NP42*	64	4,4 (entre 4,2 et 4,7)	2,4 (entre 2,3 et 2,6)	-	120	LL
	NP11*				1,7		
	NP21*				1,82		
	NP31*				1,6		
	NP31*				1,7		

Tableau 16. Caractéristiques et classification du revêtement de carbone déposé sur échantillons d'alumine traités.

II.3.4.1 Commentaire sur les poudres poreuses

Nous présentons les analyses par MET des dépôts P12, P31 et P14*, en surface et à cœur des particules respectivement sur les figures 63 et 64. Des clichés complémentaires relatifs à ces dépôts sont disponibles en annexe 1d).

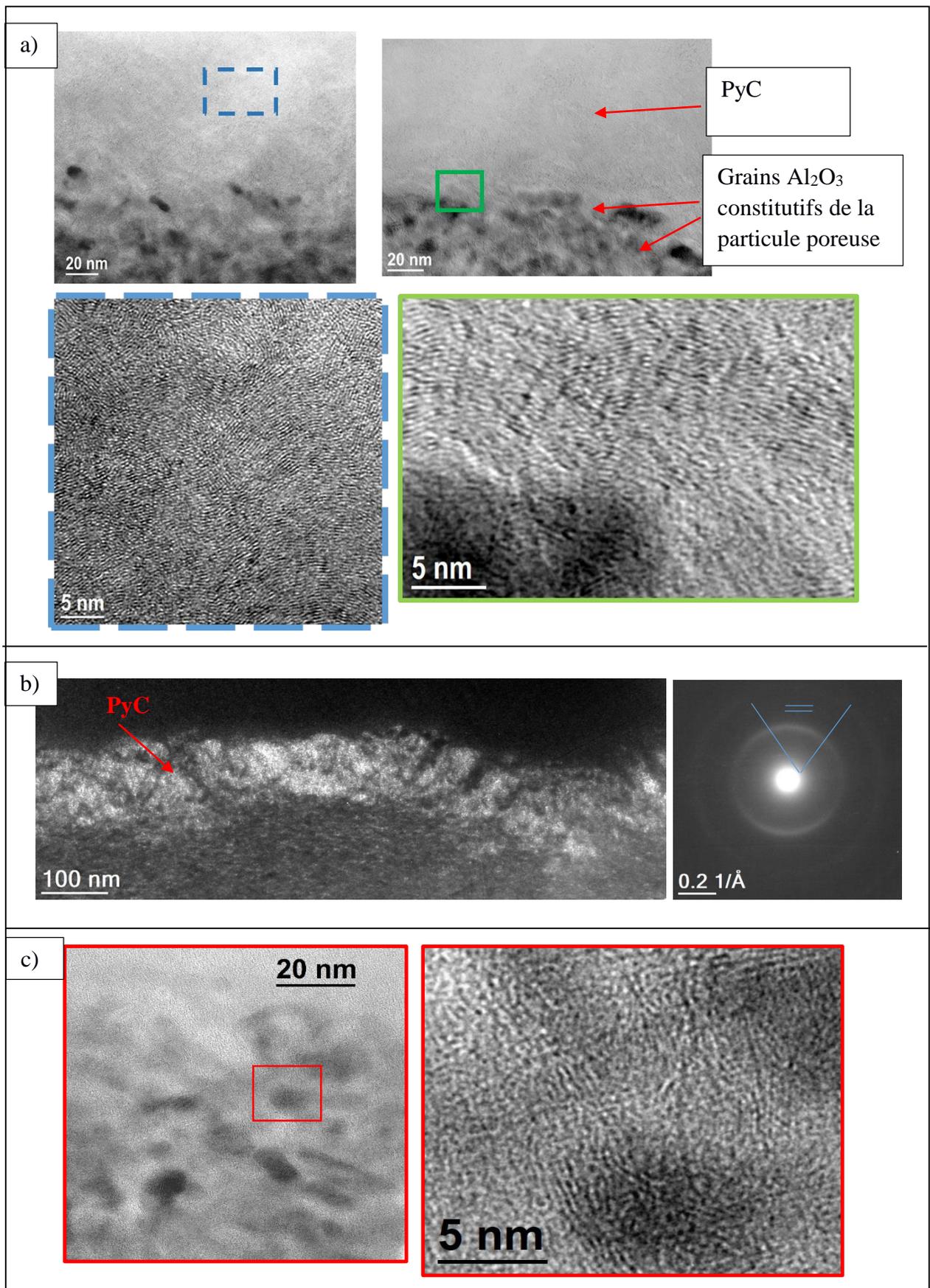


Figure 63. Clichés MET des poudres après dépôts P12 et P14* en surface des particules. a : image en haute résolution après dépôt P14*, b : image en fond noir après dépôt P14* ainsi que le cliché de diffraction des électrons correspondant, c : image en haute résolution après dépôt P12. Des agrandissements sur certaines zones sont associés à un code couleur.

Les analyses effectuées en surface des particules montrent qu'à l'issue de l'essai P14*, un revêtement de pyrocarbone Csp2 suffisamment épais (~100 nm) s'est formé autour des particules (Figures 63a et 63b). Dans le cas des poudres issues du dépôt P12, celui-ci ne s'est pas formé, et seulement quelques franges (002) sont visibles en extrême surface (Figure 63c). La formation de cette couche épaisse, au cours de l'essai P14*, a pour conséquence de fermer l'entrée du gaz à l'intérieur du grain, ce qui est cohérent avec le fait que la surface spécifique soit considérablement diminuée lors de la mesure en BET. Du point de vue textural, le PyC P14* présente une faible orientation préférentielle à longue distance, ce qui indique que celui-ci est de manière générale très peu cristallisé. Néanmoins, il existe des zones très localisées, notamment à la frontière entre le revêtement et les gains d'alumine (constituant la particule) pour lesquelles, nous observons quelques couches de PyC pouvant s'organiser à plus grande distance (au moins 5 nm) et ce parallèlement à la surface du substrat.

En dehors de ces parties fortement anisotropes, les analyses en diffraction électronique établies localement sur certaines zones ($OA \approx 70^\circ$) et en Raman ($FWHM_D \approx 135$), indiquent que sa texturation correspond à du Laminaire Lisse (LL), voire à du Laminaire Sombre (LS).

A l'intérieur des particules (Figure 64), les clichés mettent en évidence la présence de carbone sp2, visible à partir des franges 002, pour les trois dépôts : P12, P31 et P14*. L'apparition des franges 002 à l'intérieur est bien plus marquée dans le cas des particules issues de l'essai P14*, en raison de la quantité importante de carbone déposée ($T_m^c = 36\%$). La présence de carbone à l'intérieur des particules confirme par ailleurs, l'idée qu'il existe, au cours du dépôt, un processus d'infiltration des espèces chimiques, tel que nous l'avons observé à partir des analyses en porosimétrie par adsorption d'azote.

Pour les différents essais, les franges (002) se superposent parallèlement à la surface de la porosité, dont la taille est pour rappel de l'ordre de quelques nanomètres (mésopores). Ainsi, compte-tenu de l'architecture du grain, l'épaisseur des dépôts à l'intérieur est très faible, de l'ordre de 2 à 5 nanomètres. Pour les échantillons P12 et P14*, la superposition des franges longues, parallèlement les unes par rapport aux autres, laisse à suggérer ici que le dépôt est relativement bien cristallisé à faible échelle, d'où l'observation d'un faible taux de défaut 2D en Raman. Dans le cas du dépôt P31, réalisé à basse température, les franges apparaissent plus courtes et distordues. Le carbone déposé semble plus désordonné et moins anisotrope ce qui peut justifier le taux assez élevé de défauts plans mesuré au Raman.

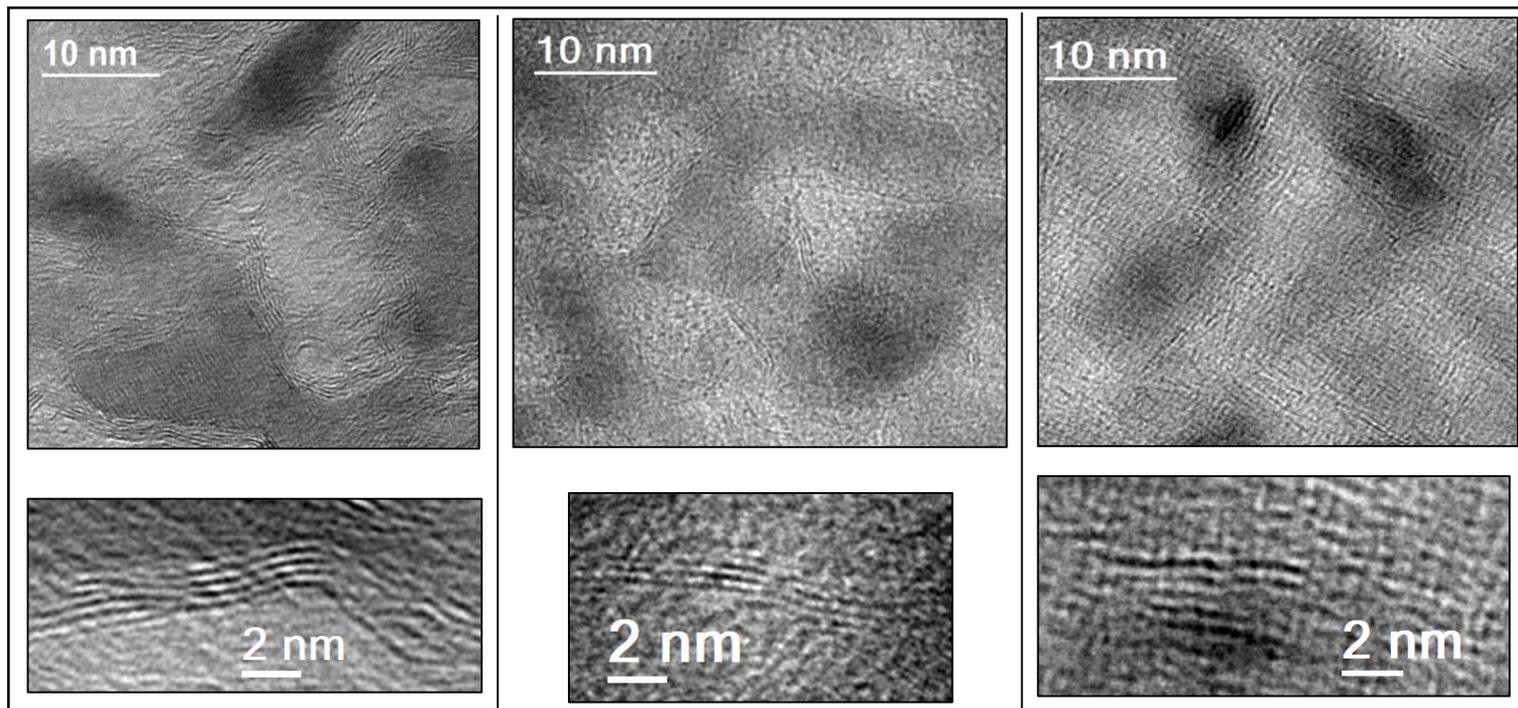


Figure 64. Clichés obtenus en microscopie électronique à haute résolution à l'intérieur des particules issues des dépôts P14*, P12, P31.

II.3.4.2 Commentaires sur les poudres non poreuses

La figure 65 présente les analyses effectuées en microscopie électronique sur des échantillons issus du dépôt traitements NP42*. Des clichés complémentaires effectuée sur cet échantillon et sur l'échantillon NP22*, sont également fournis en annexe 1e).

Globalement pour les deux poudres, un dépôt de PyC ayant des dimensions de quelques centaines de nanomètres est observé en surface des particules. L'épaisseur du revêtement est plus élevée sur l'échantillon NP42* du fait, d'une teneur en carbone déposée plus importante. Au niveau de la cristallinité du PyC, les clichés en haute résolution ne montrent pas une orientation préférentielle du PyC à longue distance, ce qui est cohérent avec les grandeurs caractéristiques mesurées : OA, $FWHM_D$ et masse volumique du PyC (cf. Tableau 16). Toutefois, pour le dépôt NP42* réalisé à plus haute température (1050 °C), on note une diminution de l'ouverture angulaire sur les zones analysées en SAED et par conséquent, une amélioration de l'anisotropie du matériau. Le revêtement NP42* présenterait ainsi une texturation de type Laminaire Lisse tandis qu'elle correspondrait plutôt à un Laminaire mixte : Lisse (LL), et Sombre (LS) pour le dépôt NP22*.

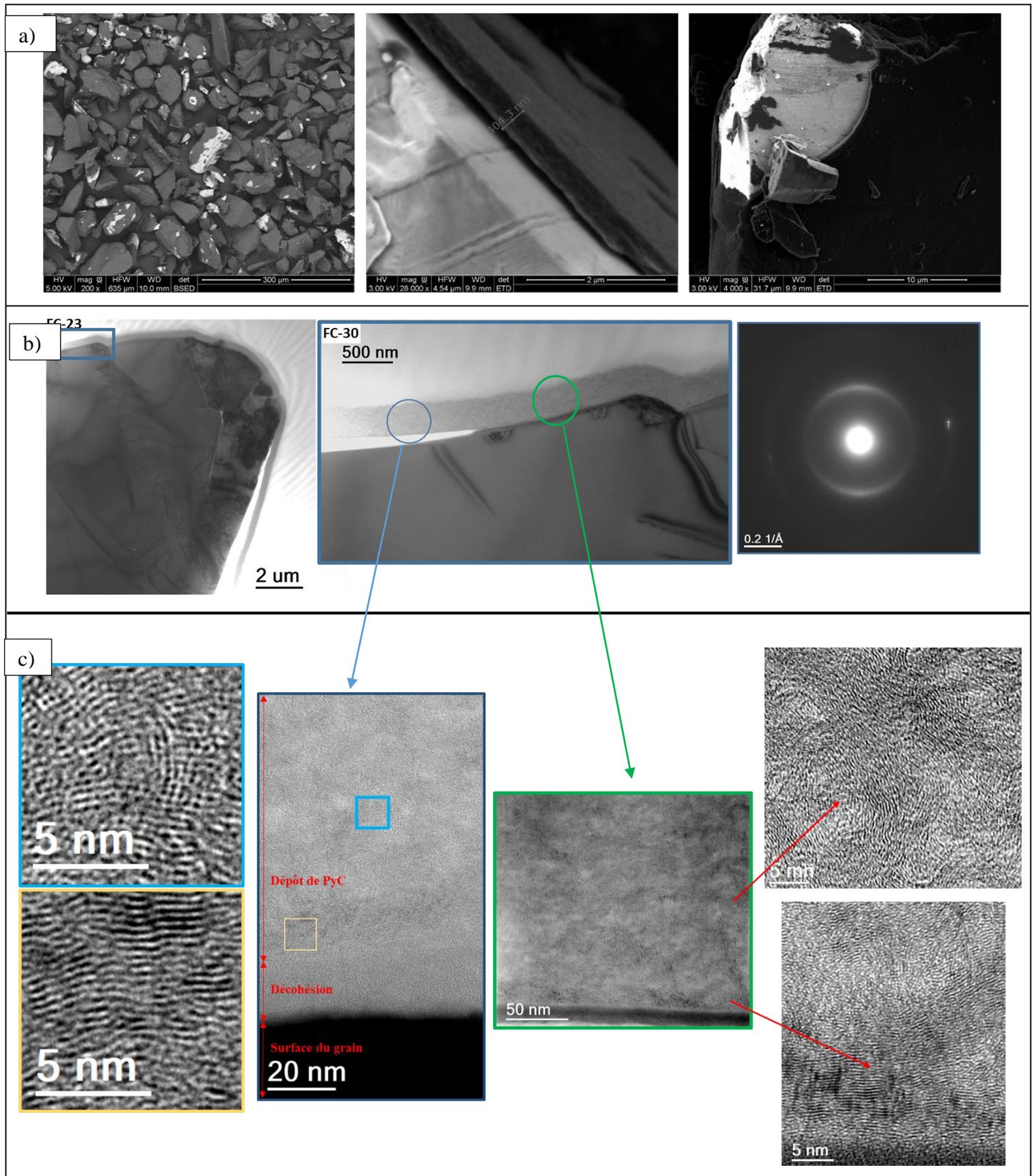


Figure 65. Clichés obtenus en microscopie électronique sur les poudres après dépôts NP42*. a) images MEB sur des poudres broyées à l'aide d'un mortier. b) Images MET en fond clair ainsi que le cliché de diffraction des électrons, c) images en haute résolution. Des agrandissements sur certaines zones sont associés à un code couleur.

Des analyses en microscopie optique à lumière polarisée doivent être encore effectuées sur ces deux échantillons pour confirmer cette transition texturale observée en fonction de la température de dépôt. On note également la présence d'une couche de PyC fortement anisotrope, ou les premiers plans de PyC se déposent parallèlement à la surface du grain. La texturation des dépôts est finalement très proche de celle obtenue sur les poudres poreuses après traitement P14*.

Par contre, on observe sur les clichés en fond clair et ce pour les deux échantillons, des zones de décohéation plus ou moins étendues entre la surface du grain lisse et le revêtement de PyC. D'autre part, les clichés effectués au MEB sur des poudres NP22*, légèrement broyées, mettent en évidence des cassures du revêtement, ce qui démontre à quel point l'adhérence de ce dernier au niveau du substrat est faible. La principale raison de cette faible adhérence provient sans doute de la différence importante des coefficients de dilatation thermique des deux matériaux : entre $3,1$ et $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le PyC faiblement anisotrope (entre 25 et 800 °C) [128] et entre 5 et $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'alumine (entre 25 et 1000 °C) [129]. Des contraintes de compression apparaissent sur l'alumine, qui se traduisent, par des contraintes de traction responsables d'un phénomène de décollement de la couche à l'interface. Dans le cas des poudres poreuses, après traitement P14*, le dépôt à l'intérieur de la porosité a permis de consolider la liaison entre ces deux matériaux (zones d'ancrage) et par conséquent d'atténuer fortement cet effet, d'où l'absence de décollement.

II.4 Formation des PyCs en lit fluidisé et perspectives.

La caractérisation des pyrocarbones déposés permet d'avancer quelques pistes de réflexions, autour des phénomènes physico-chimiques se produisant lors du dépôt de PyC.

D'une part, il convient de souligner le lien fort qu'il peut y avoir entre la surface des poudres et la vitesse de croissance du dépôt (en épaisseur) en CVD lit fluidisé. Dans le cas des poudres poreuses, tant que les pores ne sont pas bouchés, la surface développée est très importante ce qui limite fortement la vitesse de croissance du dépôt. Celle-ci est de l'ordre de $0,3 \text{ nm/h}$ dans les conditions testées. Ainsi, les quelques plans graphéniques déposés à l'intérieur ou en extrême surface des grains ne révèlent aucune texturation particulière. Ce type de revêtement est par ailleurs très similaire, en tout cas en ce qui concerne le dépôt P12, au revêtement déposé par Ortega- Trigueros et coll [85] à l'intérieur de la silice mésoporeuse.

Dans le cas des poudres non poreuses, les revêtements formés sont suffisamment épais (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) et une texturation du PyC est bien identifiable au MET.

D'autre part, toujours en lien avec la surface des poudres dans le lit, et plus particulièrement avec le rapport S/V, il est évident que la nature des espèces chimiques mises en jeu lors du dépôt est différente selon les deux substrats. Pour les poudres poreuses (non colmatées), la consommation des espèces chimiques s'effectue dans un volume très réduit, il est donc fort probable que des molécules légères, issues d'un degré de pyrolyse très peu avancé dans la phase émulsion, soient responsables du dépôt. *A contrario*, pour les poudres non poreuses, le volume réactionnel couvre tout la zone du lit chauffé, ce qui implique une maturation de la phase gazeuse plus avancée, et donc la libération d'espèces plus lourdes à l'origine du dépôt. Dans ce dernier cas, le dépôt a conduit à un dépôt texturé de type Laminaire Lisse voire Laminaire Sombre. Le mécanisme de formation du Laminaire Lisse à partir du propane en CVD/CVI (sur des substrats statiques) a bien été discuté dans le cadre de travaux de recherche effectués au LCTS [79][81] [82][83]. Pour rappel, celui-ci fait intervenir des espèces gazeuses plus ou moins lourdes : en C₂ pour la croissance latérale des couches et de type HPAP (hydrocarbures polycycliques partiellement aromatisés) pour le processus de germination. En CVD lit fluidisé, un tel mécanisme ne semble pas suffisant pour expliquer le dépôt obtenu, si l'on prend l'exemple du cas NP42*. En effet, la circulation des particules dans toute la zone chauffée, impose que les espèces chimiques responsables du dépôt soient différentes à chaque fois, selon la position de la particule dans le lit. Ainsi, des espèces à la fois légères (formées en bas du lit) et lourdes (générées sur la partie supérieure du lit) pourraient être impliquées simultanément dans l'étape de germination, ce qui aurait pour conséquence de générer diverses texturations : Laminaire Lisse/Laminaire Sombre, présentant des angles d'ouverture des cristallites très dispersés, avec parfois des zones fortement anisotropes proches de la surface du substrat. Sous réserve de mener une analyse plus approfondie en MOLP, la texturation pour l'ensemble des dépôts correspondrait, selon la classification établie par Bokros [73], à un laminaire faiblement anisotrope.

La compréhension des phénomènes mis en jeu ici, requiert donc une étude plus poussée, qui passe par une analyse spectroscopique des gaz en sortie et une caractérisation des dépôts en microscopie optique à lumière polarisée (MOLP). La préparation des échantillons pour l'analyse au MOLP nécessiterait cependant des revêtements adhérents et suffisamment épais (au moins 1 µm), ce qui est difficilement obtenu à l'échelle du grain d'alumine non poreuse.

L'utilisation de substrats possédant un coefficient d'expansion thermique proche de celui du PyC, et une morphologie bien définie serait ainsi plus judicieuse pour réaliser cette étude. Par exemple, il pourrait s'agir d'une baguette creuse en graphite, que l'on viendrait placer au niveau de la gaine à thermocouples afin de couvrir l'axe central du lit. Une analyse du pyrocarbone déposé à différentes hauteurs du lit pourrait être aussi engagée.

II.5 Impact des dépôts de PyC sur la thermique et perspectives

L'analyse des poudres en sortie permet également de mieux comprendre les phénomènes thermiques observés sur les poudres poreuses, en présence du propane. Rappelons, que ces perturbations se manifestent par une augmentation des échanges de chaleur à travers zone non chauffée, et par conséquent par une baisse progressive de la température du lit. Les hypothèses que nous pouvons citer ici, afin d'expliquer ces pertes, font référence à des transferts thermiques mis en jeu entre le lit et la paroi (convection particulaire et rayonnement).

Hypothèses fortes basées sur le transfert par conducto-convection à l'intérieur de l'agrégat :
d'après le modèle de l'agrégat, la diminution de la porosité intra et inter-grain (soit la porosité globale de l'émulsion) contribue à augmenter le pouvoir calorifique de l'émulsion et par conséquent le dégagement de chaleur à travers la paroi non chauffée. Cette explication est cohérente avec les observations faites par comparaison des deux poudres non traitées.

Par ailleurs, nous devons nous interroger sur l'influence des gaz issus de la pyrolyse du propane dans l'accélération des échanges thermiques. En effet, nous constatons systématiquement une atténuation de la dissipation thermique après l'arrêt du propane provoquant ainsi la rehausse de la température du lit.

La présence du dihydrogène est une première hypothèse pour expliquer ce phénomène. En effet, ce dernier est formé en grande quantité au sein du réacteur (4 moles H_2 produites pour 1 mole de C_3H_8 consommée) et il est en moyenne huit fois plus conducteur de la chaleur que l'azote. Le dihydrogène peut donc, selon la théorie de l'agrégat, entrer dans la composition du gaz dans l'émulsion et favoriser le transfert thermique à travers la paroi du tube.

La deuxième hypothèse est basée sur la présence de gaz réactifs (espèces radicalaires) au sein de l'émulsion. Les espèces chimiques, adsorbées en surface des grains, augmenteraient momentanément la cohésion des particules entre elles, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la porosité inter-grain. L'augmentation des forces de cohésion pourrait être due vraisemblablement à une modification du nuage électronique autour des particules. Cette

hypothèse est assez proche de celle établie au LGC pour expliquer la prise en masse du lit dès l'envoi de silane. Pour rappel, cette hypothèse est fondée sur la présence de liaisons pendantes agissant en surface comme des liants très puissants. Dans notre cas, nous pensons que la prise en masse de la couche n'est pas survenue car, l'ensemble des charges de surface générées par le frottement des grains entre eux et par l'adsorption de ces espèces chimiques ne sont pas électrostatiques, le PyC étant très conducteur d'électricité.

Hypothèse faible basée sur l'échange par rayonnement ; le dépôt de carbone sur les poudres d'alumine contribuerait à modifier les propriétés radiatives des poudres, en particulier l'émissivité. Or, l'émissivité du pyrocarbone (0,98, pour le graphite) étant plus élevée que celle l'alumine (0,8) [130], il en résulte que le transfert par rayonnement, à travers la paroi non chauffée, est probablement plus important lorsque les poudres sont revêtues de pyrocarbone. Cette hypothèse est faible selon nous, puisque la part liée au rayonnement est déjà très faible par rapport au transfert par conducto-convection à travers le film gazeux et l'agrégat.

Une modélisation des phénomènes thermiques, à travers le calcul des coefficients d'échanges paroi/émulsion pourrait ici valider ces hypothèses. Nous faisons les calculs pour les trois cas suivants :

- Cas 1 : le calcul des coefficients prend en compte seulement la diminution de la porosité globale dans l'émulsion : de 0,84 (avant P1) à 0,71 (après dépôt P12).
- Cas 2 : le calcul des coefficients tient compte de la présence du précurseur et donc la formation d'un débit de dihydrogène à hauteur de 800 sccm (4 fois le débit de propane introduit) dans la phase émulsion. Ce débit étant très supérieur à celui de l'azote (Q_{mf}), les propriétés thermiques du gaz sont imposées par les propriétés du dihydrogène.
- Cas 3 : le calcul prend en compte à la fois de la présence du dihydrogène et de la diminution de la porosité globale.
- Cas 4 : on prend en compte seulement le changement d'émissivité des poudres d'alumine revêtues.

Les résultats des coefficients d'échanges sont rassemblés dans le tableau 17, en comparaison avec ceux calculés initialement avant dépôt P1, avec une vitesse de gaz U_g de 6 cm/s :

Poudres Alumine Poreuses	h_{r2} (W/m ² /K)	h_{film} (W/m ² /K)	$h_{agrégat}$ (W/m ² /K)	$h_{paroi-froide/émulsion}$ (W/m ² /K)
Avant dépôt P1	91	60870	3827	3601
Cas 1	91	107785	6857	6447
Cas 2	91	75186	4763	4480
Cas 3	91	119906	8101	7600
Cas 4	98	60870	3827	3601

Tableau 17. Valeurs des transferts thermiques calculés pour la poudre poreuse en faisant varier certains paramètres fluctuants lors du dépôt.

Pour tous les cas traités, l'échange h_{film} est là aussi très importante, de sorte que c'est le transfert $h_{agrégat}$ qui influence grandement l'échange paroi froide/émulsion.

En l'absence de propane, nous voyons que la diminution de la porosité globale de l'émulsion a un impact significatif sur le transfert de chaleur à travers la paroi du tube (en l'occurrence ici la zone froide). En effet, celui-ci a pratiquement doublé après dépôt P12, ce qui est cohérent avec l'augmentation des pertes thermiques constatée après l'essai. Le changement d'émissivité des poudres n'a aucune incidence sur l'échange thermique. En présence du dihydrogène, nous confirmons qu'il y a bien une hausse du transfert paroi/émulsion, qui est due essentiellement à l'augmentation de la conductivité du gaz et à la baisse du temps de séjour des agrégats vers la paroi (augmentation du débit total de gaz). Cette hausse reste toutefois faible par rapport à la hausse due à la diminution de la porosité de l'émulsion.

Des études supplémentaires pourraient être encore effectuées afin de valider les différents cas traités. Nous pourrions par exemple réaliser une étude expérimentale en fluidisation gazeuse à haute température, d'une part, sous azote sur les poudres après dépôt et d'autre part, à partir d'un mélange azote/hydrogène sur les poudres avant et après dépôt. La première étude viserait à réévaluer le profil thermique du lit en fonction de la vitesse de gaz. La deuxième étude permettrait de vérifier le rôle de l'hydrogène, en fonction de la porosité de l'émulsion, sur l'intensification des pertes thermiques.

II.6 Couleur des poudres après dépôt

Pour les deux substrats, nous avons systématiquement observé un changement de couleur après dépôt. Le dépôt de PyC très fin sur les poudres poreuses conduit à un changement vers le noir tandis que le dépôt épais, sur les poudres non poreuses, provoque un changement de couleur vers le gris anthracite. Cette transition de couleurs : blanc puis noir et enfin gris anthracite a très bien été observée au cours de la série d'essais P1m sur les poudres poreuses. Il est clair ici que la nature du PyC déposée a une incidence sur les propriétés optiques du matériau.

III. Bilan de l'étude sur les poudres modèles d'alumine

Les travaux réalisés sur les poudres modèles d'alumine ont permis de développer, à l'échelle du laboratoire, des connaissances pratiques et théoriques sur le procédé CVD en lit fluidisé. Nous allons résumer et commenter les différents résultats obtenus.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'étude hydrodynamique, les opérations menées en fluidisation gazeuse à température ambiante, à partir de notre installation, ont montré des résultats contrastés en fonction de l'état hygrométrique des poudres. Lorsque les poudres ne sont pas séchées, c'est-à-dire lorsqu'elles sont sorties de leurs conditionnement, ces dernières possèdent une très bonne aptitude à la fluidisation qui se manifeste par une bonne agitation des poudres et une expansion du lit plus ou moins forte. En revanche, après séchage, nous avons constaté une dégradation de la fluidisation qui s'explique par l'augmentation des charges électrostatiques, en l'absence d'humidité, par frottement des particules à l'intérieur du lit. Nous avons vu que ce phénomène est fortement exacerbé en ce qui concerne des poudres Al_2O_3 – NP dont la surface est plutôt lisse, par rapport aux poudres poreuses qui possèdent une surface rugueuse. Une défluidisation du lit, se manifestant par des passages préférentiels du gaz, a ainsi été constatée à plusieurs reprises sur les poudres non poreuses, au-delà d'une certaine vitesse de gaz.

L'étude entreprise en fluidisation gazeuse à haute température a révélée, du fait de la conception de notre réacteur, des pertes thermiques à travers la paroi non chauffée du tube. Nous avons vu que l'intensité des déperditions est fortement dépendante du pouvoir calorifique des poudres dans la phase émulsion. Cette propriété étant fonction de la porosité globale de l'émulsion, nous nous sommes heurtés à des difficultés considérables lors du chauffage des poudres non poreuses. La mise en place d'un élément isolant, dans la zone d'échange, a permis néanmoins de palier ces difficultés, tout en optimisant la température du lit fluidisé et la sécurisation du

moyen. Par la suite, une campagne de dépôts a pu être menée sur les poudres poreuses $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}$, avec et sans la présence d'isolant, et sur les poudres non poreuses $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NP}$, seulement en présence de l'isolant.

L'étude en CVD a été riche d'informations. Sur le plan thermique, nous avons observé en présence de propane une baisse continue de la température du lit fluidisé. Ce phénomène est apparu uniquement au cours des essais menés sur les poudres poreuses en l'absence de l'isolant. L'origine des perturbations a été attribuée à une intensification des déperditions de chaleur du fait d'une part, de la densification des poudres au cours du dépôt et d'autre part, de la présence probable de gaz caloporteur tel que le dihydrogène durant le dépôt. Ce dernier point est encore hypothétique. Une étude en fluidisation gazeuse à haute température sous dihydrogène dilué pourrait s'avérer très intéressants afin de mieux analyser son rôle sur les déperditions de chaleur. L'isolation de cette zone critique a permis en tout cas, pour l'ensemble des autres essais, le maintien en température et donc à la maîtrise du procédé en générale.

Par la suite, nous avons mis en évidence l'impact de la surface spécifique, et plus précisément du rapport S/V , sur les performances en dépôt. En effet, en travaillant avec un lit constitué de particules $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}$ disposant d'une surface spécifique importante, les rendements obtenus restent excellents ($>80\%$) aussi bien pour les dépôts effectués à $800\text{ }^\circ\text{C}$ qu'à $970\text{ }^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, la production de suies ou de HAP sous forme d'huile n'est pas observée. Pour des rapports S/V beaucoup plus faibles, dans le cas des particules $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NP}$, la conversion du propane dépend fortement de la température. Si les conditions de dépôt ne sont pas adaptées, par exemple pour des dépôts effectués à des températures inférieures à $950\text{ }^\circ\text{C}$, les rendements de dépôt sont très faibles ($< 50\%$) par rapport à ceux obtenus sur les poudres poreuses. L'optimisation de ce paramètre est rendue possible sur ces particules notamment en travaillant à haute température ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$). Des essais supplémentaires doivent être poursuivis en vue d'améliorer ce résultat notamment en travaillant avec des débits de propane plus faibles et avec des hauteurs de lit plus élevées, sous réserve que cela ne perturbe pas la fluidisation.

Enfin, la réalisation des essais menées sur les particules denses d'alumine a généré des revêtements de PyC de forte épaisseur, de quelques centaines de microns. Les analyses effectuées au TEM et en Raman sur ces dépôts ont montré que ces derniers présentent le plus souvent une texturation mixte : Laminaire Lisse/Sombre. Les analyses en diffraction électronique ne fournissant que des informations locales de la microstructure, il serait

intéressant par la suite d'affiner ces observations à partir d'une analyse en microscopie optique à lumière polarisée.

Chapitre 4 : Etude sur les poudres de SiC

A partir des connaissances pratiques et théoriques acquises en CVD sur les poudres modèles d'alumine, nous avons traité le cas des poudres submicroniques de SiC. Ces particules sont très cohésives et impossibles à fluidiser individuellement par un procédé de fluidisation dit « classique ». En effet, les forces interparticulaires empêchent le gaz d'individualiser les particules et entraînent le plus souvent des phénomènes de renardage et de pistonage. Toutefois, la littérature fait mention de plusieurs cas où la fluidisation des particules est rendue possible, avec ou sans l'apport d'une énergie extérieure, sous la forme d'agglomérats. Les régimes de fluidisation d'agglomérats, tels que présentés dans la littérature, en particulier les régimes ABF et APF, présentent un intérêt en CVD lorsque le contact intime entre le gaz et les particules est maintenu. Dans l'objectif d'observer ce type de comportement en fluidisation, nous avons traité deux lots de particules de SiC.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la fluidisation de ces poudres à température ambiante et élevée. L'étude commence donc par une caractérisation physico-chimique des poudres employées, puis par une investigation des paramètres hydrodynamiques, avec et sans la vibration du tube, permettant d'assurer une fluidisation d'agglomérats de qualité suffisante pour des traitements CVD.

La deuxième partie de l'étude concerne le dépôt de pyrocarbone sur chacune de ces poudres. Nous y présentons tout d'abord les conditions opératoires et l'ensemble des expériences réalisées. Tous les essais ont été menés à 400 mbar en utilisant une colonne en quartz. L'influence des différents paramètres opératoires (température, débit de propane, modification du réacteur) est étudiée au travers des suivis de température au cours du temps et des analyses quantitatives (rendement de la réaction, taux de carbone déposé, analyses de la porosité et des propriétés d'écoulement des poudres revêtues) et qualitatives (aspect des poudres, état du tube après dépôt). Une caractérisation des poudres après dépôt et de la nanotexture des dépôts, en microscope électronique et en spectroscopie Raman, est aussi présentée dans cette étude.

I. Etude des poudres et leur fluidisation

I.1 Caractérisations initiales des poudres de SiC

Les caractéristiques physiques des poudres, données par les fournisseurs, sont présentées dans le tableau 18.

	SiC _M	SiC _{Catalyst}
Diamètre moyen (µm)	0,7	< 1
Surface spécifique m ² /g (sous N ₂)	NC (Non Communiqué)	25
Dénomination/variété allotropique	NC	SiC - β (Qualité Haute Pureté - QHP)
Méthode de fabrication	NC	Pulvérisation et séchage
Fournisseur	NC	SICAT
Quantité (g)	400	1000

Tableau 18. Récapitulatif des caractéristiques des poudres de SiC données par les fournisseurs.

I.1.1 Observation en microscopie électronique.

Les clichés MEB présentés à la figure 66 mettent en évidence, sur les deux lots, la présence de particules fortement agglomérés. Des amas particuliers sont ainsi visibles et leur taille est de l'ordre de la centaine de microns. Pour la poudre SiC_{Catalyst}, ces agglomérats sont parfaitement individualisés et semblent très denses (Figure 66b). Par ailleurs, après préparation des poudres pour l'observation au MEB, les agglomérats ne présentent pas de zones fragilisées, signe qu'ils sont relativement rigides et résistants aux chocs. À plus fort grossissement, on distingue les particules primaires collées les unes aux autres, ainsi que la présence de pores intra-agglomérat dont la taille d'entrée est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La morphologie des amas particuliers est globalement de forme anguleuse. En ce qui concerne la poudre SiC_M, les caractéristiques des amas sont plus contrastées (Figure 66a). En effet, ces derniers paraissent moins rigides et plus friables, puisque de nombreuses zones de cassures sont nettement visibles. Les particules primaires, liées les unes aux autres, forment ici un réseau poreux moyennement dense, avec une taille d'entrée de pore de l'ordre du micron. Il semblerait aussi que des fines particules soient collées aux particules primaires.

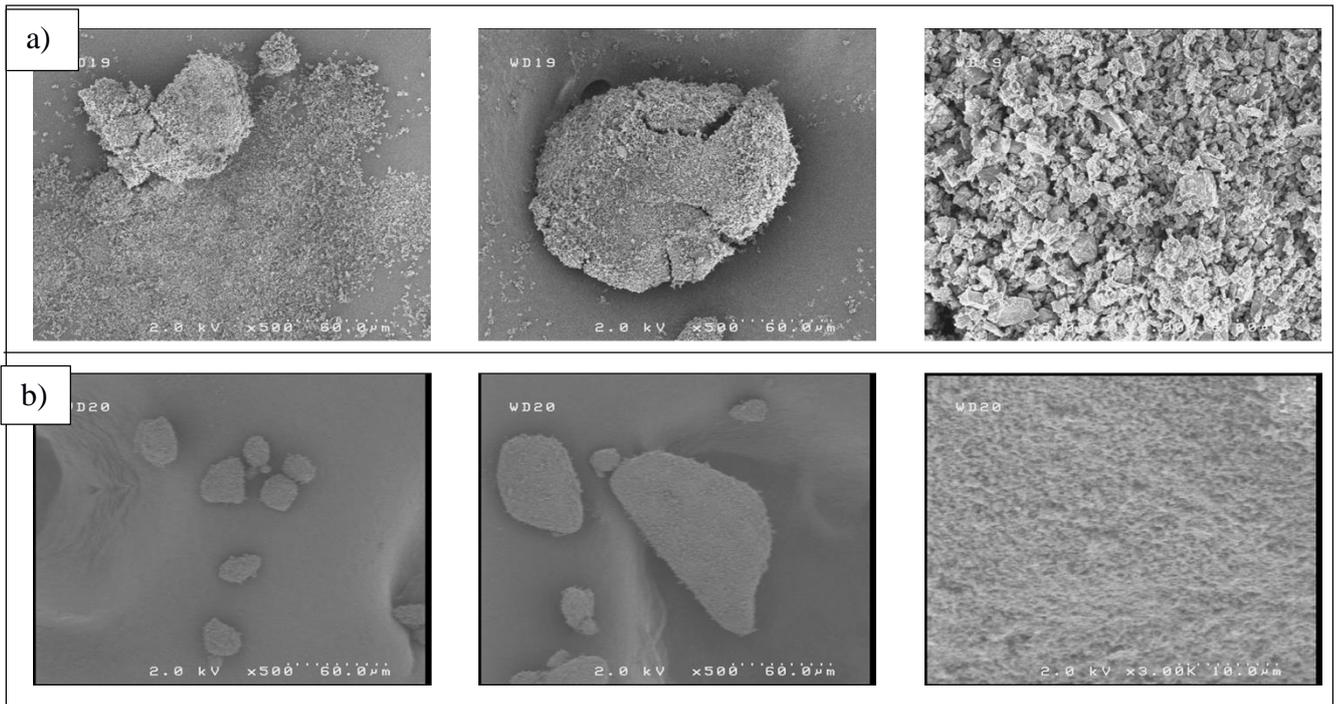


Figure 66. Clichés MEB des poudres de SiC. a) SiC_M et b) $SiC_{Catalyst}$

Des analyses MET effectuées sur les deux échantillons permettent d'affiner ces observations. Les clichés de la figure 67 ont été obtenus en déposant les poudres, dispersées dans une solution d'éthanol, sur une grille.

Malgré la dispersion des amas dans la solution, nous voyons qu'il subsiste des agrégats, de forme complexe, au sein desquels des particules primaires sont liées les unes aux autres. Ici, il est difficile d'affirmer si ces dernières sont liées par des interactions physiques très élevées ou s'il s'agit plutôt d'une liaison établie par frittage des particules durant l'étape de fabrication des lots. Néanmoins, l'agencement des particules ne semble pas développer de structure tridimensionnelle. Rappelons que ce type de structure avait été mis en avant par Yao et coll [48] pour expliquer la formation d'agglomérats complexes et ultra-poreux (Multi-Stage Agglomerates -MSA). Ce résultat n'est donc pas étonnant compte-tenu de l'absence de ce type de structure pour les deux lots de poudres étudiés.

En ce qui concerne la poudre $SiC_{Catalyst}$, la taille des agrégats est de quelques centaines de nanomètres environ. Les particules primaires ont des tailles relativement uniformes et inférieures à 50 nm. Leur forme est plutôt sphérique, ce qui est cohérent avec la façon dont elles sont fabriquées : par séchage d'un jet pulvérisé, suivi d'un traitement thermique. Enfin,

l'analyse en diffraction des électrons confirme que le substrat étudié correspond à du SiC β , c'est-à-dire cristallisé dans une structure cubique.

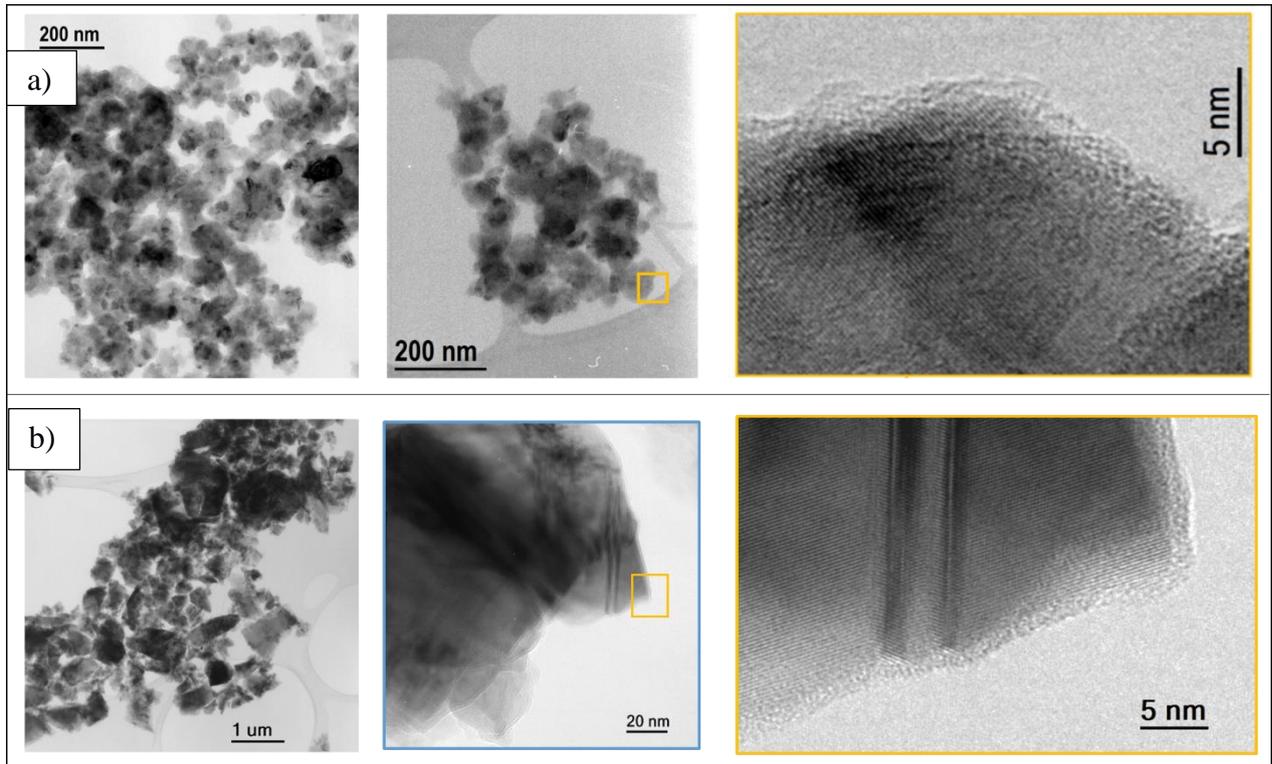


Figure 67. Clichés MET des poudres de SiC. a) $SiC_{Catalyst}$ et b) SiC_M . Des zones agrandies sont associées à un code couleur.

Pour le lot SiC_M , les agrégats présentent globalement des tailles plus importantes que ceux de la poudre $SiC_{Catalyst}$: entre 200 et 2000 nm. Par contre, ces derniers sont constitués de particules de taille hétérogène. Les clichés semblent en effet montrer l'existence de deux populations de particules : une première qui est composée de fines particules possédant des tailles inférieures à 200 nm et une autre, dont la taille est de l'ordre du micron. Les fines particules ont tendance à entourer les grosses particules, ainsi que nous l'avons observé sur les clichés MEB. L'analyse en diffraction des électrons met en évidence, sur ce lot, la présence des phases cristallines β (cubique) et α (hexagonale/rhomboédrique). La phase α est cependant très minoritaire devant la structure β .

Pour ces deux lots étudiés, les particules primaires sont denses et ne révèlent pas de porosité interne, ouverte ou fermée. Par ailleurs, à plus fort grandissement, nous observons systématiquement, en extrême surface des grains, une couche amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur. Celle-ci a été caractérisée par la société SICAT, dans le cas de la poudre $SiC_{Catalyst}$,

et contient en fait de la silice (SiO₂) et de l'oxycarbure de silicium (Si-O-C) générés au cours de la fabrication des poudres.

I.1.2 Propriétés physiques des poudres

Les poudres sorties de leur conditionnement ont été étudiées au laboratoire avec les méthodes suivantes : pycnométrie à l'hélium, détermination de masse volumique en vrac (avant et après tassement), granulométrie laser et ATG sous azote pour la détermination de l'humidité. L'ensemble des propriétés des poudres est récapitulé dans le tableau 19. Les histogrammes de distribution granulométrique sont disponibles en annexe 1a).

	SiC_{Catalyst}	SiC_M
Granulométrie	D ₅₀ = 0,2 μm	2 populations : < 0,1 et 0,5 μm
S _{BET} (m ² /g)	29	11,5
Masse volumique vraie (g/cm ³) – SiC β	3,21	3,21
Masse volumique à l'Hélium (g/cm ³)	3,22	3,38
Masse volumique vrac non tassée (g/cm ³)	0,58	0,46
Masse volumique vrac tassée (g/cm ³)	0,73	0,69
Degrés de vide global (%)	82	86
HR	1,26	1,5
Humidité (%)	< 1	<1
Classification de Geldart	C	C

Tableau 19. Récapitulatif des propriétés des poudres

Pour les deux lots, les analyses en granulométrie montrent l'absence de populations au-delà de 5 μm. Cela indique que les amas de particules ont tendance à se désagglomérer facilement en voie liquide. En dessous de 5 μm, une répartition des tailles de particules est bien observée pour chacune des poudres. Pour la poudre **SiC_{Catalyst}**, la distribution granulométrique est monomodale et le diamètre moyen des particules est estimé à 0,2 μm. Ce diamètre moyen est différent de celui mesuré en microscopie électronique en transmission sur les particules primaires, et correspond plutôt à la taille des agrégats. Il est donc probable que ces « paquets de particules » ne se soient pas désagrégés pendant la mesure en granulométrie laser. Dans le

cas de la poudre SiC_M , nous observons une distribution bimodale, c'est-à-dire avec deux populations de particules présentant des diamètres moyens distincts. Ces analyses sont en accord avec les observations faites en microscopie électronique sur les particules primaires.

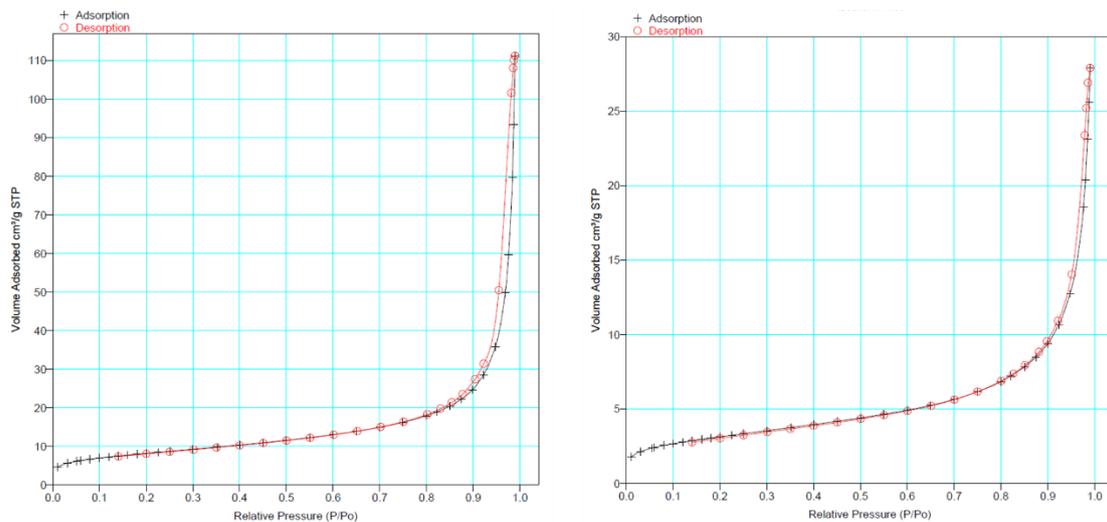


Figure 68. Isothermes d'adsorption d'azote sur les poudres : a) $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$, et b) SiC_M .

Les isothermes de sorption (Figure 68) effectués sur ces deux lots correspondent au type III. Rappelons que ce type d'isotherme est caractéristique des substrats non poreux ou macroporeux, ce qui est cohérent avec les observations réalisées en microscopie électronique. A partir des courbes, la surface spécifique pour chacune des poudres a pu être déterminée en appliquant la méthode BET. Il apparaît que la surface spécifique de la poudre $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$ est plus élevée que celle développée par le poudre SiC_M . Ce résultat se justifie par l'écart observé au niveau de la taille des particules primaires. Bien que ces valeurs de surfaces spécifiques n'atteignent pas celle de l'alumine poreuse, elles restent très élevées par rapport à l'alumine non poreuse (en moyenne 1000 fois plus élevées). Par contre, les particules ne sont pas sujettes à de la condensation capillaire (absence de méso voire de microporosité), d'où un faible taux d'humidité (cf. Tableau 19). Les résultats par ATG sous azote sont donnés en annexe 1b pour les deux poudres.

En s'appuyant sur le diamètre volumique équivalent et la masse volumique granulaire des deux lots (déterminée ici à l'hélium, en raison de l'absence de porosité interne), nous en déduisons que ces particules relèvent de catégorie C de la classification de Geldart [16]. Ces substrats sont donc *a priori* difficilement fluidisables en présentant typiquement du pistonage, des passages préférentiels du gaz ou encore de l'éluvation. Toutefois, les indices de Hausner semblent indiquer que les propriétés d'écoulement des poudres sont relativement correctes voire très satisfaisantes dans le cas de la poudre de $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$. La structuration de celle-ci en agglomérats

relativement denses et stables, se comportant comme de véritables « entités poreuses », peut expliquer un tel résultat. En effet, la capacité d'écoulement des poudres est ici favorisée par le poids de l'agglomérat qui devient prédominant devant les forces de cohésion, en particulier celles de van der Waals. Dans le cas des poudres SiC_M, la présence d'agglomérats à priori fragiles et instables lors de leur manipulation, ne permet pas aux poudres de bénéficier d'un tel niveau de coulabilité. Néanmoins, la présence d'une population de particules fines, accolées aux plus grosses, semble jouer en faveur d'une diminution des forces de cohésion (par espacement des grains Z'), d'où un indice de Hausner inférieur à 2 (HR=1,5).

I.2 Étude de la fluidisation des poudres

De la même manière que dans l'étude menée sur les poudres d'alumine, l'objectif ici est d'évaluer l'aptitude à la fluidisation des particules submicroniques de SiC à température ambiante et élevée. Nous avons donc réalisé des essais en fluidisation, avec et sans l'utilisation de la vibration du tube, en vue d'obtenir un régime de fluidisation d'agglomérats parfaitement contrôlé et propice à une opération CVD.

Durant ces travaux, plusieurs hauteurs initiales de lit ont été testées. Les tendances observées étant fortement similaires d'une hauteur à une autre, nous avons choisi de présenter ici, pour chacun des substrats, les résultats obtenus pour une seule hauteur initiale (ou masse initiale). Les essais avec les particules SiC_M et SiC_{Catalyst} ont été menés avec des hauteurs de lit (H₀) respectives de 23 cm et 19 cm correspondant ainsi à une masse initiale de 250 g. Ces charges ont été préalablement tamisées (diamètre de la maille = 500 μm) afin d'éliminer les gros agglomérats de taille supérieure à 1 mm. En effet, selon Nam et coll [50], ces agglomérats sont susceptibles de perturber la fluidisation des poudres en se localisant au niveau du diffuseur. Cette étape a concerné surtout la poudre SiC_M qui présente des agglomérats millimétriques.

I.2.1 Résultats en fluidisation gazeuse à température ambiante et élevée.

Les tracés des diagrammes de perte de charge et d'expansion ont été réalisés avec le tube en quartz, successivement sur des poudres (i) brutes, c'est-à-dire sorties de leur conditionnement après tamisage puis (ii) traitées thermiquement à plusieurs reprises à l'aide du réacteur. Le chauffage des poudres est réalisé en fixant la température de consigne à 1000 °C et en présence de l'isolant. Le premier traitement (1^{er} THT) est surtout destiné à sécher les poudres afin de limiter les forces de cohésion par capillarité. Les suivants ont permis, quant à eux, d'évaluer l'aptitude des poudres à fluidiser à haute température. La fluidisation des poudres à température

ambiante a également été réévaluée après chaque traitement thermique en l'absence de l'isolant. Lorsque cela est nécessaire, le diffuseur et la colonne sont nettoyés à la suite des essais afin d'éviter l'accumulation des particules fines.

Pour chaque expérience, la vitesse minimale de fluidisation ainsi que la perte de masse occasionnée par l'élutriation et par les opérations de chargement et de déchargement des poudres ont été déterminées. Lors du chauffage des poudres, une caractérisation thermique du lit est effectuée pour deux débits d'azote (gradient et température moyenne du lit). Enfin, les propriétés des particules, notamment la masse volumique en vrac (tassée et non tassée) ainsi que l'indice de Hausner ont également été réévaluées à l'issue des traitements thermiques. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau 20.

Poudres	Conditions	Propriétés hydrodynamiques			Mesures thermiques lors du chauffage				$\rho_{\text{vrac}}^{\text{non tassée}}$	$\rho_{\text{vrac}}^{\text{tassée}}$	HR
		U_{mf} (cm/s)	U_{mf} théorique-Ergün (cm/s)	Perte de masse (%)	$Q_{\text{N}_2} = 600$ sccm		$Q_{\text{N}_2} = 1000$ sccm				
					Gradient thermique (°C)	Température moyenne du lit (°C)	Gradient thermique (°C)	Température moyenne du lit (°C)			
SiC _M	Poudres initiales	-	0,0018	4					0,46	0,69	1,5
	1 ^{er} THT (Séchage)	2,5		1,5	40	931	31	952	0,59	0,8	1,35
	2 ^{ème} THT	3,7		<1	7	952	3	956	0,61	0,74	1,21
	3 ^{ème} THT	4,62		<1	4	954	3	960	0,62	0,75	1,2
	4 ^{ème} THT	4,61		0	3	958	2	962	0,64	0,75	1,17
	5 ^{ème} THT	4,65		0	-	-	-	-	0,77	0,88	1,14
SiC _{Catalyst}	Poudres initiales	0,65	0,00014	1					0,58	0,73	1,26
	1 ^{er} THT	0,63		<1	7	965	3	967	0,6	0,75	1,25
	2 ^{ème} THT	0,63		<1	5	965	3	970	0,64	0,75	1,17

Tableau 20. Tableau récapitulatif des résultats issus des essais en fluidisation à température ambiante et élevée.

Les figures 69 et 70 sont des diagrammes de perte de charge et d'expansion relatifs aux différents essais. Rappelons que les données de ces diagrammes sont obtenues à vitesse de gaz décroissante en partant de 7 cm/s.

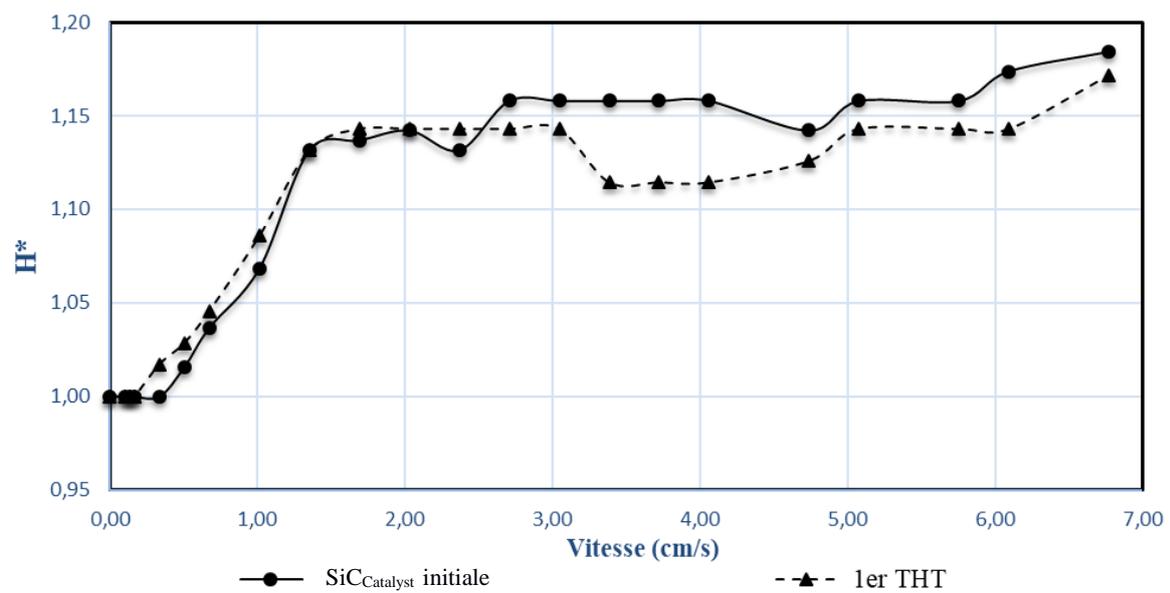
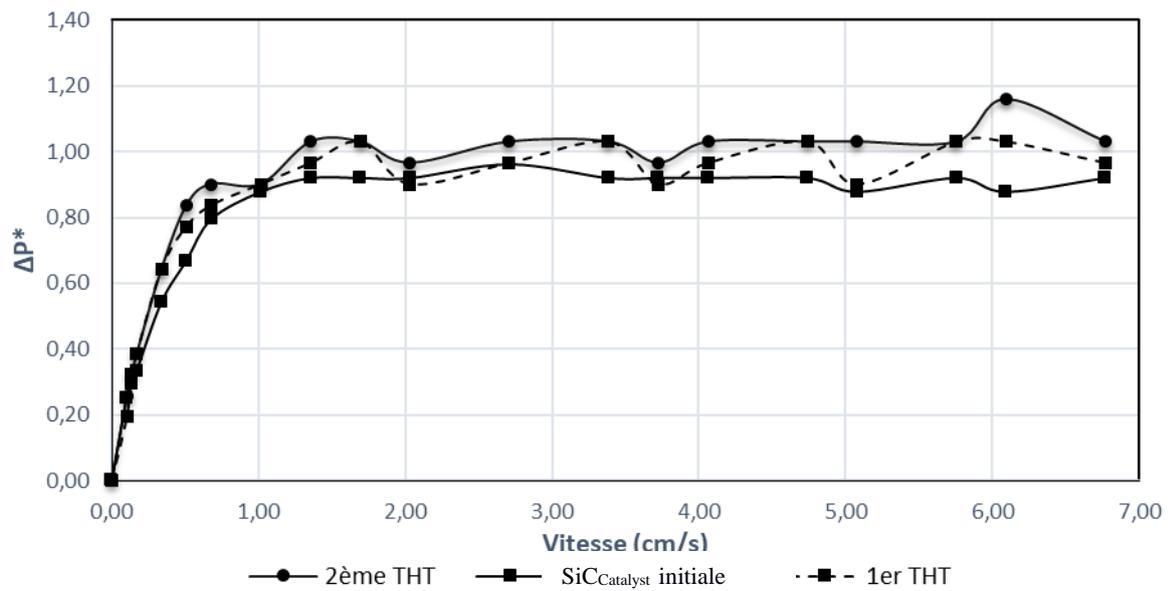


Figure 69. Diagrammes de perte de charge (haut) et d'expansion (bas) normalisées sur les poudres SiC_{Catalyst} à l'issue des traitements thermiques.

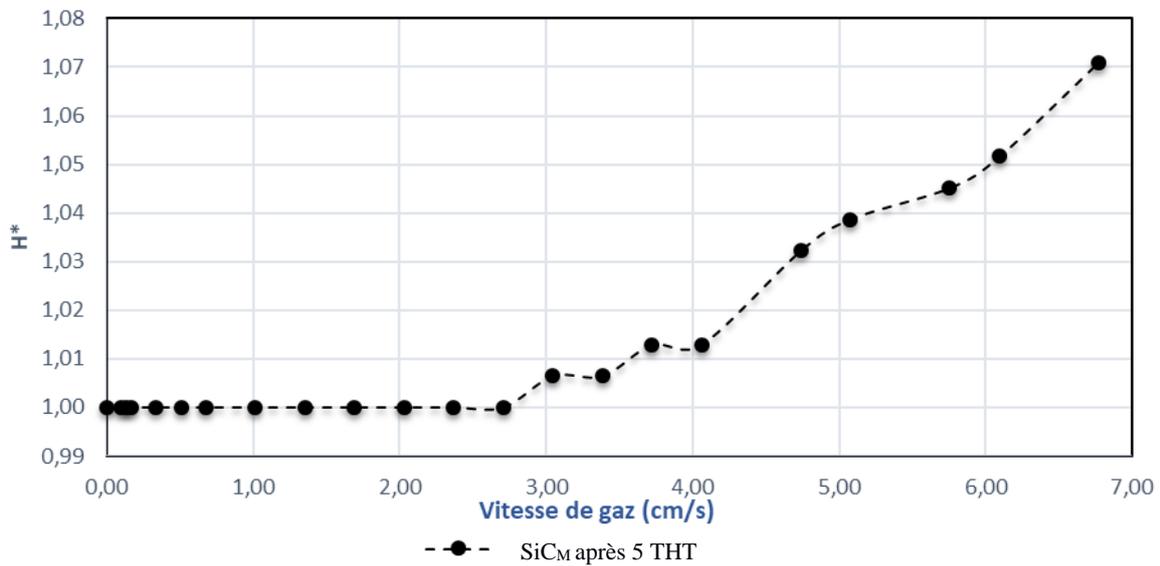
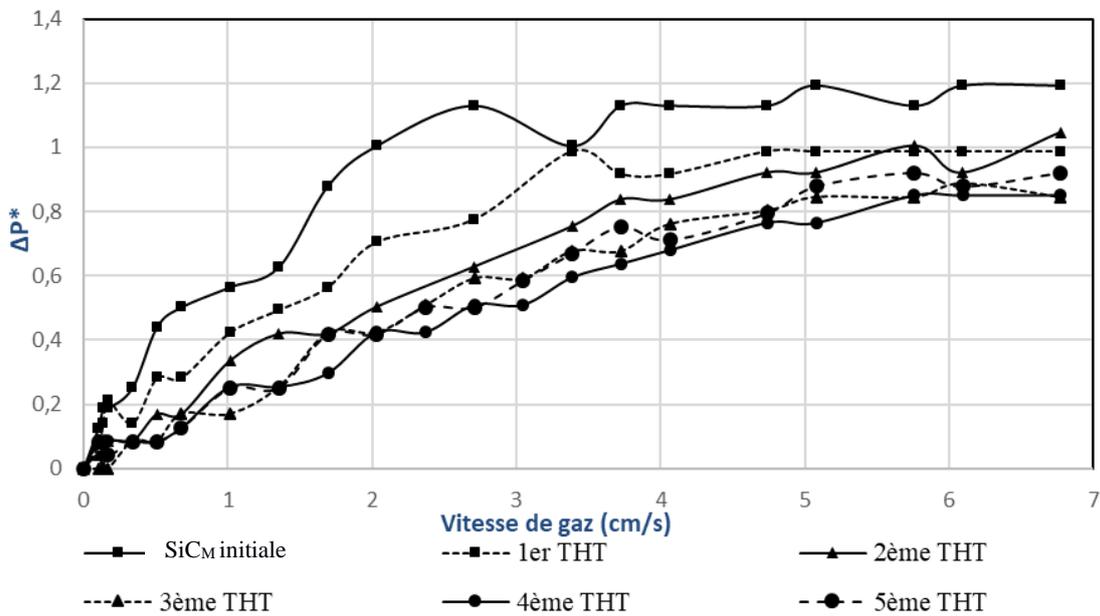


Figure 70. Diagrammes de perte de charge (haut) et d'expansion (bas) normalisées sur les poudres SiC_M à l'issue des traitements thermiques.

I.2.2 Discussion des résultats

En analysant les courbes issues des deux premiers essais, c'est-à-dire avant et après séchage, nous constatons que malgré leur appartenance au même groupe de Geldart (groupe C), les deux poudres de SiC ne présentent pas la même aptitude à la fluidisation.

Dans le cas de la poudre SiC_{Catalyst}, l'allure des diagrammes de perte de charge indique très clairement la présence d'un palier de fluidisation, y compris lorsque les poudres ne sont pas traitées thermiquement. Pour les faibles vitesses de gaz, il existe aussi un domaine linéaire correspondant à un lit fixe. La valeur de U_{mf} , déterminée expérimentalement à l'aide de la méthode des tangentes, est du même ordre de grandeur que celle évaluée sur les poudres d'alumine non poreuses. Par contre, elle est très largement supérieure à celle estimée théoriquement à partir de la relation d'Ergün et de la taille des particules individuelles. Il est donc fort probable que la fluidisation des poudres soit sous forme d'agglomérats et non sous forme de particules individuelles ou d'agrégats. Ceci est d'autant plus vrai que visuellement le comportement des poudres est très éloigné de celui décrit pour les poudres fines issues de la catégorie C de la classification de Geldart. En effet, on n'observe pas la formation de pistons ni de passages préférentiels de gaz mais à l'inverse des bulles qui contribuent fortement au brassage des poudres. L'expansion du lit en fonction de la vitesse du gaz a pu être mesurée pour les deux expériences menées. Les diagrammes de la figure 69 montrent que celle-ci est globalement faible (< 20 % par rapport à la hauteur au minimum de fluidisation). Compte tenu de ces faibles valeurs, il est difficile de juger de l'influence du séchage des poudres sur l'expansion du lit. En tout cas, on note que l'expansion du lit est nettement différente de celles obtenues sur les poudres d'alumine, en particulier sur l'alumine poreuse, dont la hauteur pouvait atteindre jusqu'à 50 % après séchage.

Finalement, la mise en fluidisation de la poudre SiC_{Catalyst} est cohérente avec leur bonne coulabilité, du fait de la présence d'agglomérats rigides. Durant le chauffage des poudres, le gradient thermique est relativement faible pour les deux vitesses de gaz testées. Cela confirme que l'agitation des agglomérats est vigoureuse.

Dans le cas de la poudre SiC_M, qui possède une coulabilité moins bonne au départ, les résultats en fluidisation sont plus contrastés pour les deux premiers essais. Avant séchage, nous voyons apparaître un palier de fluidisation à une vitesse de gaz bien plus élevée que celle de la poudre SiC_{Catalyst} (avant et après séchage). Par contre, celui-ci dépasse le poids apparent du lit ($\Delta P^* >$

1). Ce résultat peut être corrélé avec l'état du moyen expérimental après l'expérience, en particulier le diffuseur, tel qu'illustré dans le cliché de la figure 71a). Au cours de l'expérience, la poudre SiC_M a tendance à colmater partiellement les trous du diffuseur et par conséquent à générer des surpressions au niveau de la perte de charge. Cet effet est facilement mis en évidence lorsque l'on compare les valeurs de perte de charge du diffuseur seul après l'expérience aux valeurs initiales, c'est-à-dire lorsque celui-ci est propre (Figure 71b).

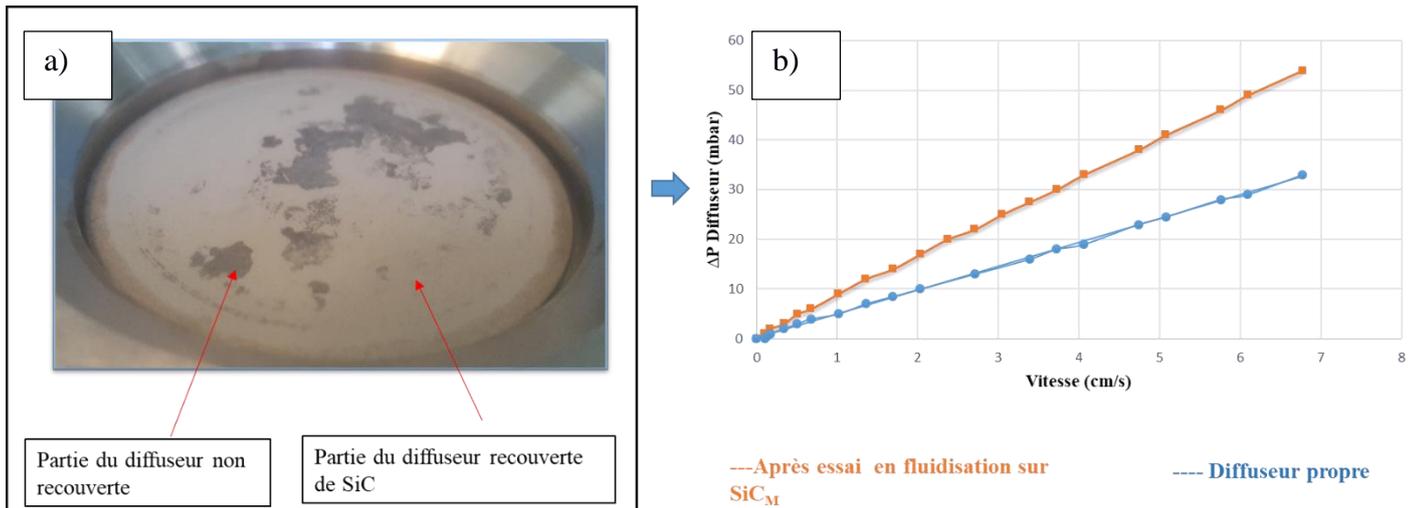


Figure 71. Mise en évidence du colmatage du diffuseur après l'essai en fluidisation gazeuse sur les poudres SiC_M présentant des agglomérats fragiles à l'état initial. a) cliché du diffuseur, b) perte de charge du diffuseur en fonction de la vitesse de gaz avant et après l'essai. Les droites sont des interpolations linéaires.

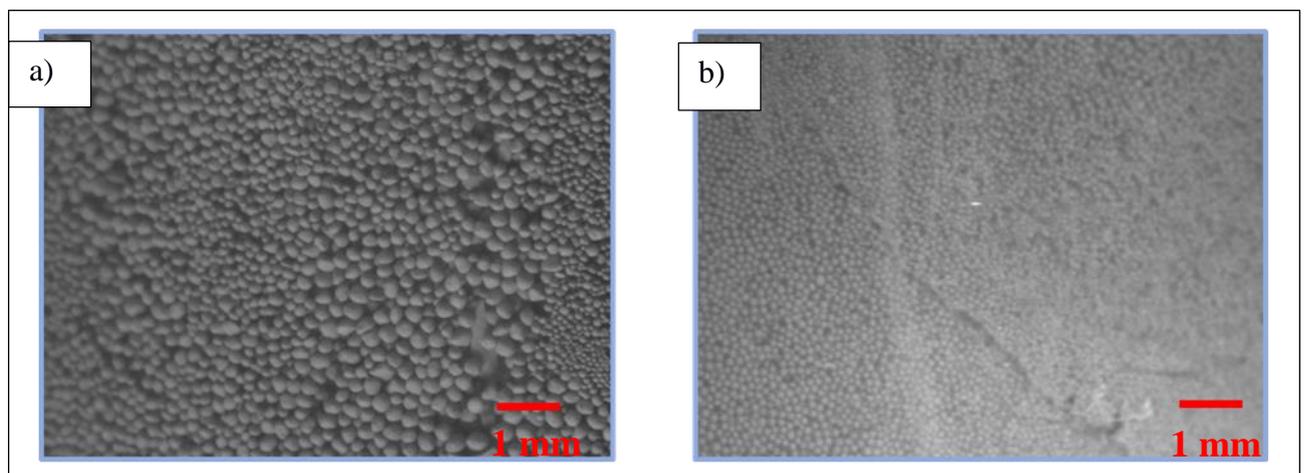
La présence d'amas particuliers initialement fragiles est probablement la cause principale de ce phénomène. La rupture des agglomérats, lors du chargement des poudres à l'intérieur du tube et lorsque ces derniers sont mis en mouvement par le gaz, contribue à l'accumulation des particules fines cohésives sur le diffuseur et sur les parois du tube. La mesure de l'expansion du lit est par conséquent difficilement réalisable. Par ailleurs, on comprend que la fragilité des agglomérats engendre d'une part une perte de masse non négligeable, à hauteur de 4 % massique, et d'autre part une altération des transferts thermiques à cause du mauvais brassage des poudres. Toutes ces difficultés sont inexistantes pour la poudre $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$ qui présente des agglomérats rigides et stables. Lorsque la poudre SiC_M est séchée, on note toutefois une diminution du phénomène de bouchage du diffuseur, qui se traduit au niveau du diagramme de perte de charge par un palier de fluidisation correspondant à peu près au poids du lit par unité de surface. Cet effet est reflété d'une part par l'amélioration de la coulabilité des poudres (cf. valeurs de HR dans le Tableau 20) et d'autre part par la diminution du gradient thermique.

Les traitements thermiques suivants confirment cette tendance sur les deux poudres. Une baisse significative de l'indice de Hausner est globalement constatée sur les poudres à l'issue du 2^{ème}

THT. L'amélioration de l'écoulement des poudres SiC_M , au fur et à mesure des traitements thermiques, induit d'une part une évolution constante et reproductible de la perte de charge du gaz à la traversée du lit et d'autre part une amélioration des transferts thermiques dans le lit au cours du chauffage. Globalement à partir du 3^{ème} THT, c'est-à-dire lorsque HR est inférieur ou égal à 1,2, il n'y a plus d'accumulation des poudres dans le diffuseur, et l'on note une baisse de la perte de charge du gaz dans la zone linéaire. A l'issue du 5^{ème} THT, l'expansion du lit en fonction de la vitesse de gaz a été évaluée (cf. Figure 70). Celle-ci est globalement très faible malgré la présence de bulles dans la gamme de vitesse de gaz balayée ($< 10\%$ par rapport à la hauteur au minimum de fluidisation). Dans le cas de la poudre $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$, bien que l'indice de Hausner ait diminué, le deuxième traitement thermique n'a pas eu d'effet significatif sur l'évolution de la perte de charge. Remarquons d'ailleurs que la valeur de U_{mf} déterminée pour la poudre SiC_M est toujours supérieure à celle de la poudre $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$. Comme nous le verrons plus loin, cet écart peut s'expliquer par les caractéristiques physiques des lits d'agglomérats qui diffèrent d'une poudre à l'autre.

I.2.3 Propriétés des agglomérats de SiC

Le changement de comportement observé sur les poudres, en particulier sur la poudre SiC_M , doit reposer sur une modification de l'état de consolidation des agglomérats. Des images obtenues à l'aide d'une caméra, placée en face du tube, illustrent parfaitement ce phénomène à travers l'aspect des agglomérats (Figure 72). En effet, à partir du 3^{ème} THT, ces derniers prennent l'aspect de granules parfaitement individualisés et de forme sphérique. Les agglomérats sont devenus suffisamment rigides pour ne plus se briser dans le lit fluidisé, ce qui engendre des pertes de masse négligeables. Ces observations sont confirmées par des analyses faites par MEB sur cette poudre (Figure 73). Les images montrent dorénavant des structures relativement denses et rigides, de façon similaire à celles présentes dans la poudre $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$ à l'état initial.



158
Figure 72. Images obtenues sur les poudres SiC_M à l'aide d'une caméra placée sur la partie basse (a) et haute (b) du lit.

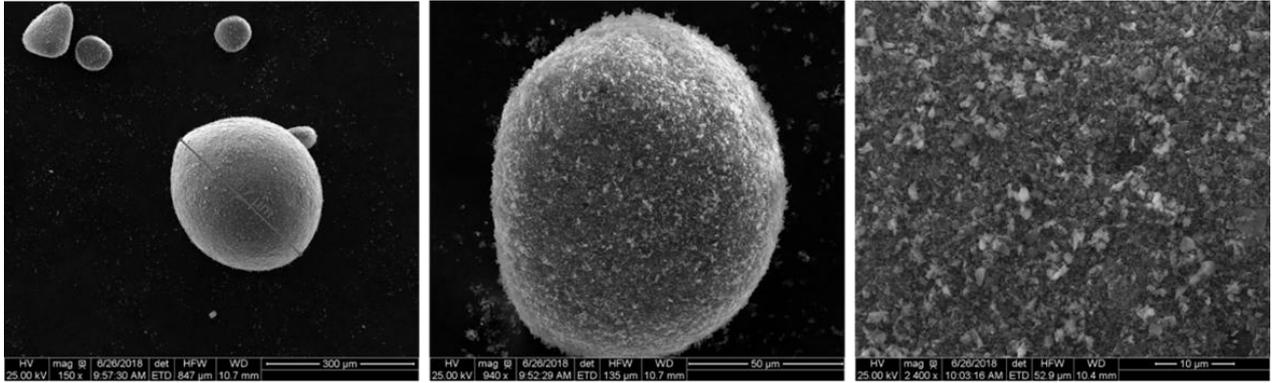


Figure 73 : clichés MEB des agglomérats de SiC_M consolidés à l'issue du 3^{ème} traitement thermique ($HR = 1,2$).

Par ailleurs, on note aussi une différence au niveau de la taille des agglomérats. Sur les images données par la caméra, nous voyons que les plus gros sont localisés préférentiellement sur la partie basse du lit, tandis que les plus petits sont situés sur la partie haute. La vitesse de gaz permettant l'agitation des gros agglomérats et la circulation des plus petits vers le bas est évaluée à 7 cm/s, soit à peu près $2 U_{mf}$

Le phénomène de consolidation des agglomérats sous forme de granules, constaté lors de ces expériences, demeure encore mal compris à ce stade de l'étude. Il est probable que les contraintes mécaniques subies par les agglomérats au sein du lit (à travers les collisions entre agglomérats primaires et avec les parois) contribuent à une augmentation du nombre de points de contact entre les particules primaires et par conséquent à une élévation de la robustesse de l'agglomérat.

En général, les procédés visant à granuler des poudres fines en lit fluidisé s'effectuent avec l'ajout d'un liquide promoteur des forces de cohésion par capillarité. Or, dans notre situation, aucun élément liquide n'est ajouté. Toutefois, l'élévation de la température pourrait jouer en faveur d'une augmentation des forces de cohésion inter-particulaires. Ceci peut provenir d'une légère altération chimique de la surface des grains, qui est partiellement oxydée, avec pour résultat l'augmentation des forces de van der Waals, puis peut-être un très léger frittage lié à cette couche oxydée amorphe.

Nous devons encore vérifier l'influence de ce paramètre en réitérant ces expériences à température ambiante, c'est-à-dire, en laissant l'agitation dans le lit fluidisé pendant un temps suffisamment long afin de réévaluer, in fine, les propriétés d'écoulement des poudres.

Suite aux travaux menés en fluidisation gazeuse, nous avons réalisé une étude visant à caractériser plus finement les lits d'agglomérats. L'étude concerne les poudres qui feront par la suite l'objet d'une campagne de dépôt en CVD, à savoir la poudre $\text{SiC}_{\text{catalyst}}$ à l'état initial et la poudre SiC_M consolidée à l'issue du 5^{ème} THT.

Les résultats issus de la granulométrie par tamisage (Figure 74) et les distributions des rayons des pores déterminées par pénétration de mercure (Figure 75a) et par sorption de gaz (Figure 75b) sont donnés pour ces deux lots de poudres. Le tableau 21 fournit les caractéristiques physiques de ces milieux poreux.

Sur la figure 74, nous voyons que la distribution granulométrique est différente d'une poudre à l'autre. Dans le cas de la poudre $\text{SiC}_{\text{catalyst}}$, elle est globalement assez étendue et présente une population d'agglomérats majoritairement comprise entre 100 et 200 μm . On note également la présence en quantité importante ($\sim 30\%$ massique) d'une population d'agglomérats inférieure à 100 μm . La répartition granulométrique des agglomérats de SiC_M est par contre faiblement étendue dans la gamme de tailles investiguée, et la majorité d'entre eux ont des tailles situées entre 200 et 400 μm . A l'inverse des poudres $\text{SiC}_{\text{catalyst}}$, il existe très peu d'agglomérats dont la taille est inférieure à 100 μm . Bien que l'ouverture de maille des tamis soit éloignée, nous pouvons donner un ordre de grandeur de la taille moyenne des agglomérats présents dans les deux poudres. Celle-ci est évaluée à $\sim 300\ \mu\text{m}$ et à $\sim 150\ \mu\text{m}$ respectivement pour les poudres SiC_M et $\text{SiC}_{\text{catalyst}}$.

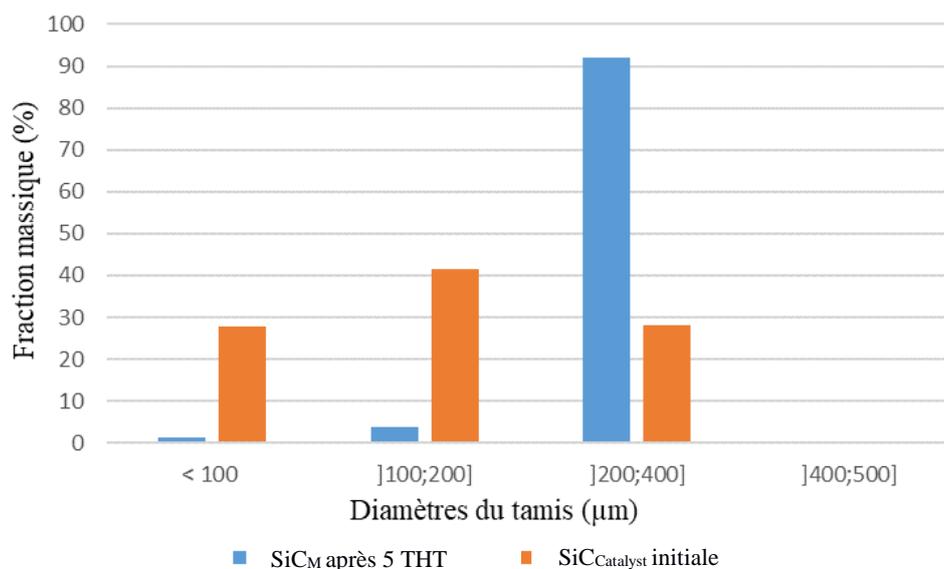


Figure 74. Distribution granulométrique par tamisage des lits d'agglomérats de SiC .

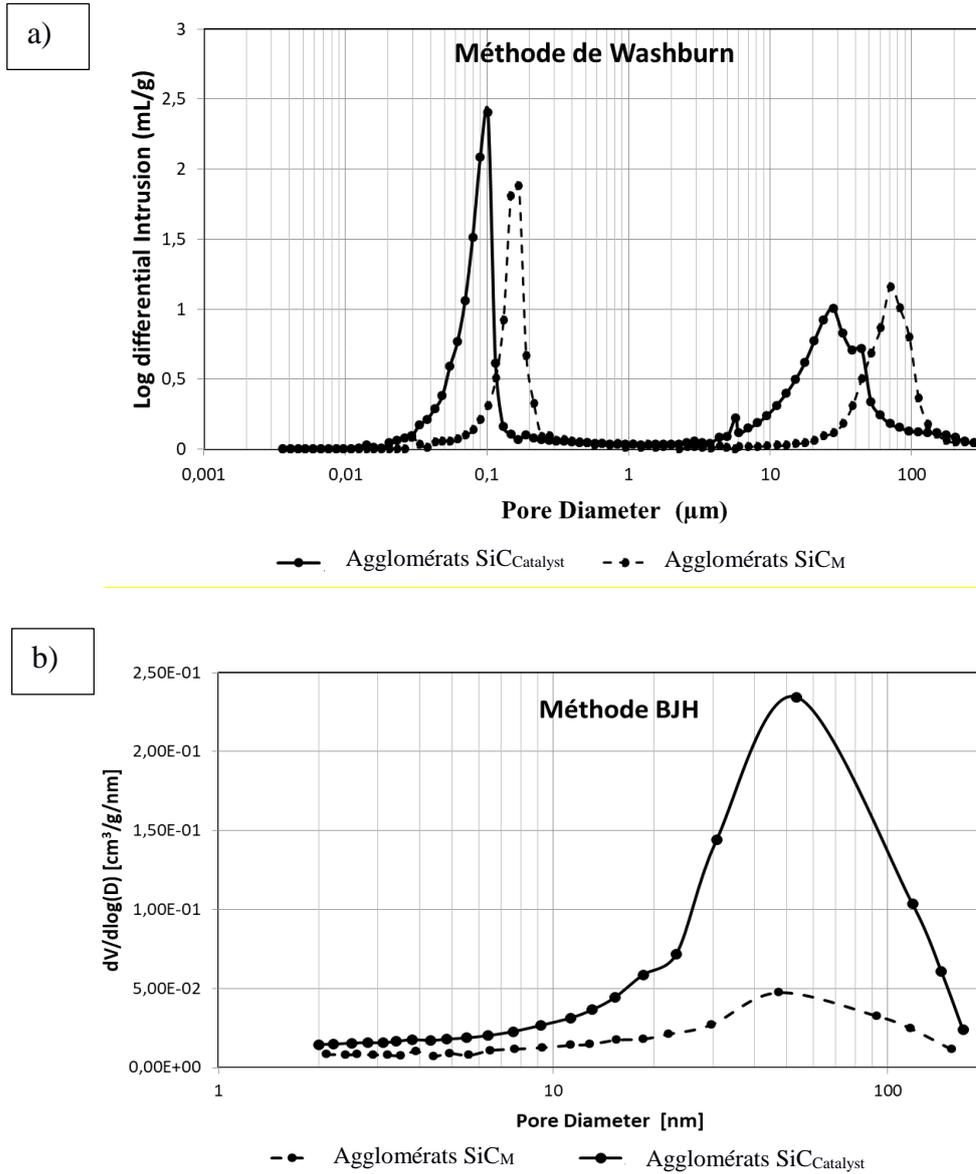


Figure 75. Comparaison des spectres de pores obtenus sur les poudres de SiC par intrusion de mercure (a) et par adsorption d'azote (b).

	$V_{sp/Hg}^{inter}$ (cm^3/g)	$V_{sp/Hg}^{intra}$ (cm^3/g)	Degré de vide inter (%)	Degré de vide intra (%)	Masse volumique agglomérat (g/cm^3)	Diamètre moyen agglomérat (μm) – Ergün	Diamètre moyen agglomérat (μm) – Wen et Yu
SiC _M	0,477	0,425	37	35	1,22	360	330
SiC _{Catalyst}	0,678	0,622	41	31	1,04	125	140

Tableau 21. Récapitulatif des propriétés des agglomérats poreux de SiC. Le diamètre moyen des agglomérats est estimé à partir des relations d'Ergün [21] et de Wen et Yu [25].

Les résultats de la pénétration au mercure mettent en évidence, pour les deux lots, la présence de deux pics correspondant à deux familles de macropores : intra et inter-agglomérat. Les agglomérats étant suffisamment rigides pour ne pas se désintégrer au contact du mercure, aucun artefact de mesure n'est observé sur les graphes.

La masse volumique de l'agglomérat est déterminée à partir des volumes poreux. Elle apparaît plus importante dans le cas des agglomérats de SiC_M. Par contre, nous voyons que le rayon moyen de pore intra-agglomérat est plus faible pour SiC_{Catalyst}. Ce résultat est probablement lié à la présence d'une population d'agrégats poreux constitués de grains nanométriques. Par ailleurs, les analyses par adsorption d'azote ne mettent pas en évidence la présence de mésopores au sein des agglomérats.

Pour ces deux lots, le nombre de Reynolds particulière calculé à partir du diamètre moyen déterminé par tamisage et de la vitesse minimale de fluidisation apparente prend des valeurs inférieures à 1. La relation d'Ergün peut se simplifier en prenant uniquement en compte la composante visqueuse. Ainsi, en assimilant la porosité inter-agglomérat au minimum de fluidisation à la porosité initiale dans l'équation d'Ergün, l'écart observé au niveau de la valeur d' U_{mf} des deux poudres peut se justifier à partir de la différence de taille et de masse volumique de l'agglomérat. Une estimation de la taille moyenne des agglomérats pour chacune des poudres est obtenue en injectant la vitesse minimale apparente de fluidisation dans les équations d'Ergün et de Wen et Yu (cf. Tableau 21). Les résultats étant très proches d'une corrélation à l'autre, nous voyons que la valeur du diamètre moyen des agglomérats calculé pour les deux lots est cohérente avec celle estimée par tamisage, ce qui confirme que la taille moyenne des agglomérats est plus faible dans le cas de la poudre SiC_{Catalyst}.

En s'appuyant sur le diamètre moyen et la masse volumique de l'agglomérat, nous pouvons déduire, pour les deux lots, leurs classes d'appartenance selon la classification de Geldart. Les agglomérats de SiC_{Catalyst} relèvent de la catégorie A, tandis que la poudres de SiC_M se situe dans le groupe B. Si le comportement attendu pour cette poudre est relativement cohérent avec nos observations (faible expansion et régime de bullage), ceci n'est pas le cas des poudres SiC_{Catalyst} qui ne présentent pas de régime homogène accompagné d'une forte expansion du lit. L'absence de ce régime peut probablement s'expliquer par la présence d'une ségrégation importante au niveau de la taille des agglomérats. En se basant sur la classification de Yao et coll [48], il est par contre possible d'associer, en fonction des caractéristiques des lits, un régime de fluidisation d'agglomérats. Les observations récapitulées dans le tableau 22 montre très clairement que le régime de fluidisation des deux poudres est caractéristique du régime ABF.

En raison de la densité élevée des agglomérats SSA (Single-Stage Agglomerate) par rapport aux agglomérats MSA (Multi-Stage Agglomerates ; structure décrite comme ultra poreuse dans le cas du régime APF), le régime ABF n'apparaît pas comme étant le plus optimal pour un traitement CVD. En effet, si les agglomérats demeurent stables en lit fluidisé, ce qui semble être à priori le cas, les conditions de dépôt choisies devront, au même titre que pour la poudre d'alumine poreuse, permettre l'infiltration des espèces chimiques à l'intérieur d'un milieu poreux (macropores) sans causer de bouchage rapide de la surface. L'utilisation de la vibration dans l'optique de minimiser la taille de des agglomérats et de diminuer la ségrégation des agglomérats pourrait s'avérer utile pour faciliter le processus d'infiltration.

Poudres	SiC_M	SiC_{Catalyst}	Poudres fluidisables en régime ABF selon Yao et coll [48]
Taille des particules primaire	Submicroniques/ Nanométrique	Submicroniques/ Nanométrique	Microniques/Submicroniques/ Nanométrique
Masse volumique agglomérat	1220 kg/m ³	1040 kg/m ³	Elevée (>100 kg/m ³)
Bullage	Présence de bulles	Présence de bulles	Présence de bulles
Expansion du lit	Faible ($H/H_{mf} < 1,1$)	Faible ($H/H_{mf} < 1,2$)	Faible ($H/H_{mf} < 2$)
Distribution de taille des agglomérats	Stratification mise en évidence à l'aide de la caméra	Stratification mise en évidence par tamisage des agglomérats	Hétérogène, stratification
Description des agglomérats	Simple (SSA) : denses, lourds	Simple (SSA) : denses, lourds	Simple (SSA) : denses, lourds

Tableau 22. Récapitulatif des caractéristiques des lits d'agglomérats fluidisés en régimes ABF.

I.2.4 Effet de la vibration sur la fluidisation des lits d'agglomérats

Compte tenu de la taille importante des agglomérats de SiC_M, cette poudre a fait l'objet d'une étude plus approfondie en vibration afin d'améliorer la qualité de la fluidisation. Nous avons donc testé différentes fréquences et amplitudes de vibration compatibles avec l'installation, en présence du tube en Inconel.

Tous les tracés des diagrammes de perte de charge effectués durant cette étude sous vibration sont placés en annexe 3a). Soulignons que pour toutes les fréquences et amplitudes testés, le

palier de fluidisation a été conservé proche de 1 et aucun phénomène de colmatage du diffuseur n'a été observé. La figure 76 ci-dessous montre l'évolution de U_{mf} en fonction de la fréquence et de l'amplitude de vibration.

Sur les courbes, nous pouvons voir une nette influence des paramètres de vibration sur la valeur de U_{mf} . En effet, sur le graphe 73a), nous voyons qu'à fréquence fixée, une augmentation de l'amplitude jusqu'à 60 % permet de diminuer significativement U_{mf} . Cet abaissement est d'autant plus marqué que la fréquence est élevée. Pour les plus grandes amplitudes, supérieures à 60 %, U_{mf} tend à remonter légèrement, voire à se stabiliser vers 2,5 cm/s. De même, à amplitude fixée, le graphe 73b) met en évidence une diminution de U_{mf} en fonction de l'augmentation de la fréquence. Pour des amplitudes supérieures à 30 %, l'effet de la fréquence au-delà de 30 Hz est moindre.

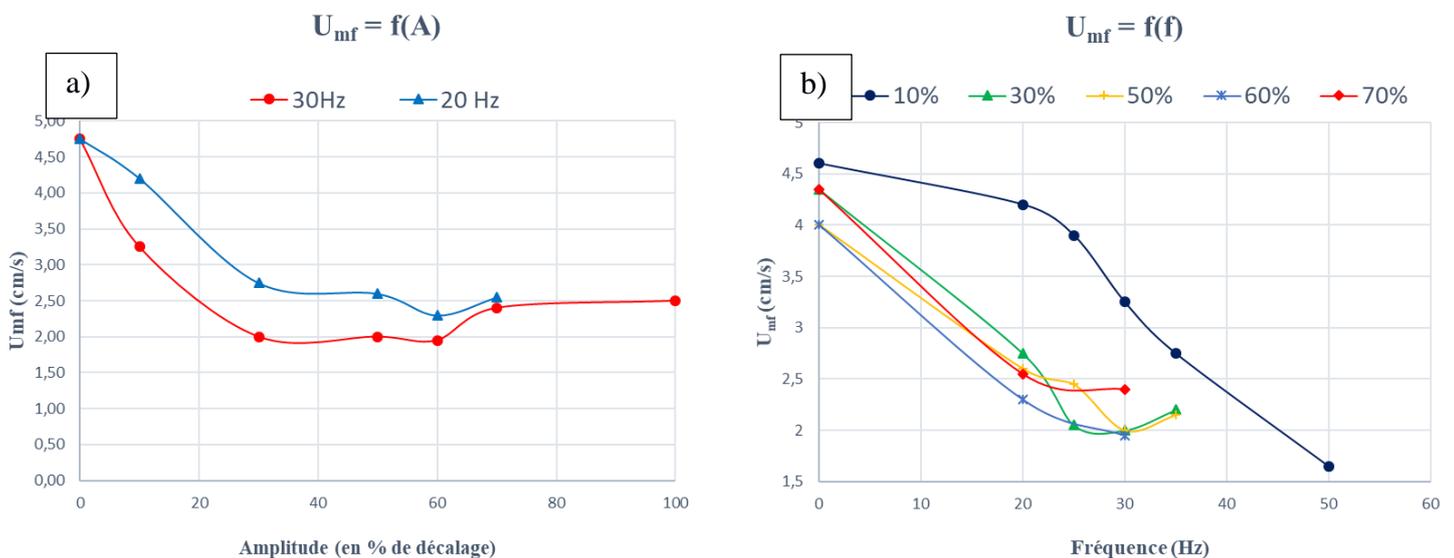


Figure 76. Evolution de U_{mf} en fonction de l'amplitude (%) à gauche et de b) la fréquence (Hz) à droite.

Il existe par conséquent une gamme optimale en vibration dans laquelle U_{mf} est minimale. Ces expériences permettent ainsi de dégager des couples amplitude/fréquence intéressants dans l'optique de traitements en CVD. Le couple ayant le plus retenu notre attention est le suivant : $A = 10\%$ et $f = 50\text{ Hz}$. En effet, à basse amplitude, il nous est possible d'utiliser le tube en quartz pour l'observation visuelle du lit fluidisé. Les tracés des diagrammes de perte de charge et d'expansion du lit relatifs à cet essai sous vibration pour la poudre SiC_M sont représentés ci-dessous en comparaison avec les diagrammes obtenus sans vibration (Figure 77).

Le diagramme de perte de charge met en évidence l'impact d'une vibration optimisée sur la baisse de U_{mf} . En effet, le palier de fluidisation est beaucoup plus étendu et débute à une valeur

d' U_{mf} environ trois fois plus petite que celle obtenue sans vibration. Des essais de reproductibilité établis dans les mêmes conditions sont repris en annexe 3a). Ils sont jugés satisfaisants avec en moyenne une estimation de la valeur de U_{mf} de $1,86 \pm 0,2$ cm/s.

Compte tenu de cette abaissement, l'expansion de la couche fluidisée, en présence de bulles, intervient pour des vitesses du gaz plus faibles. Dans la gamme de vitesse de gaz balayée, celle-ci peut atteindre jusqu'à 20 % de la hauteur au minimum de fluidisation. L'observation du lit à l'aide de la caméra, indique toujours la présence des gros agglomérats au niveau du bas du lit. La vitesse de gaz permettant la circulation des plus petits agglomérats vers le bas du lit est abaissée à 3,2 cm/s sous vibration. On note une diminution de la hauteur du lit au minimum de fluidisation à hauteur de 11 %.

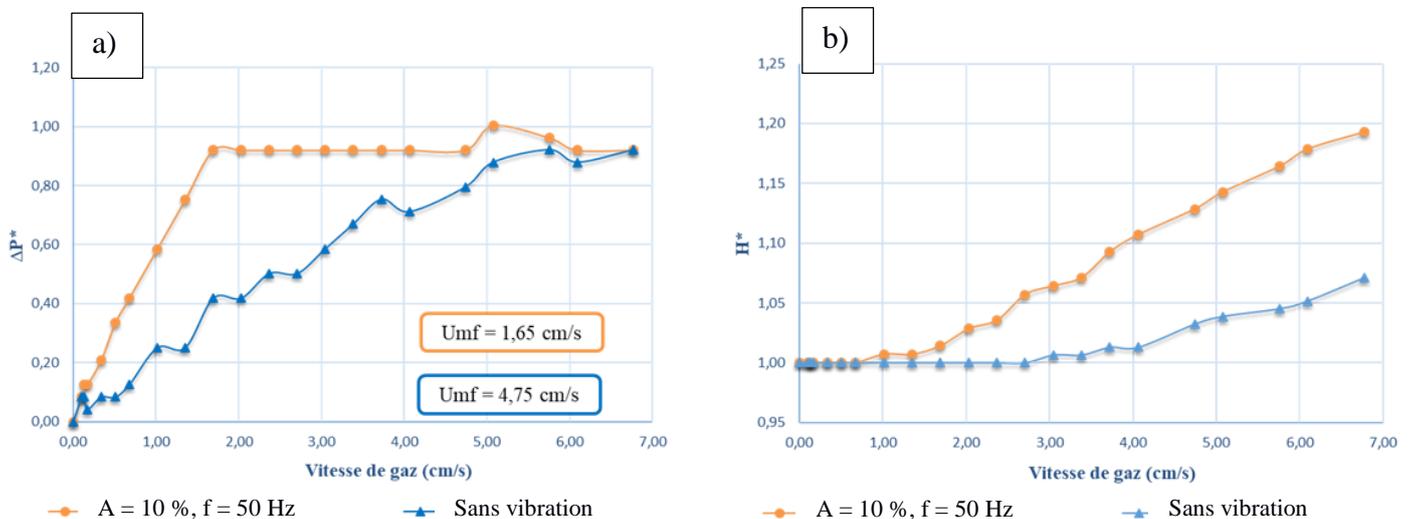


Figure 77. Fluidisation gazeuse du SiC_M avec et sans vibration. $P = 400$ mbar. $H_{mf} = 15, 5$ cm (sans vibration) et $H_{mf} = 14$ cm (avec vibration) ; a) Perte de charge normalisée, b) expansion normalisée (H/H_0).

Malgré ces différences observées sous vibration, le tamisage des poudres après les expériences sous vibration ne montre pas d'amélioration significative de la granulométrie, en faveur d'une augmentation de la population entre 100 et 200 μm voire de celle en dessous de 100 μm . Il est donc probable que la vibration ne contribue pas à casser les agglomérats. Ce constat est d'ailleurs corroboré par la perte de masse qui est restée négligeable durant tous les essais menés sous vibration. L'abaissement de la vitesse minimale de fluidisation est probablement dû à l'augmentation des forces de collisions entre agglomérats et des forces de trainée du gaz, du fait de la diminution du degré de vide du lit (abaissement de la hauteur du lit au minimum de fluidisation).

Un essai sous vibration a également été effectué sur la poudre $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$ avec le couple Amplitude/Fréquence choisi. Globalement, on note une diminution de 60 % de la valeur de U_{mf} . (cf. annexe 3b).

I.3 Conditions opératoires pour l'étude du dépôt chimique.

A partir des analyses établies précédemment sur ces deux poudres, nous pouvons proposer des conditions opératoires en fluidisation gazeuse pour la réalisation d'un dépôt CVD. Ces conditions sont fournies dans le tableau 23.

	SiC_M		$\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$
Configuration des substrats	Agglomérats consolidés et stationnaires à partir de 3 THT		Agglomérats consolidés et stationnaires à partir de l'état initial
Avec/sans vibration ?	Avec	Sans	Sans
Vitesse du gaz U_g (cm/s)	>7	> 3	>7

Tableau 23. Conditions opératoires retenues pour la suite de l'étude expérimentale en CVD.

La fluidisation des poudres sous forme d'agglomérats consolidés semble être adaptée pour le traitement CVD des poudres submicroniques. En effet, dans ces conditions, nous obtenons un régime de fluidisation parfaitement stable, qui n'engendre ni perte de masse, ni fluctuation de la vitesse minimale de fluidisation. Pour les deux substrats, nous préconisons de travailler avec des vitesses de gaz au-delà de 7 cm/s, afin de promouvoir la circulation des gros et des petits agglomérats à travers l'ensemble du lit, y compris sur la partie basse du lit (surtout en ce qui concerne la poudre SiC_M). En effet, du fait de la forte surface spécifique des poudres, il est probable qu'une consommation importante des espèces chimiques s'effectue à quelques millimètres voire centimètres au-dessus du diffuseur. L'ajout de la vibration permet éventuellement de diminuer la valeur de U_{mf} et par conséquent, d'abaisser la vitesse de gaz opératoire.

Le traitement CVD de poudres submicroniques à partir d'agglomérats stationnaires implique d'être capable d'assurer d'une part, l'infiltration des gaz réactifs à cœur des agglomérats et d'autre part, la désagglomération des structures in fine, sans dégrader les dépôts de PyC. Par conséquent, les conditions de dépôt devront être adaptées dans le but de faciliter ces étapes.

II. Dépôt CVD de pyrocarbone sur les poudres

II.1 Présentation des essais

Dans cette étude, nous avons fait le choix de travailler sans l'aide de la vibration. Les essais menés sur les poudres de SiC sont rassemblés le tableau 24. Ces expériences ont été réalisées dans un tube en Quartz, sous une pression de 400 mbar et une température de consigne de 1000 °C.

Trois séries d'expérimentations ont été menées durant ces travaux à partir d'une charge consolidée de SiC_M et de deux charges de SiC_{Catalyst} sorties de leur conditionnement. La numérotation des expériences s'effectue de la façon suivante : Xnm (*) où X est « S » pour la poudre SiC_{Catalyst} « M » pour la poudre SiC_M. L'étoile indique pour rappel que l'opération s'est effectuée en présence de l'isolant.

Nous avons pour les deux séries d'expérimentations S1m et S2m fait varier le débit de propane, afin d'évaluer son influence sur l'infiltrabilité des espèces chimiques dans les agglomérats de SiC_{Catalyst}. Pour les essais initiaux S11 et S21, l'absence de l'isolant pendant le dépôt a permis de rechercher si des perturbations thermiques sont également observées lors du dépôt dans le cas des poudres de SiC.

Essais	Isolant	M ₀ (g) Brute	H ₀ (cm)	Q _{C₃H₈} (sccm)	Q _{N₂} (sccm)	T _{moy} (°C) avant dépôt	Durée du dépôt (min)
SiC _{Catalyst}							
S11	Non	250	19	200	1000	920	63,5
S12*	Oui	240	16,1	200	1000	968	234
S13*	Oui	270	13,5	200	1000	967	157
S14*	Oui	284	12,5	200	1000	963	120
S21	Non	250	19	100	1000	905	135
S22*	Oui	240	16,4	100	1000	966	90
S23*	Oui	230	15	100	1000	966	90
S24*	Oui	220	13	100	1000	970	90
S25*	Oui	200	11	100	1000	978	224,5
S26*	Oui	200	9,4	100	1000	976	120
S27*	Oui	203	9	100	1000	960	60
S28*	Oui	200	8,5	100	1000	972	90
S29*	Oui	200	8	100	1000	953	90
SiC _M							
M11*	Oui	215	12,2	200	1000	965	120
M12*	Oui	200	9,4	200	1000	963	90

Tableau 24. Conditions opératoires des essais CVD de PyC sur les deux poudres de SiC.

Lors de ces expériences, des mesures et caractérisations ont été réalisées.

- Le suivi thermique assuré par les 5 thermocouples installés dans le lit fluidisé reste un moyen de contrôle de l'opération de dépôt. Ces thermocouples T1 à T5 sont respectivement à 2, 5, 10, 20 et 25 cm au-dessus du diffuseur. Ces mesures thermiques permettent aussi d'évaluer l'influence du mélange gazeux sur les transferts thermiques

dans le réacteur : présence de propane, de sous-produits gazeux et réaction chimique hétérogène.

- L'état du tube en quartz est observé après chaque dépôt.

Après chaque dépôt, une partie de la charge est prélevée pour l'analyse des poudres :

- o Une ATG sous air permet d'obtenir le taux massique de C déposé, et donc le rendement de la réaction.
- o Les masses volumiques tassée et non tassée des poudres après dépôt sont mesurées, ce qui permet d'en déduire le rapport de Hausner.
- o La mesure de la masse volumique à l'hélium est aussi effectuée
- o Une mesure en granulométrie laser est effectuée pour certains échantillons
- o Une isotherme d'adsorption d'azote à 77K est réalisée
- o Une pénétration au mercure est également réalisée
- o Certains échantillons sont analysés en spectroscopie Raman et au TEM dans le but d'étudier la structure du dépôt de carbone.

Une évaluation du rendement du dépôt est réalisée sur les poudres en comparant la masse de l'ensemble de la poudre après dépôt et avant dépôt. Etant données les caractéristiques des agglomérats, la perte de masse par déshumidification et par élutriation est négligée dans le calcul.

II.2 Etude thermique sur les poudres SiC_{Catalyst}

Pour l'ensemble des expériences effectuées, le gradient thermique longitudinal est faible avant l'envoi du propane. Il est de l'ordre de 1 à 3 degrés pour les essais en présence de l'isolant et de 15 °C pour les expériences de départ, malgré la présence d'une zone non chauffée. Ceci témoigne du bon brassage des agglomérats dans toute la zone du lit. Pour les essais S11 et S21, les poudres atteignent une température moyenne de 920°C et de 905 °C respectivement, soit une température proche de celle atteinte pour les poudres poreuses d'alumine.

Nous signalons d'emblée qu'aucune perturbation de la fluidisation des agglomérats n'est survenue au cours des expériences. Il semblerait donc que la présence des espèces réactives dans le lit fluidisé n'ait aucune incidence sur la stabilité des agglomérats. Par contre, des perturbations thermiques sont apparues dès l'introduction du propane pour les essais S11 et S12, mais ne sont pas observées pour les autres expériences pour lesquelles l'isolant est mis en place. Lors des expériences effectuées avec et sans isolant, les tendances observées sont

similaires d'un essai à l'autre. Nous choisissons donc de détailler sur la figure 78, les thermogrammes enregistrés pendant les essais S21 et S22*. Au cours des essais, plusieurs séquences d'injection et d'arrêt du précurseur ont été effectuées en vue de vérifier l'effet de la nature chimique du mélange gazeuse sur la température du lit.

Dès l'injection du propane pour l'essai S21, des pertes thermiques ont lieu au niveau de la zone non chauffée proche du diffuseur et provoquent l'apparition d'un gradient thermique le long de la couche. La différence de température, observée entre le bas et le haut du lit, atteint 60 °C au bout de 45 minutes de dépôt et les thermogrammes T1, T2 et T3 affichent alors des valeurs autour de 850 °C. Pendant les différentes phases d'arrêt du propane, les perturbations cessent et la température du lit tend à remonter progressivement. Au bilan, la température moyenne du lit a varié de 905 à 815 °C pour cet essai.

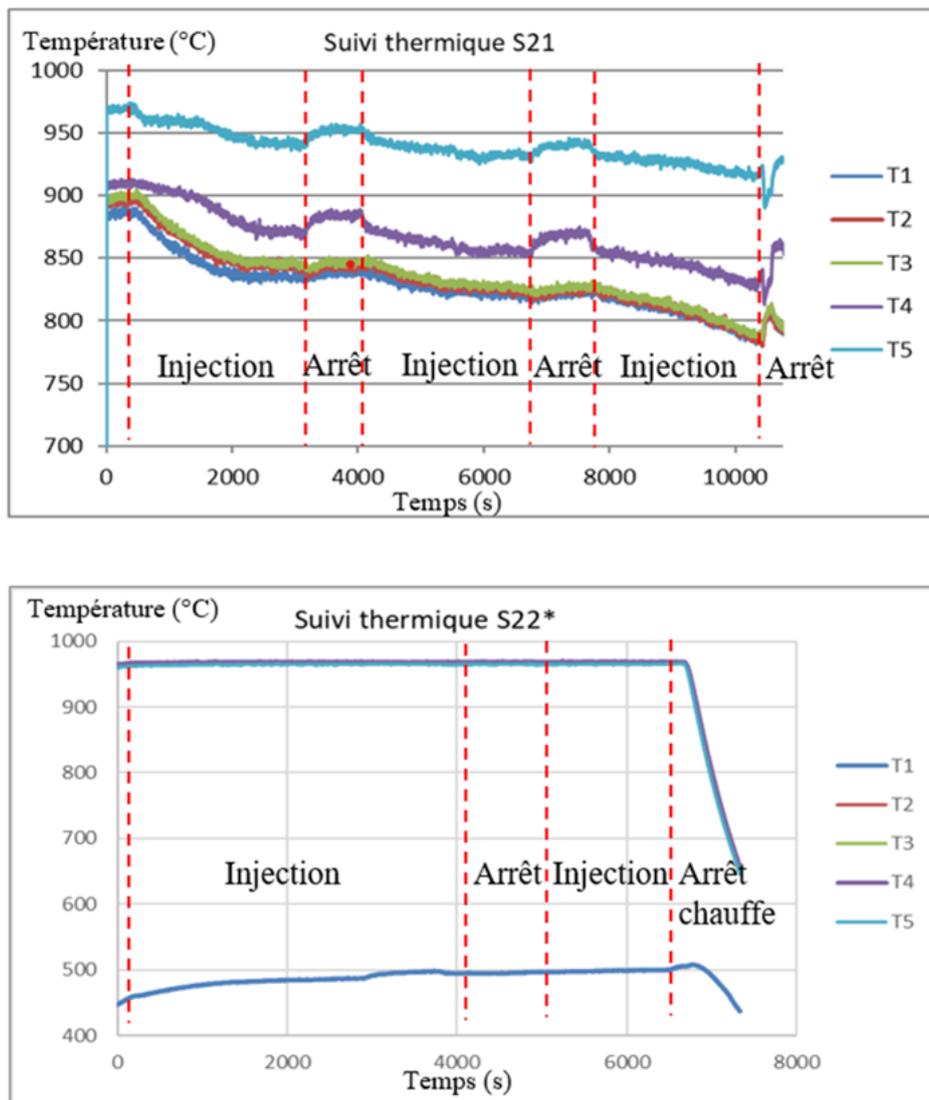


Figure 78. Profils thermiques enregistrés pendant les essais S21 et S22*. Pour S21, les thermocouples T1 à T4 sont positionnés à l'intérieur du lit ; pour S22*, ce sont T2 à T5.

Ce comportement thermique est semblable à celui observé lors des essais menés sur les poudres poreuses d'alumine, en l'absence d'isolant. Toutefois, pour les essais effectués sur les poudres poreuses avec un débit similaire de propane (cas des dépôts P41 et P42, cf chapitre 3, Tableau. 7), les perturbations thermiques ne sont pas survenues aussi rapidement. En effet, rappelons que ce n'est que durant l'essai P42, après 5h de dépôt, que ces perturbations sont apparues. **Cet essai confirme l'impact que peut avoir le gaz réactif sur la thermique du réacteur, au-delà même du changement des propriétés physiques des poudres induit par le dépôt.**

Pour l'essai S22*, les thermogrammes T2 à T5 sont confondus et restent stables à une valeur proche de la température de consigne. L'injection du propane n'a aucune influence sur la température du lit fluidisé. L'intérêt de l'ajout de l'isolant, dans la zone non chauffée, est à nouveau confirmé pour le traitement des poudres SiC en CVD. Cette stabilité thermique est aussi avérée pour l'ensemble des essais effectués en présence de l'isolant, y compris pour les dépôts réalisés sur les agglomérats de SiC_M.

II.3 Etudes des poudres après dépôt

Le tableau 25 dresse les résultats obtenus pour chaque essai sur les poudres de SiC. Ces résultats concernent (i) les propriétés physiques, (ii) le rendement en carbone déposé et (iii) l'état du tube après dépôt.

Nous allons maintenant commenter ces différents résultats et proposer des perspectives d'approfondissement pour la suite de cette étude sur ces deux poudres.

Post- essais	Propriétés physiques des poudres après dépôt										T _{mc} (%) par ATG	η (%)		Etat du tube après dépôt
	Volume poreux V _p (cm ³ /g)			Masse volumique (g/cm ³)					HR	S _{BET} (m ² /g)		Par pesée	Par ATG	
	N2	Hg		V _{rac}			Agglomérat	Hélium						
		intra	inter	intra	tassée	non tassée						Hg		
SiC _{Catalyst} initiale	0,17	0,678	0,622	0,73	0,58	0,61	1,04	3,22	1,26	29				
S11	0,15	0,587	0,549	-	-	0,65	1,05	-	-	34	3,4	-	47	
S12*	0,14	0,387	0,312	-	0,87	0,93	1,45	2,72	-	38	23,9	-	94	Partie inférieure recouverte (< 1,5 cm)
S13*	0,127	0,369	0,199	-	0,99	1,02	1,64	2,48	-	27	32,1	-	62	Partie inférieure recouverte (< 3 cm) et légères teintes au dessus du lit
S14*	0,004	0,278	0,017	1,31	1,2	1,23	1,87	1,82	1,09	<1	41,1	-	67	Recouvert de dépôt
S21	0,187	0,585	0,577	-	0,64	0,68	1,13	3,06		36	4	-	52	
S22*	0,191	0,533	0,49	0,84	0,68	0,73	1,19	2,98	1,23	41	8,5	91	89	Partie inférieure recouverte (< 3 cm) et un léger voile présent au dessus du lit
S23*	0,187	0,461	0,44	0,9	0,74	0,79	1,24	2,9	1,21	43	12,6	83	82	
S24*	0,171	0,453	0,378	0,92	0,79	0,79	1,23	2,83	1,16	42	17	83	88	
S25*		0,385	0,27	1,08	0,93	0,95	1,50	2,6	1,16	-	27	82	83	
S26*		0,344	0,209	1,15	0,99	1,03	1,60	2,48	1,16	-	31,7	-	78	
S27*	0,125	0,333	0,178	-	-	1,04	1,59	-	-	25	34,56	80	99	
S28*	0,1	0,298	0,135	1,27	1,12	1,17	1,80	-	1,13	20	37,12	61	63	Partie inférieure (< 3 cm) et supérieure (au dessus du lit) recouverte
S29*	0,052	0,293	0,023			1,16	1,76	-		10,5	40,3	65	65	Recouverte de dépôt
SiC _M initiale (après consolidation)	0,04	0,477	0,425	0,88	0,77	0,8	1,29	3,38	1,14	11,5				
M11*	0,05	0,443	0,301	1,02	0,93	0,9	1,58	-	1,08	14,4	14,6	-	95	Intact
M12*	0,04	0,411	0,212	1,1	1,04	1,01	1,82	-	1,05	11,1	21,9	-	92	

Tableau 25. Synthèse des caractérisations des poudres SiC_M et SiC_{Catalyst} après les différents essais menés.

II.3.1 Propriétés physiques des poudres

Sur la tableau 8, les mesures établies en porosimétrie par adsorption et par intrusion de mercure sur les trois séries d'expérimentations (S1m^(*) ; S2m^(*) et M1m^(*)) indiquent que les volumes poreux intra- et inter-particulaires diminuent au fur et à mesure que le pourcentage massique de carbone augmente. Ces résultats sont cohérents avec les mesures des différentes masses volumiques. En effet, on note, en fonction du taux de carbone déposé, une augmentation de la masse volumique de l'agglomérat, qui tient compte de la porosité interne, et des masses volumiques en vrac tassée et non tassée, qui incluent, quant à elles, l'effet des deux porosités (intra- et inter-particulaires).

Tout comme les poudres poreuses d'alumine revêtues, la diminution du volume inter-agglomérats est due à une amélioration significative de la coulabilité des charges de SiC qui se traduit par une baisse de l'indice de Hausner. Visuellement, les agglomérats ont tendance à se comporter comme des billes dures, qui lorsqu'elles se heurtent à des surfaces, rebondissent de manière élastique. Là encore, la présence de pyrocarbone est visiblement responsable de ce phénomène. En plus de modifier les propriétés physico-chimiques des particules, en faveur de l'écoulement (diminution des charges électrostatiques et de la rugosité), le dépôt de PyC améliore la robustesse de l'agglomérat, ce qui évite la libération des particules fines cohésives.

Les figures 79 et 80 donnent les distributions du rayon des pores, avant et après dépôt, déterminées par les méthodes BJH et de Washburn, pour les séries S1m* et S2m*. Les résultats de la pénétration au mercure montrent, pour les deux séries, une diminution progressive du rayon moyen de pores intra-agglomérat. Ceci indique que le dépôt de PyC remplit bien la porosité des agglomérats. Ce résultat est aussi observé sur la poudre SiC_M après dépôt. À l'issue des expériences S14* et S29*, la quantité de carbone déposée est suffisamment importante pour boucher la totalité des pores, ce qui entraîne une disparition du pic de porosité intra-agglomérat et une forte diminution de la surface spécifique (cf Tab.25). Les résultats obtenus par adsorption d'azote, dans la gamme 20-100 nm, sont globalement en accord avec ceux de la pénétration au mercure, à la précision près de cette technique qui n'est pas totalement adaptée au remplissage des macropores (> 50 nm). Par contre, la technique met en évidence, l'apparition d'une population de pores dans la gamme 2 à 10 nm après chaque essai (tant que l'agglomérat n'est pas bouché).

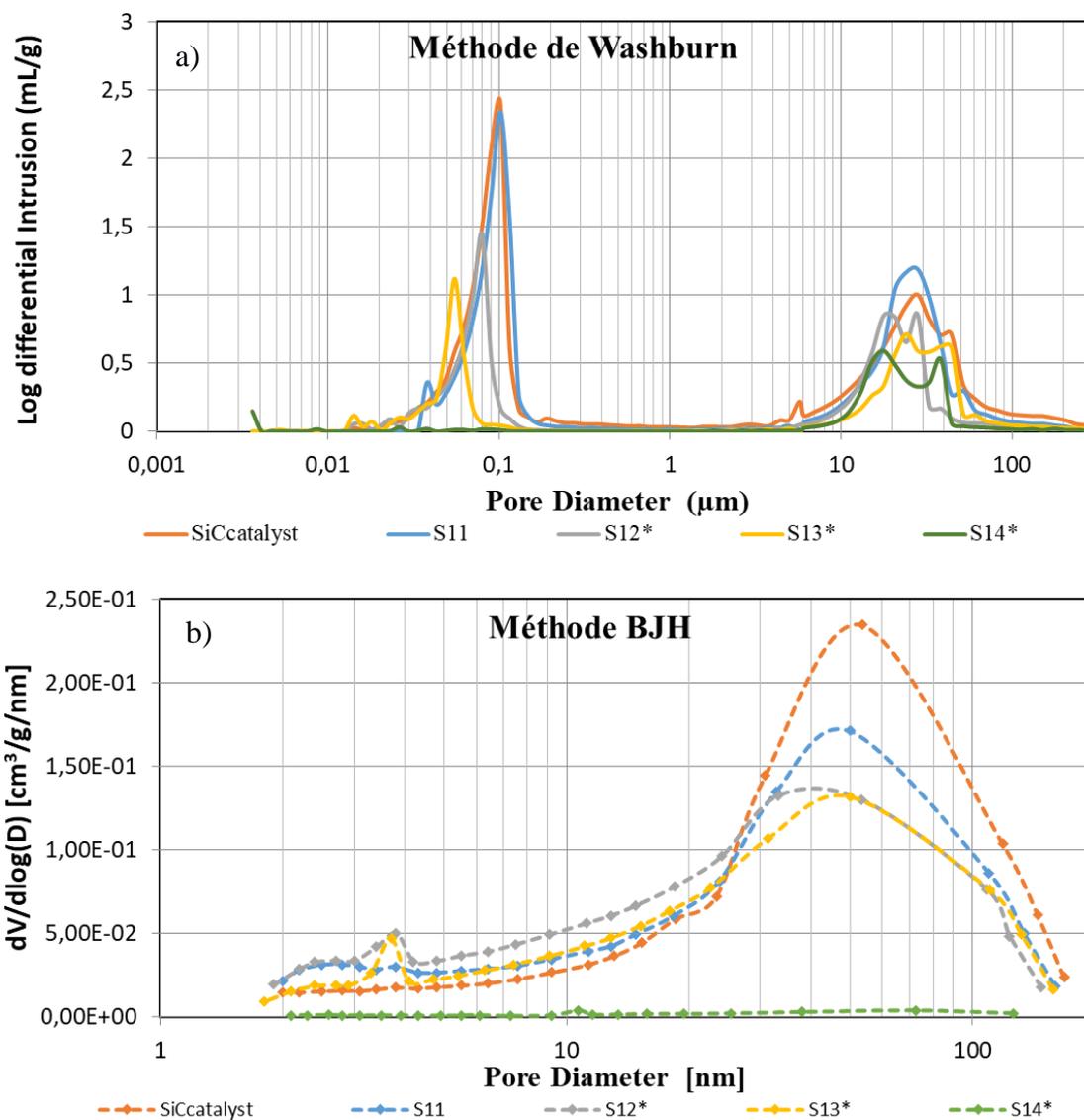


Figure 79. Distributions de taille des pores des poudres issues des essais S1m. a) Mesures faites par pénétration de mercure et interprétées par le modèle de Washburn. b) Mesures faites à l'adsorption d'azote et interprétées par la méthode BJH.

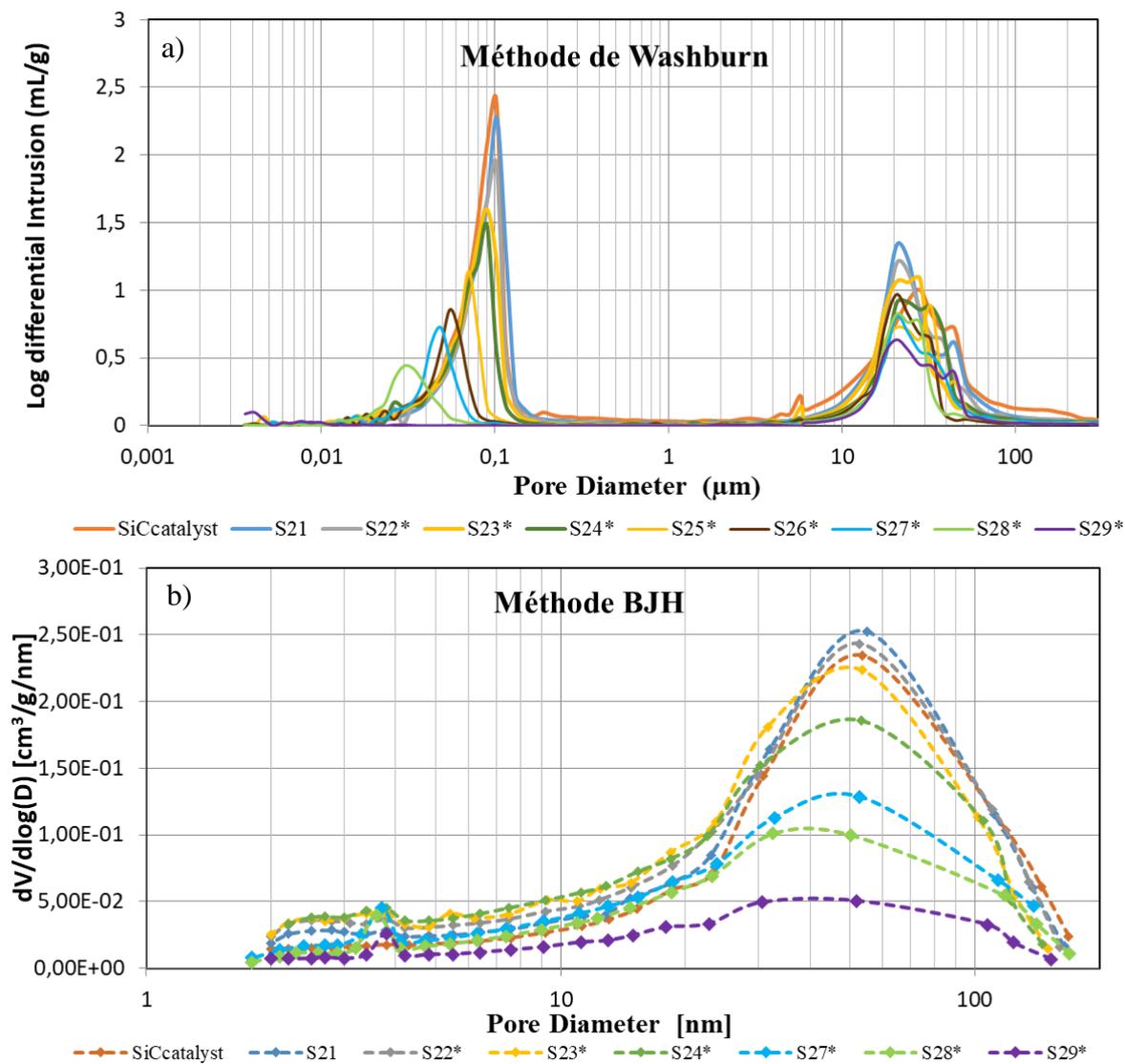


Figure 80. Distributions de taille des pores des poudres issues des essais S2m. a) Mesures faites par pénétration de mercure et interprétées par le modèle de Washburn. b) Mesures faites à l'adsorption d'azote et interprétées par la méthode BJH.

La création de mésopores aux alentours de 4 nm, vraisemblablement provoquée par la discontinuité du revêtement de PyC dans la structure poreuse, est directement corrélée avec l'augmentation de la surface spécifique des poudres durant les premiers essais.

Nous pouvons conclure que les conditions opératoires testées assurent ici la diffusion des espèces à l'intérieur des macropores, sans causer de bouchage prématuré de la surface des agglomérats. Concernant la campagne de dépôt menée sur les poudres SiC_{Catalyst}, il est difficile de juger de l'influence du débit de propane-sur la capacité des espèces chimiques à infiltrer les agglomérats. Pour les deux débits testés, il semblerait que la densification des agglomérats soit atteinte pour un taux de carbone déposé compris entre 32 et 41 %. Dans le cas des poudres SiC_M, les résultats en porosimétrie montrent les mêmes tendances mais les expériences réalisées n'ont pas conduit au bouchage des agglomérats. Il serait judicieux, pour la suite de cette étude, de poursuivre la série d'expérience afin d'évaluer l'infiltrabilité des espèces chimiques à l'intérieur des agglomérats de SiC_M. Rappelons que ces derniers présentent des caractéristiques physiques différentes par rapport aux agglomérats de SiC_{Catalyst} (diamètre moyen différent des agglomérats et des pores). Il est donc tout à fait possible que le pourcentage massique de carbone déposé jusqu'à densification soit en dehors de la gamme mesurée pour les agglomérats de SiC_{Catalyst} dans des conditions opératoires similaires (soit entre 32 et 41 % pour la série S1m*).

II.3.2 Transferts, réaction chimique et rendement

Les rapports S/V des poudres de SiC étant relativement élevés, les rendements de dépôt déterminés par pesée et par ATG sont dans l'ensemble satisfaisants. Ils suivent, en fonction du taux de carbone déposé, une évolution typique de celle observée pour les poudres poreuses d'alumine. Toutefois, dans le cas des poudres SiC_{Catalyst}, cette tendance est observée dans des conditions bien spécifiques, qu'il convient ici de souligner.

En effet, les essais S11 et S21 indiquent que le rendement de dépôt est sensible aux fluctuations de température ($\eta < 55\%$). Ceci n'était pas le cas des poudres poreuses d'alumine, pour lesquelles les essais sans isolant avaient donné, en dépit des variations thermiques, d'excellents rendements. Lorsque les températures de dépôt sont supérieures à 950 °C, le rendement de réaction est relativement élevé au départ (à plus de 80 %) puis, il diminue au fur et à mesure que le pourcentage massique de PyC augmente. Ces résultats peuvent être corrélés avec l'état du tube après dépôt, à l'exception des essais S11 et S21 (réalisés en amont de cette étude). Tant que les entrées de pores des agglomérats ne sont pas bouchés, la plupart des essais ont conduit à un dépôt sur les parois du tube, dans la partie inférieure du lit. La conversion du propane dans ces conditions s'effectue donc *à priori* sur un volume

relativement réduit. Ce comportement est similaire à celui obtenu sur l'alumine poreuse, à quelques nuances près. En effet, en plus de ce dépôt, un léger voile sur le tube est systématiquement présent dans la zone chauffée, au-dessus du lit. Pour les essais S25* et S26*, un dépôt de PyC a même eu lieu dans cette zone, d'où les baisses constatées du rendement. Afin de formuler quelques hypothèses permettant d'expliquer l'origine de ces dépôts, nous donnons en figure 81 le cliché du tube après le dépôt S26*.

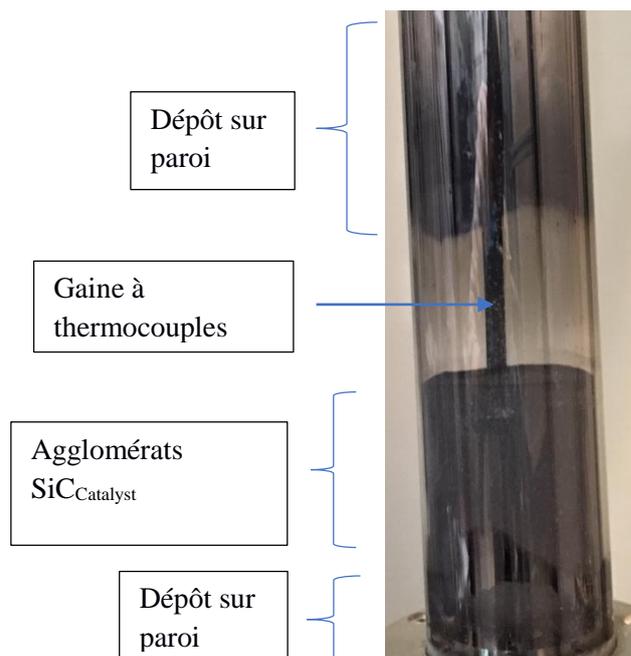


Figure 81. Cliché du tube après le dépôt S26*.

Tout comme dans le cas de l'alumine poreuse, la présence du revêtement de PyC, à la base du lit, est probablement due à la présence d'espèces chimiques dans la phase émulsion. Ainsi, suivant la hauteur du lit, l'appauvrissement rapide des espèces chimiques (rapport S/V élevé) au profit du dépôt de PyC sur les grains, empêche la formation du revêtement le long du tube. Quant à la formation du revêtement au-dessus du lit, elle pourrait être causé par l'expulsion d'espèces chimiques restantes, en provenance de la phase bulle (C_{Ab}). Autrement dit, il semblerait que les transferts de matière mis en jeu le long du lit, depuis la phase bulle vers les autres phases, n'aient pas abouti à une consommation totale du réactif présent dans les bulles.

Cet effet n'avait pas été observé dans le cas des poudres poreuses d'alumine, probablement parce que les hauteurs de lit engagées, surtout après expansion, étaient suffisantes pour vider la totalité des bulles en espèces gazeuses réactives. Outre la hauteur du lit, les paramètres à l'origine de cet effet sont surtout liés à la cinétique de dépôt et à l'hydrodynamique du lit, en particulier le diamètre des bulles lors de

leurs ascension, le coefficient d'échange entre les différentes phases étant limité pour les grosses bulles.

Une étude en modélisation telle qu'effectuée sur les poudres d'alumine, serait judicieuse pour mieux comprendre les phénomènes de transfert de matière mis en jeu ici. L'étude permettrait par exemple de prévoir une hauteur de lit ainsi qu'une gamme de vitesses du gaz permettant d'optimiser le rendement de la réaction.

II.3.3 Nanotexture des pyrocarbones sur les poudres $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$

Nous avons analysé en spectroscopie Raman et en microscopie électronique quelques cas de d'agglomérats traités, à l'issue des expériences S1m, afin de dégager des résultats sur le plan structural et textural. Le tableau 26, ci-dessous, fournit les paramètres d'anisotropie (OA , L_c) et de structure (FWHM_D), associés aux revêtements de PyC des échantillons.

Echantillons post-essais		OA°	L_c (nm)	FWHM-D (cm^{-1})	Texturation
$\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$	S11			-	Non texturé
	S12*			85	Non texturé
	S13*			87	Non texturé
	S14*	80	3	137	LL/LS

Tableau 25. Caractéristiques et classification du revêtement de carbone déposé sur les échantillons de $\text{SiC}_{\text{Catalyst}}$ traités.

Les analyses par MET des dépôts S12* et S14* à cœur et en surface des agglomérats (à partir d'échantillons enrobés et polis) sont présentés respectivement sur les figures 82 et 83.

Dans le cas des échantillons après traitement S12*, nous observons à l'intérieur des agglomérats, quelques plans de PyC accolés à la surface des grains. Les agrégats, initialement présents, sont encore identifiables et du dépôt est également retrouvé dans la porosité. La surface des agglomérats n'est pas bouchée par le dépôt de PyC. Ceci est cohérent avec l'analyse en porosimétrie par intrusion de mercure qui indique la conservation d'une population de macropores aux alentours de 70 nm. Par conséquent, la résine d'enrobage s'est infiltrée à l'intérieur de l'agglomérat ce qui a visiblement causé un gonflement de la structure durant la préparation de l'échantillon. En effet, nous observons des macropores dont la taille peut être supérieure à 500 nm, tandis que les analyses en pénétration de mercure n'indiquent pas de telles tailles.

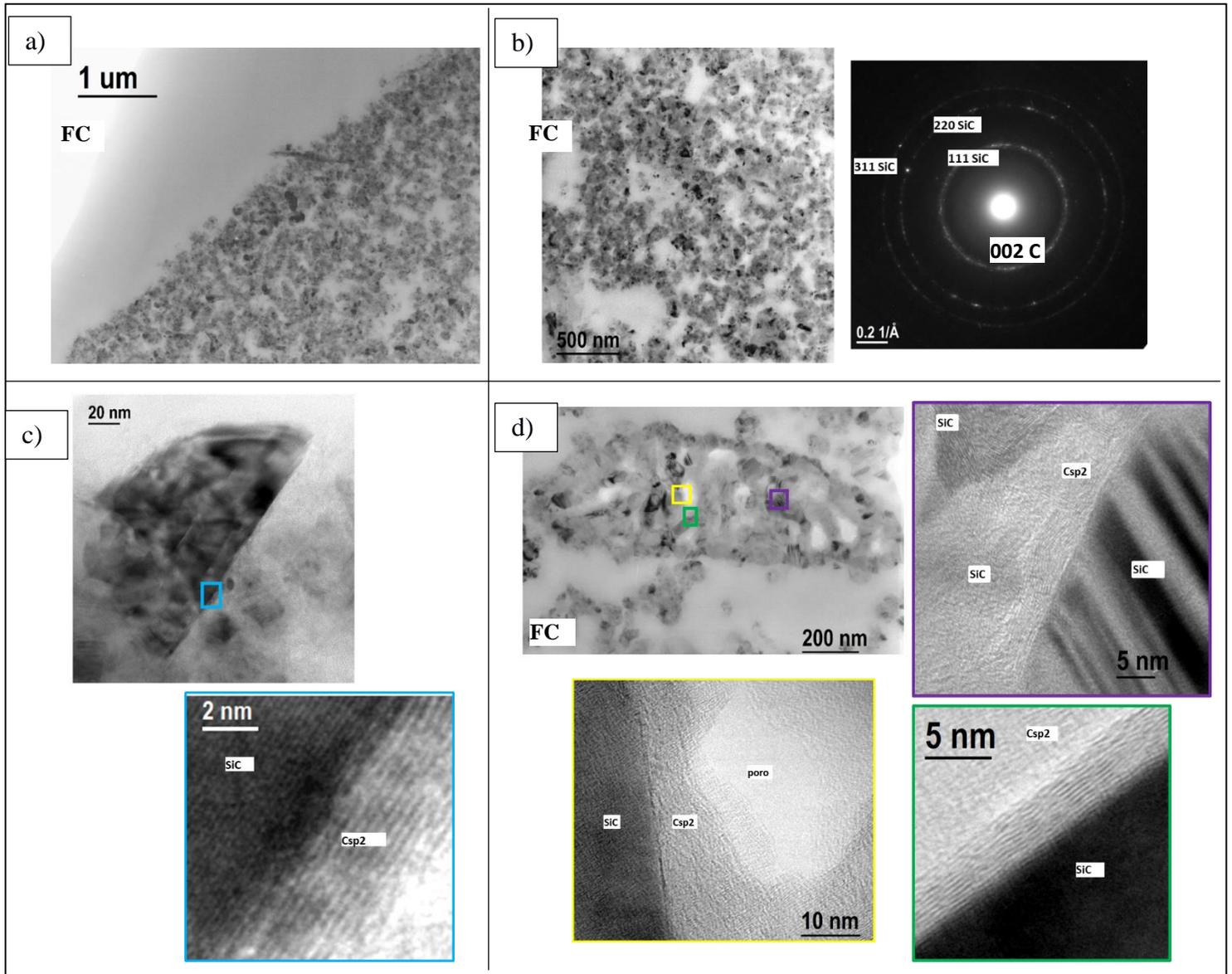


Figure 82. Clichés MET des agglomérats après dépôts S12*. a) Images en fond clair à la surface. b) Images en fond clair (FC), à coeur et le cliché de diffraction des électrons, c) Images en haute résolution sur un grain de SiC en surface, d) Images en haute résolution sur un agrégat situé à l'intérieur de l'agglomérat. Des agrandissements sur certaines zones sont associés à un code couleur.

Après dépôt S14*, la présence de carbone sp^2 à l'intérieur de l'agglomérat est abondante. Bien qu'il y ait certaines zones moins densifiées que d'autres, l'observation des clichés en fond clair sur des gros agglomérats (échantillons S14*) montrent que dans l'ensemble le dépôt de carbone est bien réparti. Il n'existe pas de gradient de dépôt entre la périphérie et le cœur de l'agglomérat. En englobant parfaitement les agrégats, mais aussi les particules primaires isolées à certains endroits, le PyC joue le rôle de matrice. Sa présence, même dans les espaces intergranulaires très petits, de l'ordre de 1 à 2 nm, est observée à plusieurs reprises, signifiant que l'infiltration des espèces chimiques s'est donc faite sans aucune limitation pendant l'opération de dépôt. Après le dépôt S14*, l'épaisseur du revêtement, à l'intérieur de l'agglomérat, est au moins égale à la taille des grains primaires.

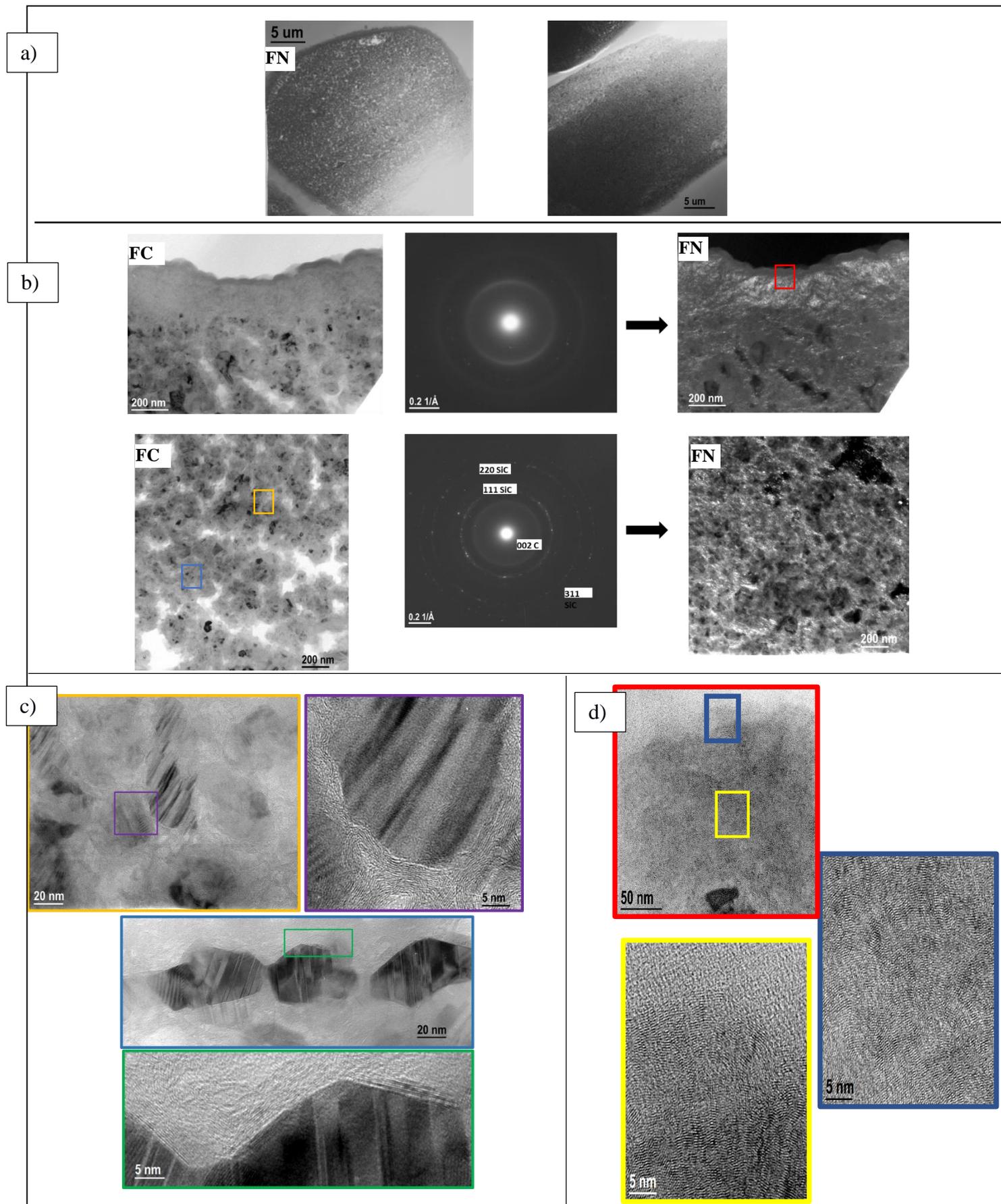


Figure 83. Clichés MET des poudres après dépôts S14*. a) images en fond clair sur des agglomérats analysés, à faible grandissement. b) Images en fond clair (FC), fond noir (FN) ainsi que le cliché de diffraction des électrons, c) Images en haute résolution à cœur, d) Images en haute résolution au niveau du revêtement épais de PyC en surface. Des agrandissements sur certaines zones sont associés à un code couleur.

Tout comme les dépôts observés à l'intérieur des poudres poreuses, les premiers plans de PyC se disposent, d'abord parallèlement à la surface des grains de SiC, puis l'orientation préférentielle disparaît à quelques nanomètres (environ 5 nm) au-dessus du SiC.

Par ailleurs, nous observons sur les clichés (y compris sur ceux donnés après dépôt S12*), deux échelles de porosités : des mésopores, dont la présence est surtout localisée à l'intérieur des agrégats, et des macropores, présents un peu partout dans l'agglomérat. Ces pores sont totalement fermés vers l'extérieur à l'issue de l'essai S14*. En effet, un revêtement de pyrocarbone sp^2 suffisamment épais (~300 nm) et adhérent est formé autour des agglomérats (figures 83a et 83b). Celui-ci a pour conséquence de fermer l'accès au gaz et au mercure à l'intérieur de l'agglomérat, ce qui est cohérent avec les résultats en porosimétrie. Par ailleurs, étant donnée la valeur de l'angle d'ouverture des arcs de diffraction d'électrons, le pyrocarbone présente une faible orientation préférentielle à longue distance, ce qui indique que celui-ci est de manière générale très peu texturé.

À la différence d'échelle près, les analyses effectuées sur les agglomérats de SiC sont tout à fait cohérentes avec celles présentées sur les poudres poreuses revêtues (alumine). Les conditions opératoires testées, dans le cadre de ces travaux de recherche, permettent ainsi l'infiltration des espèces chimiques à l'intérieur de structures macro et mésoporeuses. Lorsque les entrées des pores intra-agglomérats sont bouchées, la présence de macropores fermés à l'intérieur (au stade S14*) signifie toutefois que ces derniers ne sont pas complètement densifiés mais plutôt partiellement densifiés. La recherche des conditions opératoires en CVD/CVI permettant une densification optimale, voire totale, des agglomérats, ne présente pas d'intérêt à ce stade de l'étude. En effet, nous pensons que d'une part la présence de ces pores pourrait être bénéfique pour l'étape de désagglomération et d'autre part la quantité de carbone déposée est suffisante pour d'ores et déjà évaluer l'aptitude du silicium à réagir avec le carbone.

Pour les poudres SiC_M , des observations par MET/MEB doivent encore être effectuées sur des échantillons enrobés et polies, afin d'évaluer la répartition du carbone à l'intérieur des agglomérats qui présentent des tailles en moyenne deux fois plus importantes que ceux des poudres $SiC_{Catalyst}$.

II.4 Vers la formation de barbotines SiC/C

Dans cette étude, nous avons évalué la possibilité de désagglomérer par voie liquide les poudres revêtues et donc de préparer des barbotines SiC/C. Le protocole mis en place pour mettre en solution les poudres SiC/C est inspiré de celui utilisé par Griesser [131], pour l'élaboration des barbotines SiC/C à partir du mélange des deux poudres. Les étapes sont les suivantes :

- Ajout d'un dispersant à hauteur de 2,5 % massique par rapport à la masse de poudre à introduire, dans un bécher contenant de l'eau distillée et mise sous agitation pendant 15 minutes.
- Ajout de la poudre agglomérée dans la solution, et mise sous agitation pendant 15 minutes.
- Ajout des ultrasons pendant 15 minutes afin de fragmenter les agglomérats.

Ce protocole a été appliqué sur les poudres issues des essais S12*, S13* S14* et M12*. Pour toutes les solutions préparées, une partie des agglomérats sédimente et est récupérée systématiquement au fond du bécher. Pour la poudre S14*, qui présentent des agglomérats densifiés à un stade très avancé, c'est la totalité de l'échantillon qui sédimente laissant ainsi le surnageant limpide. Pour les autres solutions, le surnageant devient trouble, ce qui suggère qu'une population d'agglomérats se fragmente bien durant la préparation. Du fait de la présence de carbone en plus faible quantité pour ces échantillons, Ces agglomérats restent très poreux ce qui facilite pour une partie d'entre eux leur rupture sous l'effet des ultrasons. Pour les autres agglomérats ayant sédimenté il est possible que ces derniers proviennent, soit de fragments issus de la rupture des agglomérats primaires soit d'agglomérats primaires ayant résisté mécaniquement aux ultrasons.

II.4.1 Analyse en granulométrie laser

Les figures 84, 85 et 86 donnent les analyses granulométriques sur des prélèvements effectués dans le surnageant des solutions S12*, S13* et M12* et dans la partie sédimentée de la solution S14*. Rappelons qu'avant traitement CVD, les poudres brutes SiC_{Catalyst} et SiC_M possèdent respectivement une distribution monomodale et bimodale située dans la gamme micrométrique.

L'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons S12*, S13* et M12* montre que la granulométrie originelle des poudres n'est pas conservée. Sur les poudres de SiC_{Catalyst} (S12* et S13*), les analyses montrent que la distribution monomodale subsiste, mais elle est plus étalée que celle donnée à partir des mesures sur les poudres avant traitement. Le diamètre moyen des fragments est situé aux alentours de 300 nm, et environ 10 % de la population ont des tailles supérieures à 1 µm. Dans le cas des poudres S13*, la distribution granulométrique est multimodale et des fragments de taille allant jusqu'à 30 µm sont mesurés dans le surnageant. Sur les poudres S14*, prélevées au fond du bécher, la répartition granulométrique est assez étendue et présente deux épaulements, l'un aux alentours de 100 µm et l'autre vers 200 µm. À quelques centaines de nanomètres près, la distribution granulométrique correspondrait sans doute à la distribution des agglomérats avant dépôt. En effet, la répartition est tout à fait cohérente avec celle réalisée à partir des tamis. Enfin dans le cas des poudres SiC_M après dépôt M12*, plusieurs populations sont observables. La population des particules fines (<100 nm) est

conservée ; en revanche, celle centrée à 0,7 μm a complètement disparu au profit de deux autres centrées à 1 et 10 μm .

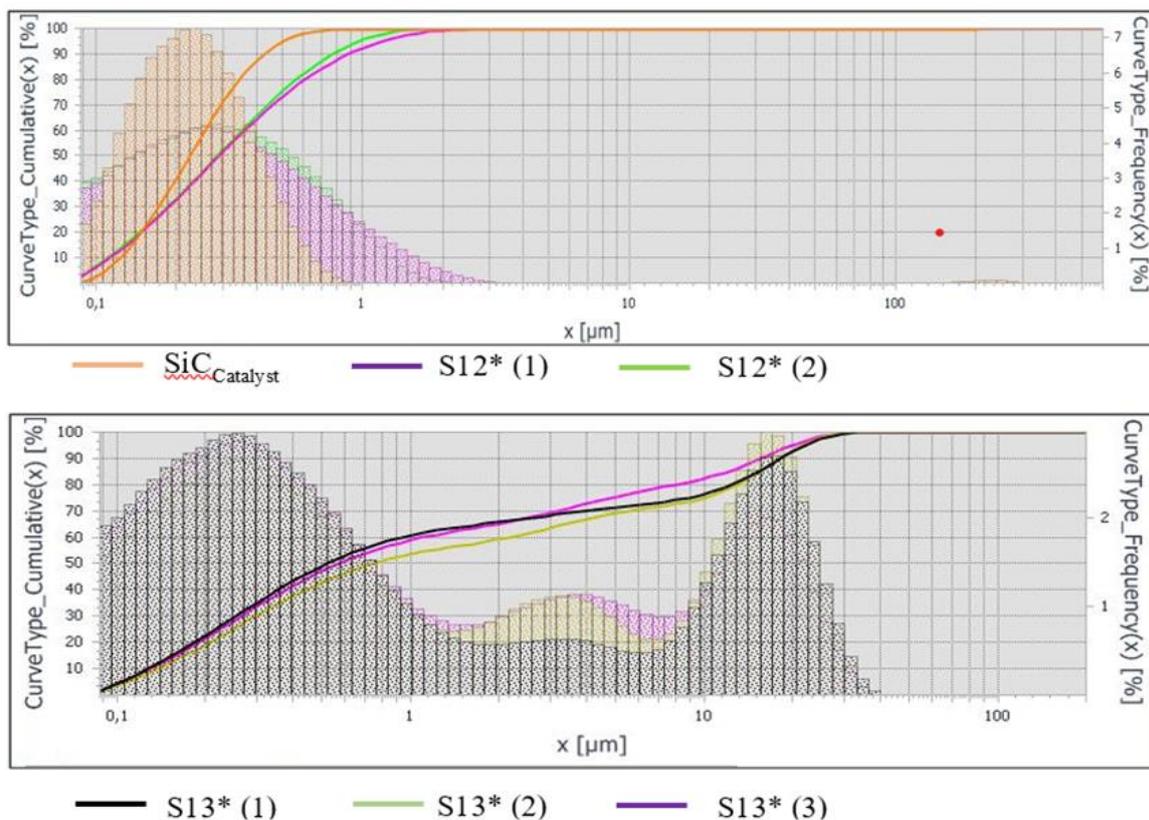


Figure 84. Distributions granulométriques mesurées dans la partie surnageante des solutions S12*, S13*.

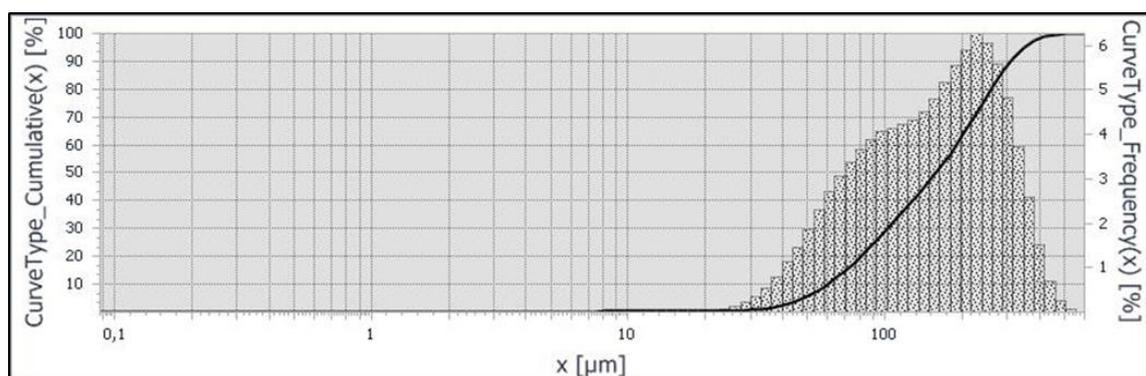


Figure 85. Distribution granulométrique mesurée dans la partie sédimentaire de la solution S14*.

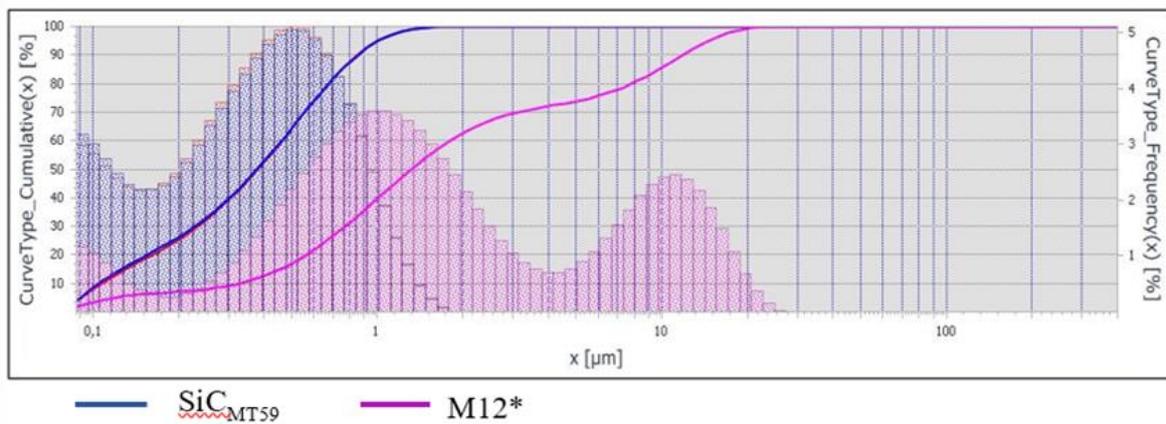


Figure 86. Distribution granulométrique mesurée dans la partie sédimentaire de la solution et M12*.

II.4.2 Analyse en microscopie électronique en transmission

En complément de ces analyses, des observations au MET haute résolution sont effectuées sur les échantillons S12* et M12*, en déposant le surnageant des solutions sur une grille. Les figures 87 et 88 ci-dessous présentent respectivement les clichés des poudres S12* et M12*, pour lesquelles le taux de carbone déposé est environ de 21 %. A faible échelle, les clichés révèlent la présence d'agrégats submicroniques voire micrométriques ($< 5 \mu\text{m}$). Dans les agrégats de SiC_M après dépôt, la différence de taille entre les grains primaires est encore distinguable

A plus fort grandissement, nous constatons systématiquement dans les deux échantillons, la présence de pyrocarbone à la surface des grains de SiC. Celui-ci englobe les grains primaires constituant les agrégats

Son épaisseur est globalement supérieure à 10 nm et est très hétérogène dans l'ensemble des zones investiguées. En effet, à certains endroits, le pyrocarbone forme des rubans assez longs et parfois enchevêtrés. Ces derniers ont vraisemblablement dû se former lors de la rupture des agglomérats (par fissuration à l'intérieur du pyrocarbone) lors de la dispersion en voie liquide. Du point de vue de la cristallinité du PyC, la disposition des premiers plans C_{sp^2} parallèlement à la surface du SiC est conservée ainsi que leur désorientation suivant l'épaisseur. Par ailleurs, le contact SiC/C est systématiquement observé, ce qui témoigne de la disparition de la couche amorphe pendant le dépôt.

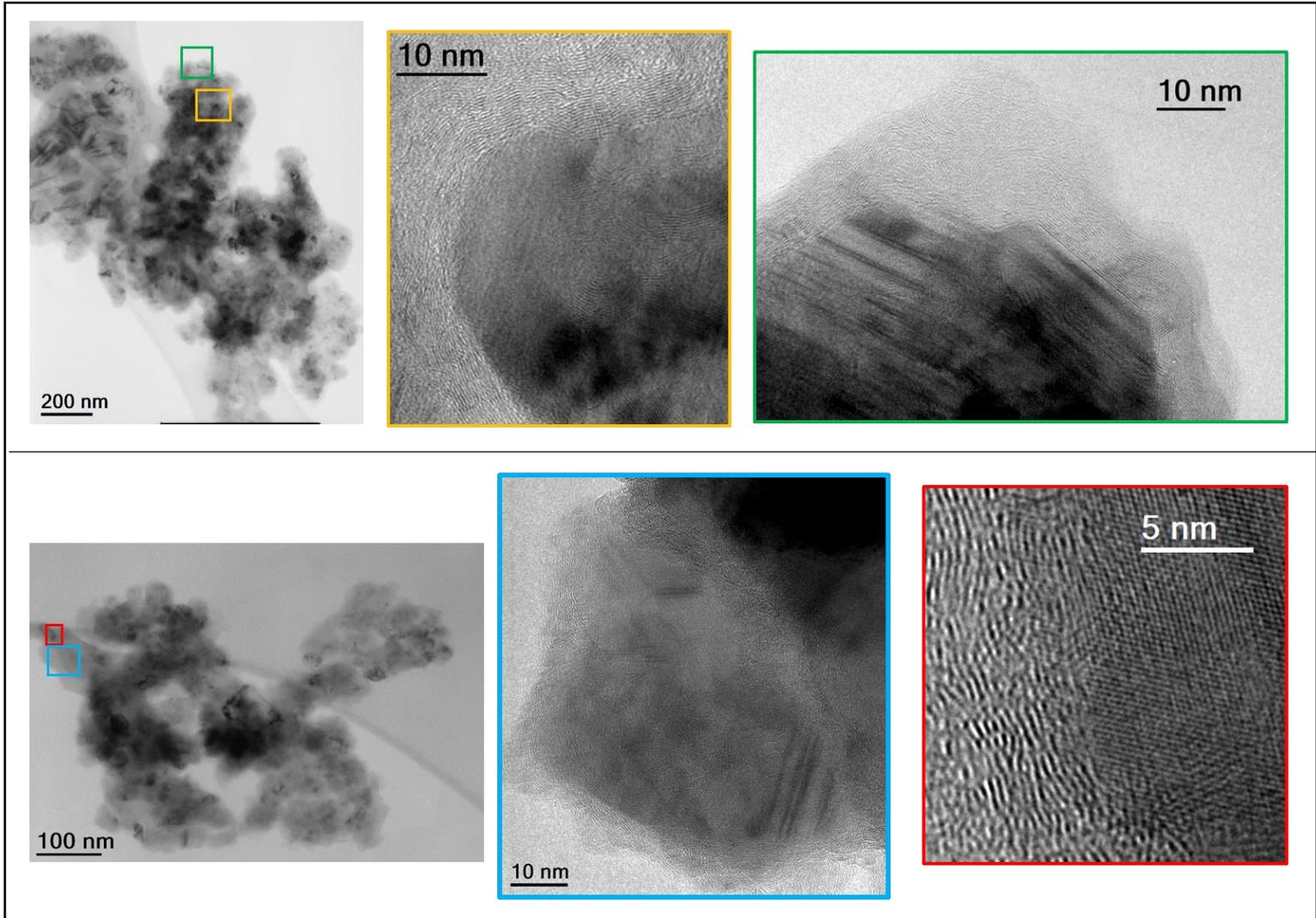


Figure 87. Clichés réalisés par MET après prélèvement du surnageant sur des agrégats enrobés de PyC après dépôt S12*.

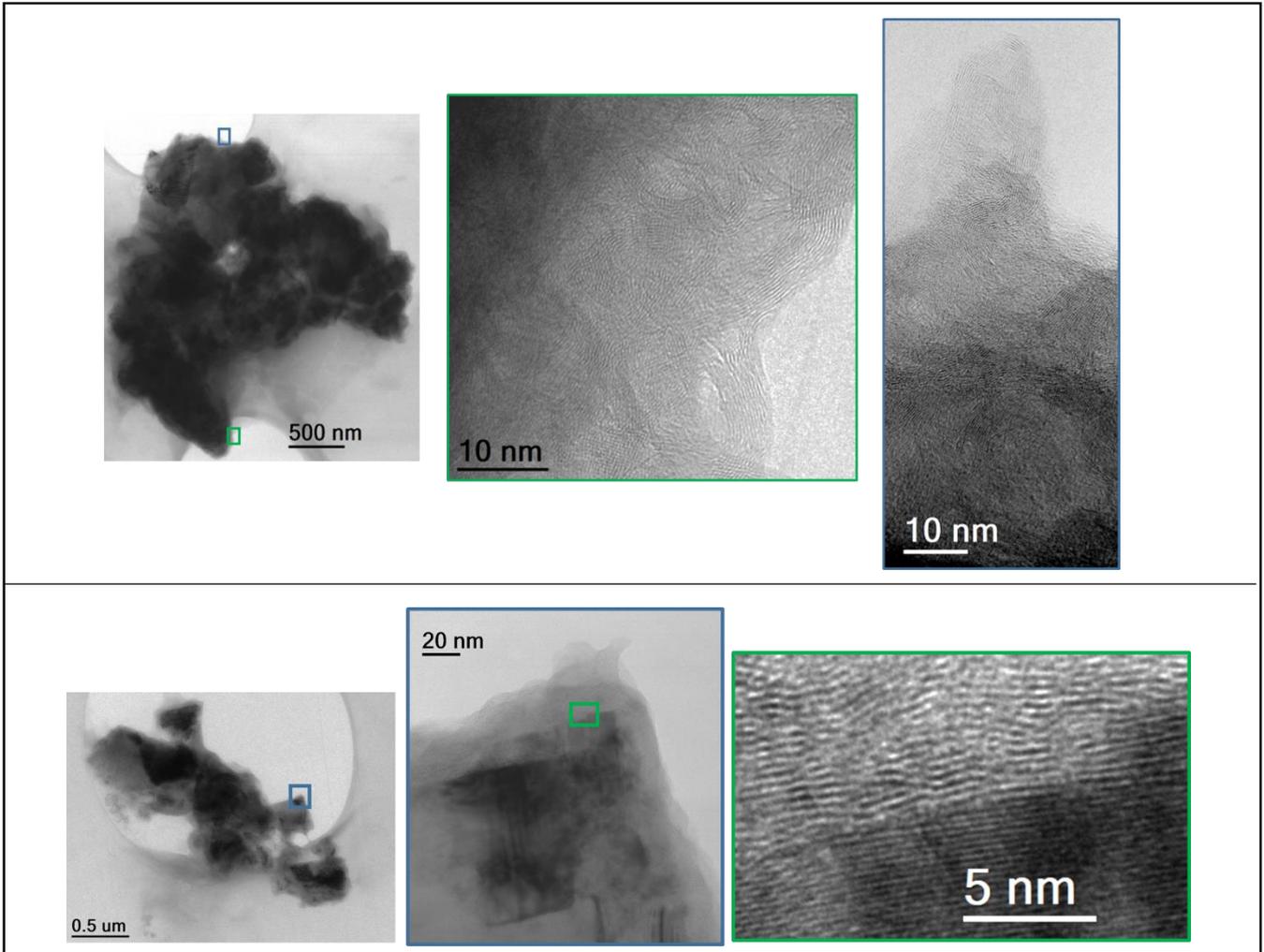


Figure 88. Clichés réalisés par MET après prélèvement du surnageant sur des agrégats enrobés de PyC après dépôt M12*.

Ces premiers résultats sont donc encourageants pour la suite. En effet, la désagglomération sous ultrasons permet d'ores et déjà de recueillir des entités qui conservent d'une part, des tailles potentiellement compatibles avec le procédé d'imprégnation d'une préforme fibreuse et d'autre part, la présence de PyC sans décohésions à l'interface SiC/PyC. Nous devons vérifier si cette tendance est observée en utilisant des moyens de désagglomération plus efficaces tels que le broyage à billes ou l'utilisation d'un mélangeur à fort cisaillement.

Pour la suite, ces observations suggèrent qu'une étude rhéologique des poudres après dépôt doit être entamée. Elle permettrait d'évaluer, à partir de mesures faites sur plusieurs échantillons, issus d'un même lot, une contrainte maximale à appliquer afin de disperser la totalité des agglomérats.

III. Bilan de l'étude sur les poudres de SiC

L'étude présentée sur les poudres de SiC a permis de démontrer la faisabilité de traiter des poudres submicroniques en CVD lit fluidisé. Nous résumons maintenant les différents résultats obtenus.

Tout d'abord, en ce qui concerne l'étude hydrodynamique, nous assistons pour les deux poudres SiC_M et SiC_{Catalyst} à une mise en fluidisation sous formes d'agglomérats, dont les caractéristiques coïncident avec le régime ABF (fluidisation bouillonnante d'agglomérats). Si ce régime de fluidisation est facilement identifiable dans le cas des poudres SiC_{Catalyst}, à partir des diagrammes d'expansion et de perte de charge, ceci n'est pas le cas pour les poudres SiC_M. En effet, ces dernières possèdent des agglomérats fragiles qui empêchent la reproductibilité lors du tracé de la perte de charge du gaz à la traversée du lit fluidisé. Une série de traitements thermiques en lit fluidisé a permis toutefois de surmonter cette difficulté en provoquant la consolidation des agglomérats. Le régime de fluidisation décrit pour ces deux poudres correspond au régime ABF. En raison de la taille importante des agglomérats de SiC_M, leur mise en fluidisation s'établit à une vitesse du gaz bien plus élevée que celle concernant les poudres de SiC_{Catalyst}. Des essais menés sous vibration ont montré dans le meilleur des cas (**A = 10 % et f = 50 Hz**) une diminution nette de la valeur d' U_{mf} , sans pour autant réduire la taille moyenne des agglomérats de SiC_M. Par conséquent, nous avons fait le choix de ne pas utiliser la vibration pour les expériences en CVD.

Du point de vue de la réactivité chimique, les essais menés en CVD sur des agglomérats stationnaires de SiC ont mis en évidence, lorsque la température de dépôt est supérieure à 900 °C, un comportement assez semblable à celui obtenu sur les particules Al₂O₃ – P. Pour certains essais, notamment pour ceux impliquant une faible hauteur du lit, des pertes en espèces réactives se sont déclarées à travers les bulles, causant ainsi la baisse du rendement de dépôt. Outre ces résultats, nous avons démontré qu'en travaillant avec des conditions de dépôt proches de celles utilisées pour les poudres d'alumine poreuses, les espèces chimiques sont capables de s'infiltrer à cœur des agglomérats et d'y produire un dépôt de PyC. La densification est alors stoppée lorsque la surface des agglomérats est colmatée par le dépôt de PyC. Ce phénomène a été mis en évidence pour la poudre SiC_{Catalyst}, à partir des analyses effectuées en porosimétrie et en microscopie électronique en transmission. Nous devons encore confirmer ce résultat pour la poudre SiC_M en poursuivant la série d'expérimentations M1m*. Les analyses en granulométrie réalisées sur des poudres revêtues montrent qu'il est possible de conserver une population submicronique voire micronique en solution, tant que le bouchage de la surface des agglomérats n'a pas lieu. Les observations par MET sur les échantillons issus des solutions révèlent des paquets de grains englobés par du PyC d'épaisseur variable.

Conclusion générale et perspectives.

Bilan global

Durant ce travail, un réacteur de CVD à lit fluidisé vibré sous basse pression et haute température a été mis au point et testé pour le dépôt de pyrocarbone sur des poudres céramiques de faibles tailles de particules, soit en alumine poreuse ou non-poreuse, soit en carbure de silicium. Des jeux de conditions expérimentales ont été identifiés pour obtenir des dépôts satisfaisants pour toutes les poudres. En fonction des caractéristiques des poudres (nature chimique, taille des particules/grains, porosité, surface spécifique), des analyses des transferts de masse et de chaleur ont permis d'apporter une compréhension du procédé suffisante pour permettre de le maîtriser et d'optimiser le montage. Enfin, il a été montré qu'il est possible de fabriquer des poudres de SiC enrobé de PyC adhérent, potentiellement utilisables en tant que matrices dans des composites à matrice céramique (CMC).

L'étude réalisée sur les poudres d'alumine, l'une étant mésoporeuse et l'autre compacte, a été particulièrement déterminante. Outre la compréhension des phénomènes physico-chimiques survenant lors du dépôt, cette étude a permis d'améliorer l'installation expérimentale vis-à-vis de la température de fonctionnement et de sa sécurité. Le procédé conçu à l'origine au LCTS possédait en effet une zone critique d'évacuation de la chaleur qui limitait grandement son utilisation. En isolant cette zone du reste du lit, nous avons pu apporter la solution technologique.

L'étude menée en CVD a permis par la suite de vérifier l'influence de la surface spécifique sur les performances du procédé. Ainsi, similairement à l'étude réalisée au LGC à partir de silane [88][89][90][91][92][93], nous avons mis en évidence, en fonction des poudres étudiées, des comportements différents du procédé. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 27.

Surface spécifique	Elevée (cas AL_2O_3 -P)	Faible (cas AL_2O_3 -NP)
Propriétés en CVD lit fluidisé	Cinétique hétérogène favorisée	Cinétique hétérogène défavorisée Maturation de la phase gazeuse.
	Très bons rendements (> 80 %) entre 800 et 970 °C	Mauvais rendements (< 60 %) à $T < 1050$ °C
	Espèces chimiques consommées sur la partie basse du lit	Espèces chimiques consommées tout le long du lit.
	Épaisseur du PyC de l'ordre du nanomètre	Épaisseur du PyC de l'ordre de la centaine de nanomètre

Tableau 27. Caractéristiques du dépôt de PyC en CVD lit fluidisé ex-propane en fonction de la surface spécifique des poudres.

A la différence des essais menés aux LGC, sur des particules d'alumine non poreuses, le dépôt de PyC ne conduit pas à la prise en masse de la couche, y compris pour des débits de gaz relativement élevés ($Q_{C_3H_8} = 200$ sccm). Dans le cas des poudres poreuses, l'analyse des résultats en microscopie électronique en transmission ainsi qu'en porosimétrie par adsorption d'azote, à partir des méthodes BET et BJH, montre que le carbone se dépose principalement à l'intérieur des pores, même les plus petits, et que la majeure partie de la surface spécifique participe au dépôt.

Par la suite, on démontre que le comportement du procédé vis-à-vis des poudres de SiC est finalement assez proche de celui des poudres poreuses. En effet, ces poudres possèdent une surface spécifique relativement importante et s'agglomèrent à la suite de plusieurs traitements thermiques en formant des entités stables et poreuses. Leur taille est de l'ordre de la centaine de microns. Lors du dépôt CVD, l'infiltration des espèces chimiques à l'intérieur de ces agglomérats a été mise en évidence, à cœur et de façon homogène, à partir des moyens de caractérisation. De plus, il a été montré que lorsque le dépôt de PyC ne colmate pas la surface des agglomérats, il est possible de récupérer partiellement, par voie liquide, des paquets de grains de taille submicronique voire micronique enrobés de dépôt. Ces résultats sont encourageants et devront permettre par la suite d'engager d'autres études.

Perspectives :

Les perspectives qui ressortent de ces travaux sont basées en premier lieu, sur la compréhension du procédé. Plusieurs axes ont été identifiés :

-La compréhension des transferts thermiques impliqués dans le réacteur, en particulier entre le lit fluidisé et la paroi du tube, mériterait d'être approfondie en présence de gaz réactifs (sans compter l'effet du dépôt de PyC). Si la génération de dihydrogène lors du dépôt, semble être une hypothèse sérieuse pour expliquer l'accélération des échanges de chaleur à travers la zone non chauffée, nous pensons que ce n'est pas la seule. D'autres phénomènes plus complexes sont également à étudier, tels que la modification des propriétés électriques du lit, en raison de la présence d'espèces chimiques réactives en surface des particules. Ce phénomène pourrait contribuer également à réduire l'espace inter-particulaire dans l'émulsion, et donc à favoriser le dégagement de chaleur à travers la paroi non chauffée. La mesure des propriétés électriques en lit fluidisé avant, pendant et après le dépôt s'avérerait intéressante afin de progresser dans cette réflexion. Cette étude permettra également d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes triboélectriques se déroulant en lit fluidisé.

-Le deuxième axe concerne la fluidisation des poudres. Nous pouvons encore améliorer notre compréhension sur la fluidisation des particules fines, en particulier sur la poudre SiC_M. En effet, bien que les poudres soient fluidisées exclusivement sous formes d'agglomérats, nous devons établir un

protocole de manière plus précise ; l'état de consolidation doit pouvoir être quantifié et maîtrisé afin de contrôler les conditions initiales. L'étude peut être élargie à d'autres gammes de vitesses de gaz, voire à d'autres températures du lit, y compris à l'ambiante. Il s'agira là aussi de réaliser des essais interrompus en fluidisation, en prévoyant une étape de caractérisation des poudres basée sur une approche rhéologique. Des tests micromécaniques pourront permettre d'évaluer la contrainte d'agglomération, elle-même dépendante des forces inter-particulaires mise-en jeu, de la taille des particules primaires ainsi que celle des agglomérats [132]. Partant de cette étude, il serait intéressant de développer des stratégies afin de promouvoir le comportement dynamique des agglomérats. En effet, ce comportement garantirait d'une part, l'infiltration des espèces chimiques quel que soit le choix du précurseur et d'autre part, la désagglomération en voie liquide, notamment pour l'étape d'imprégnation des préformes fibreuses.

-Un troisième axe d'approfondissement concerne la compréhension des mécanismes physico-chimiques impliqués lors du dépôt de PyC sur les poudres d'alumine non poreuses. L'analyse des gaz en sortie du réacteur ainsi que l'utilisation de substrat modèle, placé à l'intérieur du lit, seront des outils précieux pour réaliser cette étude. En testant d'autres conditions de dépôt, nous pourrions aussi évaluer la possibilité d'obtenir d'autres variétés de pyrocarbone, en particulier les pyrocarbones fortement anisotropes. D'après Bourrat et coll [77], le PyC rugueux est obtenu à partir d'espèces chimiques issues d'une très faible maturation de la phase gazeuse. Ces essais pourraient donc être envisagés en diluant fortement le précurseur. D'autre part, la température de dépôt, qui est aussi un paramètre influençant la texturation du PyC, est limitée à 1050 °C avec l'installation expérimentale actuelle. Il serait judicieux de la modifier afin d'atteindre des températures supérieures à 1600°C ; le PyC hautement anisotrope décrit par Bokros [73], [74], à partir du méthane, est obtenu à 1900 °C via le procédé de dépôt CVD en lit à jet. Enfin, l'utilisation d'hydrocarbures insaturés (éthylène, propylène) voire aromatiques de type xylène (benzène, toluène...) comme précurseur de dépôt, peut être envisagée afin d'améliorer l'anisotropie des dépôts de PyC.

Enfin, un quatrième axe est la modélisation locale de l'ensemble des transferts thermiques et de matière se produisant dans le réacteur CVD à lit fluidisé, à partir de modèles issus de la mécanique des fluides numérique (Computational Fluid Dynamics). Ces modèles ont démontré leur capacité à décrire le comportement hydrodynamique d'écoulements multiphasiques complexes. Les deux approches les plus communément utilisées pour la modélisation des systèmes diphasiques gaz-solide sont les méthodes à phases séparées (Two Fluid Model) et les méthodes à éléments discrets (Discrete Element Method). Cette étude pourrait s'inspirer des travaux effectués par Mendes et coll [138] sur la modélisation des dépôts CVD en lit à jet.

D'autres perspectives, basées sur l'application matériaux des poudres revêtues, sont proposées en second lieu de ces travaux :

-Les poudres de SiC revêtues de carbone peuvent d'ores et déjà être utilisées pour élaborer des matrices céramiques. Cette perspective ne sera pas développée par souci de confidentialité.

- Enfin, selon la nature du substrat ou de l'élément à déposer, la technologie CVD à lit fluidisé donne la possibilité, à long terme, d'entreprendre au LCTS diverses études menant à l'élaboration de matériaux de très haute technologie. Par exemple, le dépôt de PyC sur des fibres courtes en SiC a été expérimenté au cours de la thèse. Les résultats de cette étude, non divulgués dans ce manuscrit, font actuellement l'objet de deux demandes d'inventions, ce qui laisse présager de nouvelles opportunités. On peut également penser à des poudres enrobées spécifiques pour la fabrication additive de céramiques par SLS (Selective Laser Sintering).

Références bibliographiques

- [1] R. Naslain, « Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview », *Composites Science and Technology*, vol. 64, n° 2, p. 155- 170, févr. 2004.
- [2] N. Carrère, E. Martin, et J. Lamon, « The influence of the interphase and associated interfaces on the deflection of matrix cracks in ceramic matrix composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 31, n° 11, p. 1179- 1190, nov. 2000.
- [3a] G. S. Corman et K. Luthra, « Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™) », in *Handbook of Ceramic Composites*, N. P. Bansal, Éd. Boston, MA: Springer US, p. 99- 115, 2005.
- [3b] G.S. Corman et K. Luthra, « Melt infiltrated ceramic composites (Hipercomp™) for gas turbine engine applications », *Continuous Fiber Ceramic Composites Program : Phase II, Period 1994-2005*.
- [4] J. Roger, L. Guesnet, A. Marchais, et Y. Le Petitcorps, « SiC/Si composites elaboration by capillary infiltration of molten silicon », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 747, p. 484- 494, mai 2018.
- [5] A. Sanjurjo, M. C. H. McKubre, et G. D. Craig, « Chemical vapor deposition coatings in fluidized bed reactors », *Surface and Coatings Technology*, vol. 39- 40, p. 691- 700, déc. 1989.
- [6] D. Kunii et O. Levenspiel, « Chapter 1 - Introduction », in *Fluidization Engineering (Second Edition)*, D. Kunii et O. Levenspiel, Éd. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 1- 13, 1991.
- [7] J.F. Large et P. F. Guigon, « Echangeur à lit fluidisé pour transfert de chaleur », EP0199655A1, oct. 29, 1986.
- [8] A. Corma et A. V. Orchillés, « Current views on the mechanism of catalytic cracking », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 35- 36, p. 21- 30, avr. 2000.
- [9] R. Pujan, S. Hauschild, et A. Gröngröft, « Process simulation of a fluidized-bed catalytic cracking process for the conversion of algae oil to biokerosene », *Fuel Processing Technology*, vol. 167, p. 582- 607, déc. 2017.
- [10] C. Loha, P. K. Chatterjee, et H. Chattopadhyay, « Performance of fluidized bed steam gasification of biomass – Modeling and experiment », *Energy Conversion and Management*, vol. 52, n° 3, p. 1583- 1588, mars 2011.
- [11] M. Corrias, B. Caussat et J. Durant, « Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process », *Chemical Engineering Science*, vol. 58, n° 19, p. 4475- 4482, oct. 2003.
- [12] R. Philippe et coll, « Kinetic study of carbon nanotubes synthesis by fluidized bed chemical vapor deposition », *AIChE Journal*, vol. 55, n° 2, p. 450- 464, 2009, doi: 10.1002/aic.11676.
- [13] J. C. Ward, « Turbulent Flow in Porous Media », *Journal of the Hydraulics Division*, vol. 90, n° 5, p. 1- 12, 1964.
- [14] J. F. Davidson et D. Harrison « Fluidised particles », Cambridge University Press, New York, 155 pages, 1963.
- [15a] M. Leturia et K. Saleh, « Fluidisation gaz-solide - Bases et théorie », *Technique de l'ingénieur*, p. 29, 2014.
- [15b] M. Leturia et K. Saleh, « Fluidisation gaz-solide - Particules fines et nanoparticules », *Technique de l'ingénieur*, 2016.
- [16] D. Geldart, « Types of gas fluidization », *Powder Technology*, vol. 7, n° 5, p. 285- 292, mai 1973.
- [17] D. Geldart, « Chapter 6 - Gas fluidization », *Principles of powder technology (First ed., pp. 119-142)*, New York, USA: John Wiley & Sons Ltd, 1990.
- [18] K. Rietema, « The effect of interparticle forces on the expansion of a homogeneous gas-fluidised bed », *Chemical Engineering Science*, vol. 28, n° 7, p. 1493- 1497, juill 1973.
- [19] J. Werther et O. Molerus, « The local structure of gas fluidized beds. The spatial distributions of bubbles International », *Journal of Multiphase Flow*, 1, p. 123-138, 1973.

- [20] D. Kunii et O. Levenspiel, « Chapter 7 - Entrainment and Elutriation from Fluidized Beds », in Fluidization Engineering (Second Edition), D. Kunii et O. Levenspiel, Éd. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 165- 192, 1991.
- [21] S. Ergun et A. Orning, « Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds », Ind. Eng. Chem., vol. 41, n° 6, p. 1179- 1184, juin 1949.
- [22] P.C. Carman, « Fluid flow through granular beds », Transactions, Institution of Chemical Engineers, London, 15: 150-166, 1937.
- [23] J. Kozeny, « Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden Sitzungsber Akad », Wien, 136(2a): 271-306, 1927.
- [24] C. Jean-Pierre, G. Christophe, et L. Alain, « Phénomènes de transfert en génie des procédés », Lavoisier, 2008.
- [25] C.Y. Wen et Y.H. Yu, « Mechanics of Fluidization », The Chemical Engineering Progress Symposium Series, 162, p.100-111, 1966.
- [26] « Drag Force on Solid Particles in Fluids ». <http://www.msubbu.in/ln/fm/Unit-IV/Drag.htm>.
- [27] L.G. Gibilaro, « Fluidization Dynamics », 1st Edition-Butterworth Heinemann, 2001.
- [28] G.H. Qian, I. Bágyi, I. W. Burdick, R. Pfeffer, H. Shaw, et J. G. Stevens, « Gas–solid fluidization in a centrifugal field », AIChE J. 47, 2001.
- [29] H. C. Hamaker, « The London-van der Waals attraction between spherical particles », Physica 4, 1058, 1937.
- [30] J. Visser, « van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization », Powder Technol., vol.58, p. 1-10, oct.1989.
- [31] J. Chaouki, C. Chavarie, D. Klvana, et G. Pajonk, « Effect of interparticle forces on the hydrodynamic behaviour of fluidized aerogels », Powder Technology, vol. 43, n° 2, p. 117- 125, juill. 1985.
- [32] L. Massimilla et G. Donsi, « Cohesive forces between particles of fluid-bed catalysts », Powder Technology, vol. 15, n° 2, p. 253- 260, nov. 1976.
- [33] J. Krupp, « Particle adhesion theory and experiment », Advances in Colloid and Interface Science, vol. 1, n° 2, p. 111- 239, mai 1967.
- [34] S. G. Leon Escalante, G. Dominguez, et G. Touchard, « Phénomènes électrostatiques dans les lits fluidisés et nouvelle méthode pour la mesure de la vitesse minimale de fluidisation dans les matériaux pulvérulents », Journal of Electrostatics, vol. 60, n° 1, p. 1- 13, janv. 2004.
- [35] J. P. K. Seville, C. D. Willett, et P. C. Knight, « Interparticle forces in fluidisation: a review », Powder Technology, vol. 113, n° 3, p. 261- 268, déc. 2000.
- [36] U. El Shamy et T. Gröger, « Micromechanical aspects of the shear strength of wet granular soils », Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech., vol. 32, n° 14, p. 1763- 1790, oct. 2008.
- [37] Y. Wang, Y. Cheng, Y. Jin, et H. T. Bi, « On impacts of solid properties and operating conditions on the performance of gas-solid fluidization systems », Powder Technology, vol. 172, n° 3, p. 167- 176, mars 2007.
- [38] J. S. M. Botterill, Y. Teoman, et K. R. Yüregir, « The effect of operating temperature on the velocity of minimum fluidization, bed voidage and general behaviour », Powder Technology, vol. 31, n° 1, p. 101- 110, janv. 1982.
- [39] A. Mathur, S. C. Saxena, et Z. F. Zhang, « Hydrodynamic characteristics of gas-fluidized beds over a broad temperature range », Powder Technology, vol. 47, n° 3, p. 247- 256, août 1986.
- [40] J.R. Rodriguez Ruvalcaba, B. Caussat, M. Hémati, J.P. Couderc, « Étude hydrodynamique des lits fluidisés sous vide et sous haute température », The Canadian Journal of Chemical Engineering - Wiley Online Library, 1999. 7
- [41] J. Shabanian et J. Chaouki, « Hydrodynamics of a gas–solid fluidized bed with thermally induced interparticle forces », Chemical Engineering Journal, vol. 259, p. 135- 152, janv. 2015.
- [42] P. Lettieri, J. G. Yates, et D. Newton, « The influence of interparticle forces on the fluidization behaviour of some industrial materials at high temperature », Powder Technology, vol. 110, n° 1, p. 117- 127, mai 2000.

- [43] K. Kusakabe, T. Kuriyama, et S. Morooka, « Fluidization of fine particles at reduced pressure », *Powder Technology*, vol. 58, n° 2, p. 125- 130, juin 1989.
- [44] M.F. Llop, F. Madrid, J. Arnaldos, et J. Casal, « Fluidization at vacuum conditions. A generalized equation for the prediction of minimum fluidization velocity », *Chemical Engineering Science*, vol. 51, n° 23, p. 5149- 5157, déc. 1996.
- [45] R. Harris, et A.E Wraith, « Fluidization of mineral concentrate at reduced pressure », *Miner Eng*, p.993-1002, vol. 5, 1992.
- [46] S. Morooka, K. Kusakabe, A. Kobata, et Y. Kato, « Fluidization state of ultrafine powders. », *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ*, vol. 21, n° 1, p. 41- 46, 1988.
- [47] A.W. Pacek et A.W. Nienow, « Fluidisation of fine and very dense hardmetal powders », *Powder Technology*, vol. 60, n° 2, p. 145- 158, févr. 1990.
- [48] W. Yao, G. Guangsheng, W. Fei, et W. Jun, « Fluidization and agglomerate structure of SiO₂ nanoparticles », *Powder Technology*, vol. 124, n° 1- 2, p. 152- 159, avr. 2002.
- [49] C. Zhu, Q. Yu, R.N. Dave, et R. Pfeffer, « Gas fluidization characteristics of nanoparticle agglomerates », *AIChE Journal*, vol. 51, n° 2, p. 426- 439, 2005.
- [50] C.H. Nam, R. Pfeffer, R.N. Dave, et S. Sundaresan, « Aerated vibrofluidization of silica nanoparticles », *AIChE J.*, vol. 50, n° 8, p. 1776- 1785, août 2004.
- [51] L. F. Hakim, J. L. Portman, M. D. Casper, et A. W. Weimer, « Aggregation behavior of nanoparticles in fluidized beds », *Powder Technology*, vol. 160, n° 3, p. 149- 160, déc. 2005.
- [52] L. Cadoret, N. Reuge, S. Pannala, C. Rossignol, J. Dexpert-Ghys, et B. Caussat, « Silicon Chemical Vapor Deposition on macro and submicron powders in a fluidized bed », *Powder Technol.*, vol. 190, n° 1, p. 185- 191, mars 2009.
- [53] J.M. Valverde, et A. Costellanos « Fluidization of nanoparticles: A modified Richardson- Zaki Law », *AIChE Journal*, Wiley Online Library, 2006.
- [54] E. Jareiz, S. Kimura, et O. Levenspiel, « Vibrating beds of fine particles : estimation of interparticle forces from expansion and pressure drop experiments », *Powder Technology*, vol 76, p. 23-30, 1992.
- [55] S. Mori, et A. Yamamoto, « Vibro fluidization of group-C particles and its industrial applications », *AIChE Symposium Series 2*, 1990.
- [56] C. Xu et J. Zhu, « Parametric study of fine particle fluidization under mechanical vibration », *Powder Technology*, vol. 161, n° 2, p. 135- 144, janv 2006.
- [57] E.K. Levy et B. Celeste, « Combined effects of mechanical and acoustic vibrations on fluidization of cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 163, n° 1, p. 41- 50, avr. 2006.
- [58] Y. Mawatari, Y. Tatemoto, K. Noda, M. Yamamura, et H. Kage, « vibro-fluidization characteristics for size arranged agglomerates », *Proc.of the q2th Int. Conf. on Fluidization*, Vancouver, Canada, 2007.
- [59] J. R. Wank, S. M. George, et A. W. Weimer, « Vibro-fluidization of fine boron nitride powder at low pressure », *Powder Technol.*, vol. 121, n° 2, p. 195- 204, nov 2001.
- [60] L. Cadoret, « Étude d'un procédé de dépôt de silicium par CVD sur poudres cohésives submicroniques en lit fluidisé vibré », *These de doctorat*, Toulouse, INPT, 2007.
- [61] E. Marring, A. C. Hoffmann, et L. P. B. M. Janssen, « The effect of vibration on the fluidization behaviour of some cohesive powders », *Powder Technology*, vol. 79, n° 1, p. 1- 10, avr 1994.
- [62] S. Alavi et B. Caussat, « Experimental study on fluidization of micronic powders », *Powder Technology*, vol. 157, n° 1, p. 114- 120, sept 2005.
- [63] H. O. Pierson, « *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques* », *Materials Science and Process Technology Series*, Park Ridge, NJ, USA, 1st edition, 1988.
- [64] F. Langlais et G. L. Vignoles, « 5.4 Chemical Vapor Infiltration Processing of Ceramic Matrix Composites », in *Comprehensive Composite Materials II*, P. W. R. Beaumont et C. H. Zweben, Éd. Oxford: Elsevier, 2018, p. 86- 129.
- [65] R. Naslain, F. Langlais, et R. Fedou, « the CVI-processing of ceramic matrix composites », *J. Phys. Colloq.*, vol. 50, n° C5, mai 1989.

- [66] R. O. Grisdale, A. C. Pfister, et W. V. Roosbroeck, « Pyrolytic Film Resistors: Carbon and Borocarbon », *Bell System Technical Journal*, vol. 30, n° 2, p. 271- 314, 1951.
- [67] R. O. Grisdale, « The Formation of Black Carbon », *Journal of Applied Physics*, vol. 24, n° 9, p. 1082- 1091, sept. 1953.
- [68] D. Hélarly, V. Basini, et F. Cellier, « Pyrocarbon materials for high temperature reactor fuels », vol. 94, p. 662- 663, janv. 2006.
- [69] G.L. Vignoles, P. Weisbecker, J.M. Leyssale, S. Jouannigot, et G. Chollon, « Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances », p. 25, 2015.
- [70] A. Oberlin « Chemistry and Physics of Carbon », P.A. Thrower, Marcel Dekker Inc., Editors, New York, Vol. 22, 1-143, 1989.
- [71] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, et F. Doux, « Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light », *J. Mater. Res.*, vol. 15, n° 1, p. 92- 101, janv 2000.
- [72] J.M. Vallerot et X. Bourrat, « Pyrocarbon optical properties in reflected light », *Carbon*, vol. 44, n° 8, p. 1565- 1571, juill. 2006.
- [73] J. C. Bokros, « The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed », *Carbon*, vol. 3, n° 1, p. 17- 29, juill. 1965.
- [74] J.C. Bokros, « Variation in the crystallinity of carbons deposited in fluidized beds », *Carbon*, vol. 3, n° 2, p. 201- 211, oct 1965.
- [75] D. Hélarly, O. Dugne, et X. Bourrat, « Advanced characterization techniques for SiC and PyC coatings on high-temperature reactor fuel particles », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 373, n° 1- 3, p. 150- 156, févr 2008.
- [76] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, et G. L. Vignoles, « Low temperature pyrocarbons: a review », *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, n° 6, p. 1090- 1095, oct 2006.
- [77] X. Bourrat, J.-M. Vallerot, F. Langlais, et G. L. Vignoles, « La croissance des pyrocarbones », *L'Actualité Chimique* n° 295-296, p. 57-61, 2006.
- [78] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, et M. Brendlé, « Regenerative laminar pyrocarbon », *Carbon*, vol. 40, n° 15, p. 2931- 2945, janv 2002.
- [79] H. Le Poche, « Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse », *Thèse de doctorat, Bordeaux 1, 2003.*
- [80] A. Devi, « Fifteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition : Proceedings of the International Symposium », *The Electrochemical Society, 2005.*
- [81] O. Féron, « CVD/CVI du pyrocarbure : analyse in situ de la phase gazeuse ; études cinétique et structurale », *Thèse de doctorat, Bordeaux 1, 1998.*
- [82] J. Lavenac, « CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane : Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure », *Thèse de doctorat, Bordeaux 1, 2000.*
- [83] J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron, et R. Naslain, « Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites », *Composites Science and Technology*, vol. 61, n° 3, p. 339- 345, févr 2001.
- [84] B. Farbos, « Nanoscale structure and texture of highly anisotropic pyrocarbons revisited with transmission electron microscopy, image processing, neutron diffraction and atomistic modeling », *Carbon*, vol. 80, p. 472- 489, déc 2014.
- [85] A. Ortega- Trigueros, J. Narciso, et M. Caccia, « Synthesis of high- surface area mesoporous SiC with hierarchical porosity for use as catalyst support », *Journal of the American Ceramic Society, 2020.*
- [86] A. Weibel, D. Mesguich, G. Chevallier, E. Flahaut, C. Laurent, « Fast and easy preparation of few-layered-graphene/magnesia powders for strong, hard and electrically conducting composites », *Carbon* vol.136, p. 270–279, 2018.
- [87] B. Caussat, « CVD sur poudres en couche fluidisée : dépôt de silicium à partir de silanes », *Thèse de doctorat, Toulouse, INPT, 1994.*

- [88] J. R. Rodriguez Ruvalcaba, « Contribution à l'étude du fonctionnement d'un réacteur de CVD à lit fluidisé », These de doctorat, Toulouse, INPT, 1997.
- [89] S. Kouadri Mostefa, « CVD sur poudres en couche fluidisée, traitement de poudres microporeuses », These de doctorat, Toulouse, INPT, 2000.
- [90] B. Caussat, M. Hemati, et J. P. Couderc, « Silicon deposition from silane or disilane in a fluidized bed—Part I: Experimental study », *Chemical Engineering Science*, vol. 50, n° 22, p. 3615- 3624, nov 1995.
- [91] J. R. Rodriguez Ruvalcaba, B. Caussat, et M. Hémati et J.P. Couderc, « Extension du procédé de dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé à des conditions opératoires peu conventionnelles: dépôts sur poudres poreuses et/ou sous pression réduite », *Chemical Engineering Journal*, vol. 73, n° 1, p. 61- 66, avr 1999.
- [92] J. R. Rodriguez Ruvalcaba, B. Caussat, M. Hemati, et J.-P. Couderc, « Influence des principaux paramètres opératoires sur le dépôt de silicium à partir de silane par CVD en lit fluidisé en vue de limiter les problèmes d'agglomération », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 78, n° 5, p. 955- 963, oct 2000
- [93] S. Kouadri Mostefa, P. Serp, M. Hemati, et B. Caussat, « Silicon Chemical Vapor Deposition (CVD) on microporous powders in a fluidized bed », p. 6, 2001.
- [94] N. Coppey, L. Noé, M. Monthieux, et B. Caussat, « Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of Silicon on Carbon Nanotubes for Li-Ion Batteries », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, n° 9, p. 8392- 8395, sept. 2011.
- [95] N. Coppey, « Nanotubes de carbone décorés par CVD en lit fluidisé : application en batterie lithium-ion », These de doctorat, Toulouse, INPT, 2013.
- [96] G. Antonini, « Lits fluidisés - Transferts de masse et de chaleur », *Technique de l'ingénieur*, p. 24, 2007.
- [97] D. Kunii et O. Levenspiel, « Chapter 13 - Heat Transfer between Fluidized Beds and Surfaces », in *Fluidization Engineering (Second Edition)*, Éd. Boston: Butterworth-Heinemann, p. 313- 336, 1991.
- [98] A. P. Baskakov, « Heat transfer to objects immersed in fluidized beds », *Powder Technol*, vol. 8, n° 5, p. 273- 282, nov 1973.
- [99] K. Yoshida, T. Ueno, et D. Kunii, « Mechanism of bed-wall heat transfer in a fluidized bed at high temperatures », *Chemical Engineering Science*, 29, p. 77 – 82, 1974.
- [100] H. S. Mickley et D. F. Fairbanks, « Mechanism of heat transfer to fluidized beds », *AIChE J*, vol. 1, n° 3, p. 374- 384, sept 1955.
- [101] S. Yagi et D. Kunii, « Studies on heat transfer near wall surface in packed beds », *AIChE Journal*, vol. 6, n° 1, p. 97- 104, 1960.
- [102] R. Wunder, « Wärmeübergang an vertikalen wärmetauscherflächen in gaswirbelschichten », PhD thesis, Technical University of Munich, 1980.
- [103] N. Kharchenko, et K. Makhorin, « The rate of heat transfer between a fluidized bed and an immersed body at high temperatures », *International Journal of Chemical Engineering*, 4(4) :650–654, 1964.
- [104] K. Yoshida, T. Ueno, et D. Kunii, « Mechanism of bed-wall heat transfer in a fluidized bed at high temperatures », *Chemical Engineering Science*, 29, p. 77 – 82, 1974.
- [105] G. Flamant, N. Fatah, et Y. Flitris, « Wall-to-bed heat transfer in gas—solid fluidized beds: Prediction of heat transfer regimes », *Powder Technology*, vol. 69, n° 3, p. 223- 230, mars 1992.
- [106] J.F. Davidson and D. Harrison, *Fluidized Particles*, Cambridge University Press, New York, 1963.
- [107] B. Caussat, M. Hémati, et J. P. Couderc, « Modélisation des réacteurs à lit fluidisé gaz—solide: prise en compte de la variation du débit gazeux due aux réactions chimiques », *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, vol. 58, n° 3, p. 223- 237, août 1995.

- [108] D. Kunii et O. Levenspiel, « Chapter 12 - Conversion of Gas in Catalytic Reactions », in Fluidization Engineering (Second Edition), D. Kunii et O. Levenspiel, Éd. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991, p. 277- 312.
- [109] K. Sharkouzadeh, « Calcul des réacteurs à lits fluidisés », Technique de l'ingénieur, Génie de la réaction chimique, mars 10, 1992.
- [110] D. Kunii et O. Levenspiel, « Chapter 11 - Particle-to-Gas Mass and Heat Transfer », in Fluidization Engineering (Second Edition), Éd. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991, p. 257- 276.
- [111] K. Kato et C.Y. Wen, « Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors », Chemical Engineering Science, vol. 24, n° 8, p. 1351- 1369, août 1969.
- [112] K. Kato et C.Y. Wen, Chem. Eng. Sci. 24, 1996 1351.
- [113] H. Kobayashi, F. Arai, T. Shiba. Chem. Engng Tokyo, vol. 29, p. 858, 1965.
- [114] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », Ann Phys vol°330, p.377-445, 1908.
- [115] H.C. Van de Hulst, « Light scattering by small particles », John Wiley & Sons, New York, 1957, New York, 1981.
- [116] C.F. Bohren et D.R. Huffman, « Absorption and scattering of light by small particles », John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [117] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, et T. Siemieniewska, « Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity », Pure Appl. Chem 57, 603, 1985.
- [118] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », Journal of the American Chemical Society, vol. 60, p. 309–319, 1938.
- [119] E. Barrett, L. Joyner, P.P. Halenda, « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms », Journal of the American Chemical Society, p.373–380, 1951.
- [120] C. Pierce, « The Frenkel-Halsey-Hill adsorption isotherm and capillarity condensation », J. Phys. Chem, p.1184–1187, 1960.
- [121] E.W. Washburn, « Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material », Proc Natl Acad Sci U S A, vol. 7, n° 4, p. 115- 116, avr 1921.
- [122] J. Lynch, « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation », Editions technip, 2001.
- [123] M. Karlik et B. Jouffrey, « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Formation des images », Article technique de l'ingénieur, sept 2008.
- [124] L. Vignoles, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, S. Jouannigot, et G. Chollon, « Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances », Technique de l'ingénieur, p. 25, 2015.
- [125] A. Khazaei « Synthesis and Characterization of γ -Alumina Porous Nanoparticles from Sodium Aluminate Liquor with Two Different Surfactants », International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 12, n° 4, p. 207- 214, nov. 2016.
- [126] M. Trueba et S. P. Trasatti, « γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects », European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 2005, n° 17, p. 3393- 3403, sept. 2005.
- [127] S. Mori et C. Y. Wen, « Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds », AIChE Journal, vol. 21, n° 1, p. 109- 115, 1975.
- [128] J. Rappeneau, M. Yvars, M. Bocquet, C. David, et A. Auriol, « Depot et propriétés d'un carbone pyrolytique peu orienté », Carbon, vol. 2, n° 2, p. 149- 161, oct. 1964.
- [129] G. K. White et M. L. Mingos, « Thermophysical properties of some key solids: An update », Int J Thermophys, vol. 18, n° 5, p. 1269- 1327, sept. 1997.
- [130] « Tableau émissivités en thermographie - La Librairie Thermographique », <http://www.thethermographiclibrary.org>

- [131] A. Griesser, « Réalisation de matériaux composites à conductivité thermique accrue pour l'aéronautique », These de doctorat, Bordeaux I, 2012.
- [132] F. Henry, P. Marchal, J. Bouillard, A. Vignes, O. Dufaud, et L. Perrin, « Assessment of the agglomeration's level for aluminum nanopowders : a rheological approach », nov. 2011.
- [133] A. Mendes, « Etude et modélisation des phénomènes d'écoulement et de transferts thermiques couplés aux mécanismes de dépôt lors de l'élaboration de particules enrobées dans un lit fluidisé à haute température », These de doctorat, Université de Perpignan, 2007.
- [134] M. Tassopoulos and D. E. Rosner, « Simulation of vapor diffusion in anisotropic particulate deposits », Chem. Eng. Sci. 47:421–443, 1992.
- [135] F. Langlais, H. Le Poche, J. Lavenac, O. Féron, « Multiple experimental investigation for understanding CVD mechanism. Example of laminar pyrocarbon deposition », In : Procs. 15th European Conference on Chemical Vapor Deposition, EuroCVD-15, Procs. Electrochem, 2005.
- [137] J. Lindler, « Synthèse par MOCVD de couches minces, d'hétérostructures et de superréseaux d'oxydes ferroélectriques et supraconducteurs », These de doctorat, Grenoble INPG, 1999.

Annexes

Annexe 1 : Caractérisations des poudres

a) Distributions granulométriques des poudres initiales

Cas Al₂O₃-NP

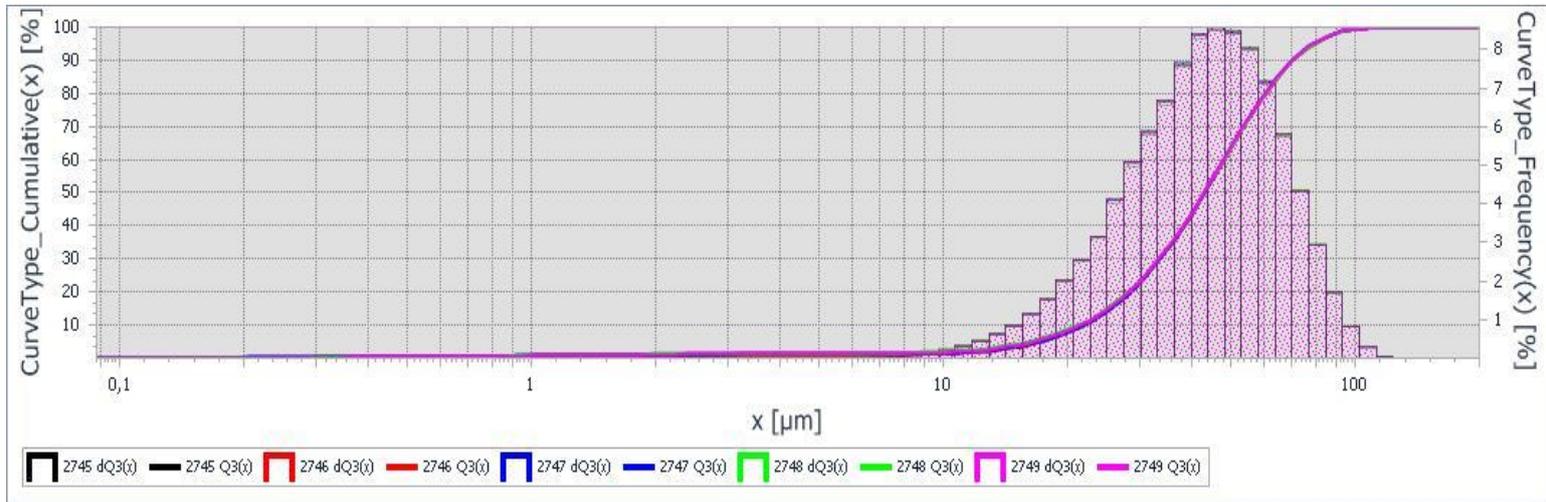


Figure 89. Distribution granulométrique des poudres compactes d'alumine.

Cas Al₂O₃-P

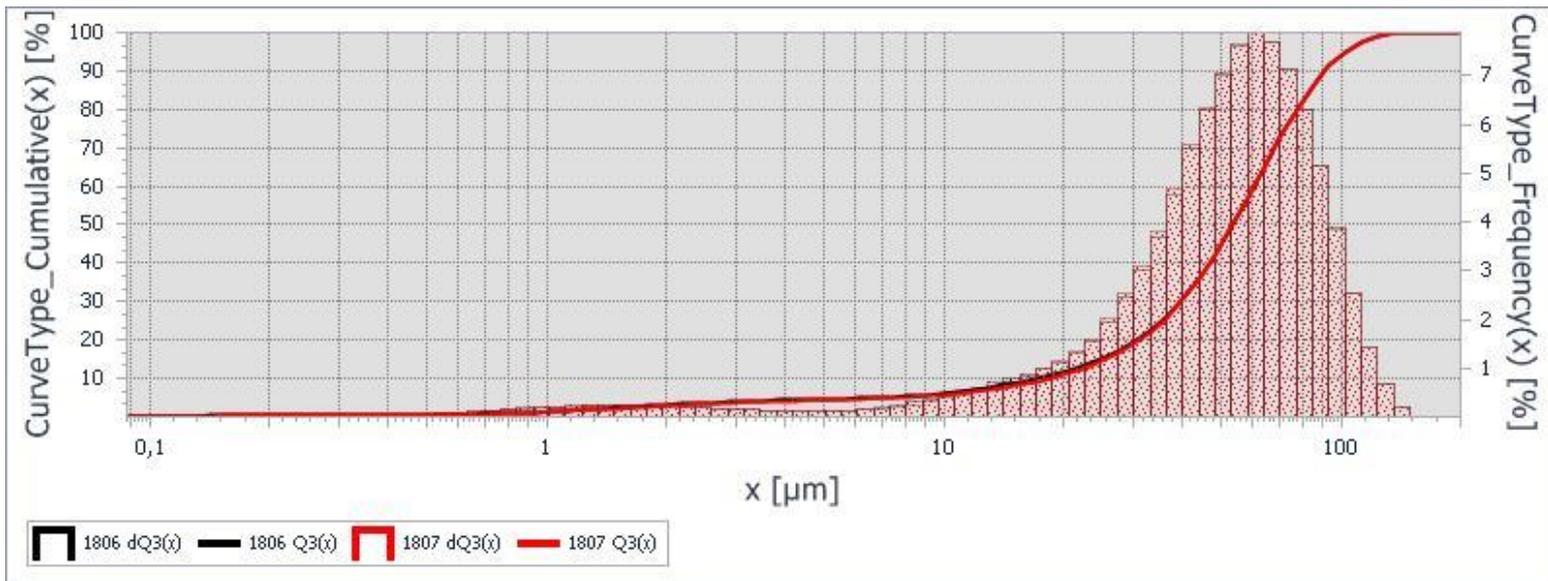


Figure 90. Distribution granulométrique des poudres poreuses d'alumine.

Cas SiC_M

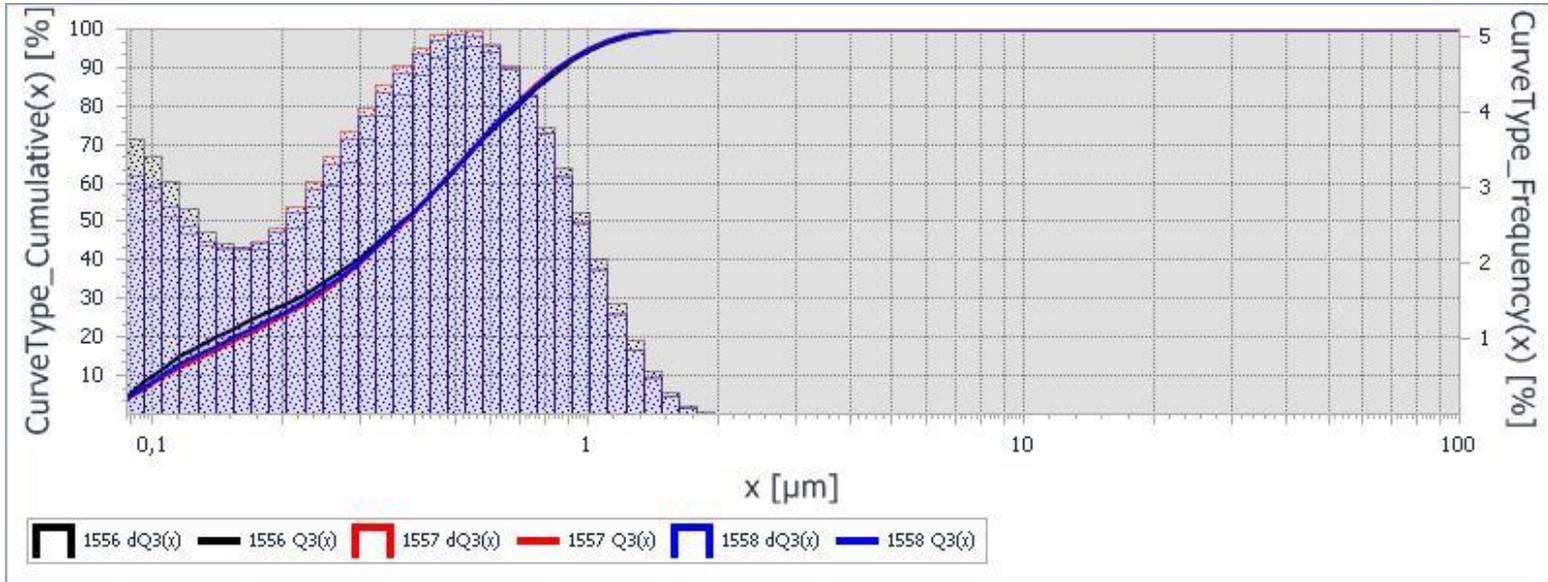


Figure 91. Distribution granulométrique des poudres SiC_M.

Cas SiC_{Catalyst}

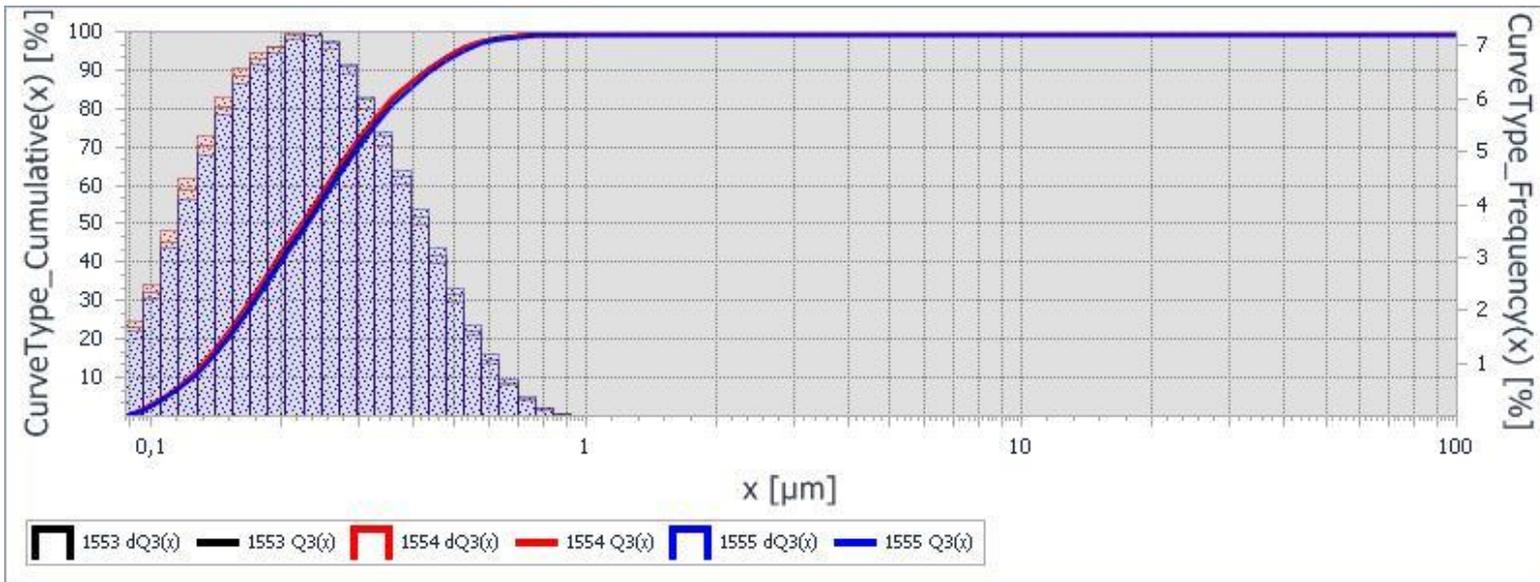


Figure 92. Distribution granulométrique des poudres SiC_{Catalyst}.

b) Analyse des poudres initiales en ATG

Cas SiC_{Catalyst}

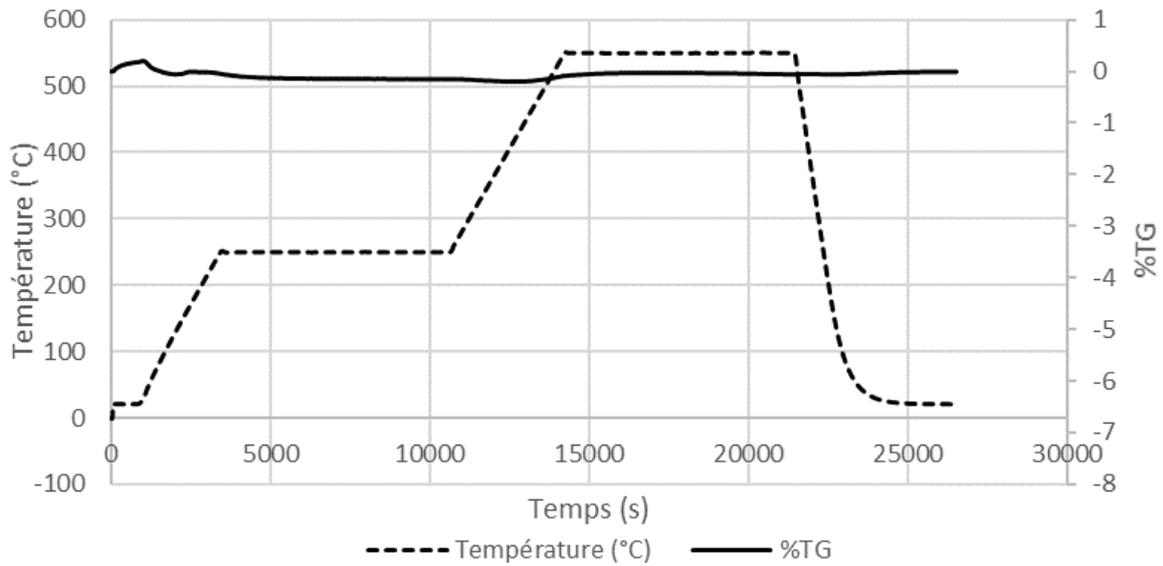


Figure 93. Analyse thermogravimétrique effectuée sous air sur la poudre SiC_{Catalyst}. Chaque cycle comprend deux paliers en température, l'un à 250 °C et l'autre à 550 °C

Cas SiC_M

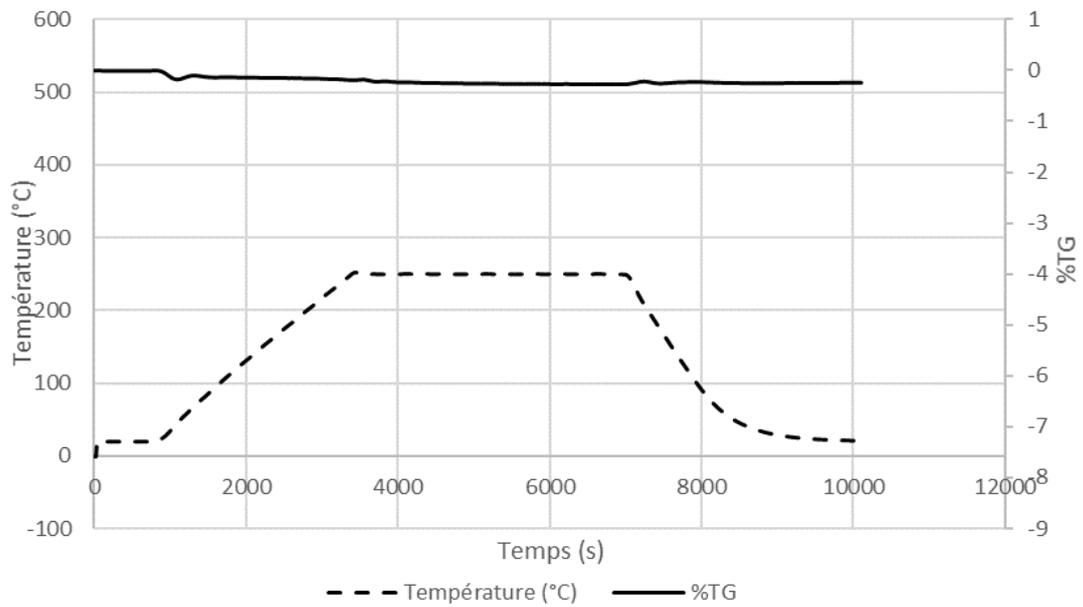


Figure 94. Analyse thermogravimétrique effectuée sous air sur la poudre SiC_M. Le cycle comprend un palier en température, à 250 °C.

Cas Al₂O₃-NP

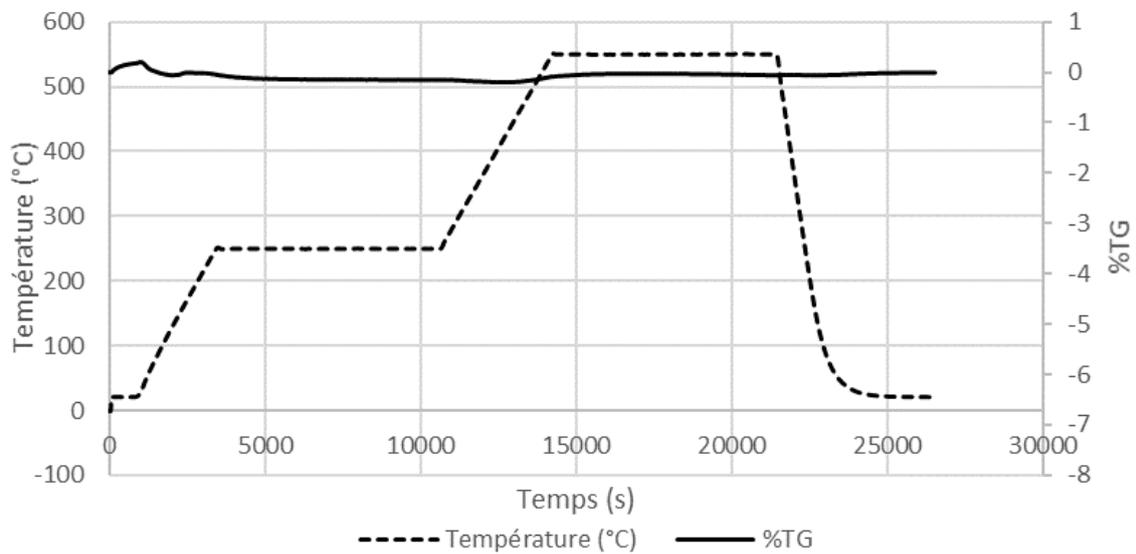


Figure 95. Analyse thermogravimétrique effectuée sous air sur la poudre Al₂O₃-NP. Chaque cycle comprend deux paliers en température, l'un à 250 °C et l'autre à 550 °C

c) Analyses en spectroscopie Raman réalisées sur les poudres Al₂O₃-P.

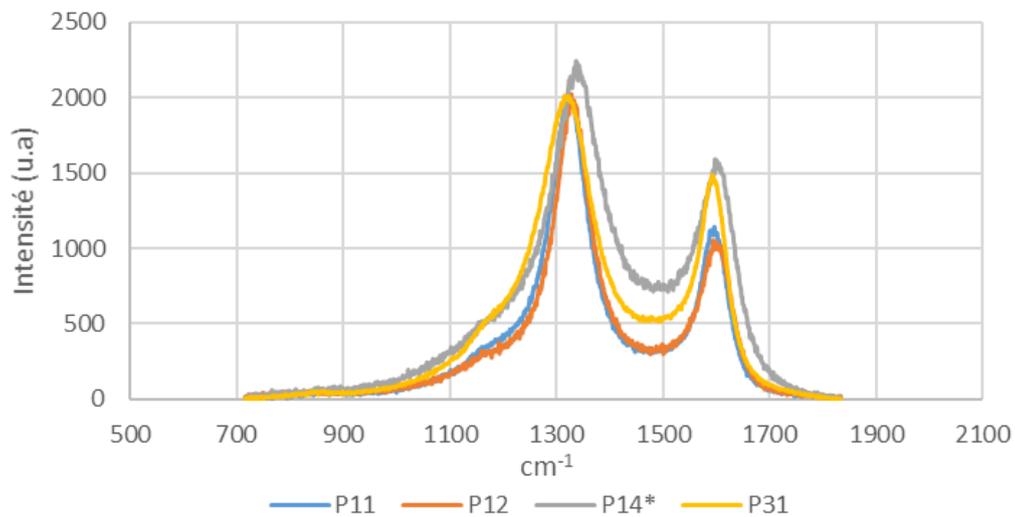


Figure 96. Spectres Raman des poudres après les expériences P11, P12, P14* et P31.

d) Observations par MET des poudres $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ après dépôt.

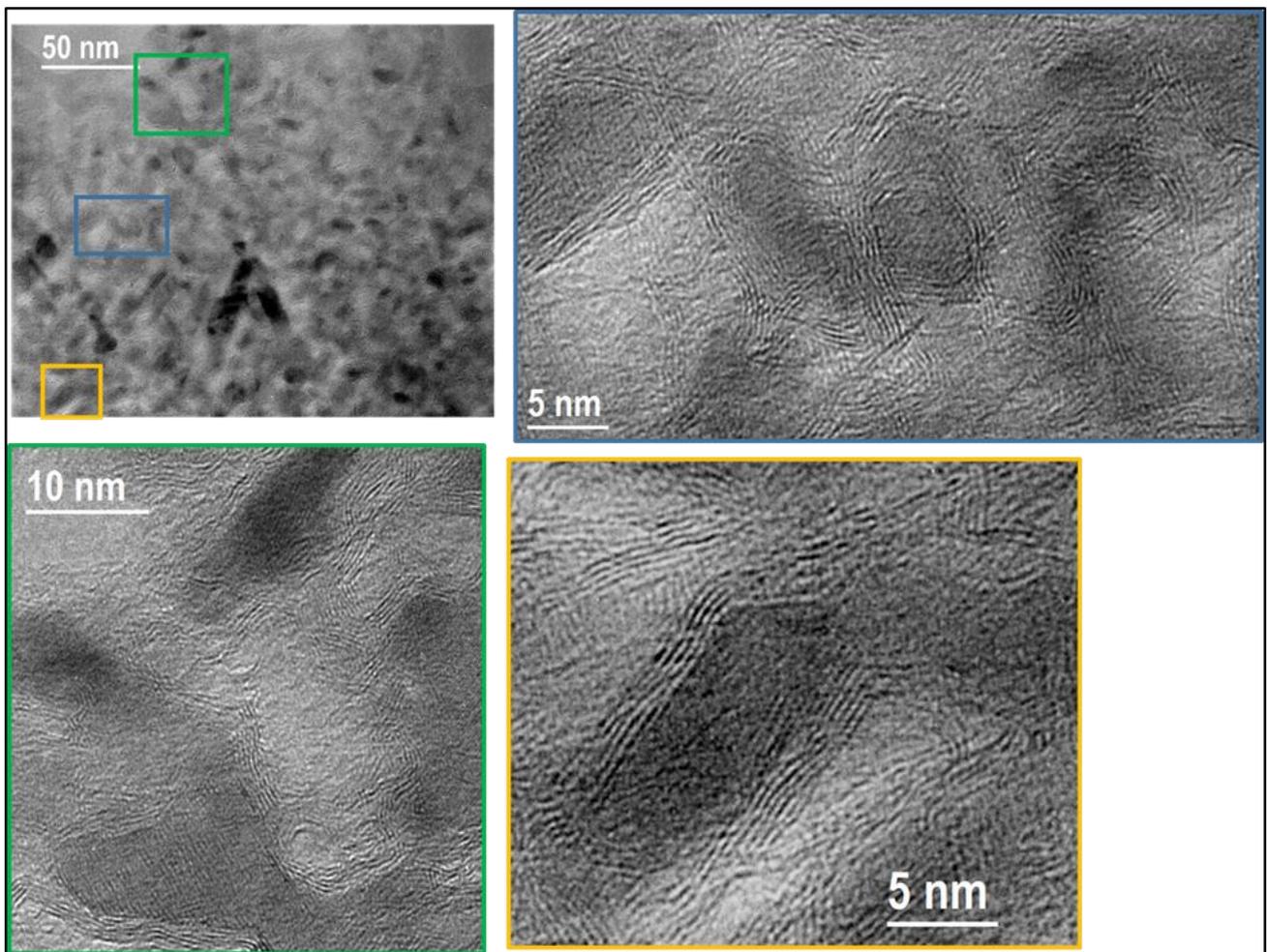


Figure 97. Images obtenues par MET à l'intérieur d'un grain $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$ après dépôt P14*.

e) Observations par MET des poudres Al_2O_3 -NP après dépôt.

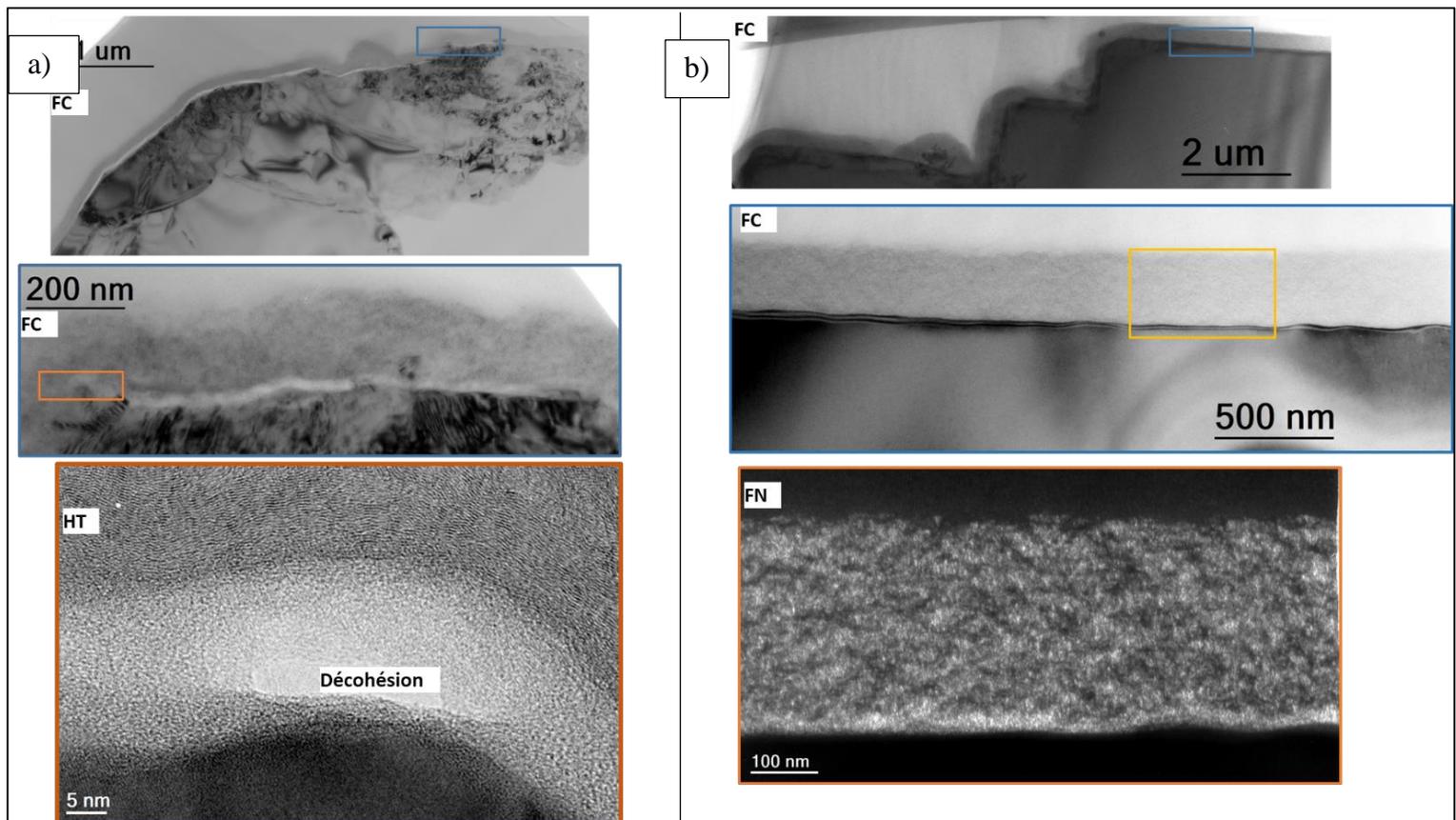


Figure 98. Images obtenues par MET à la surface des particules Al_2O_3 -NP revêtus, a) après dépôt NP11*, b) après dépôt NP42*.

Annexe 2 : Thermogrammes enregistrés en présence de l'isolant

Cas du dépôt P13* (sur poudre poreuse)

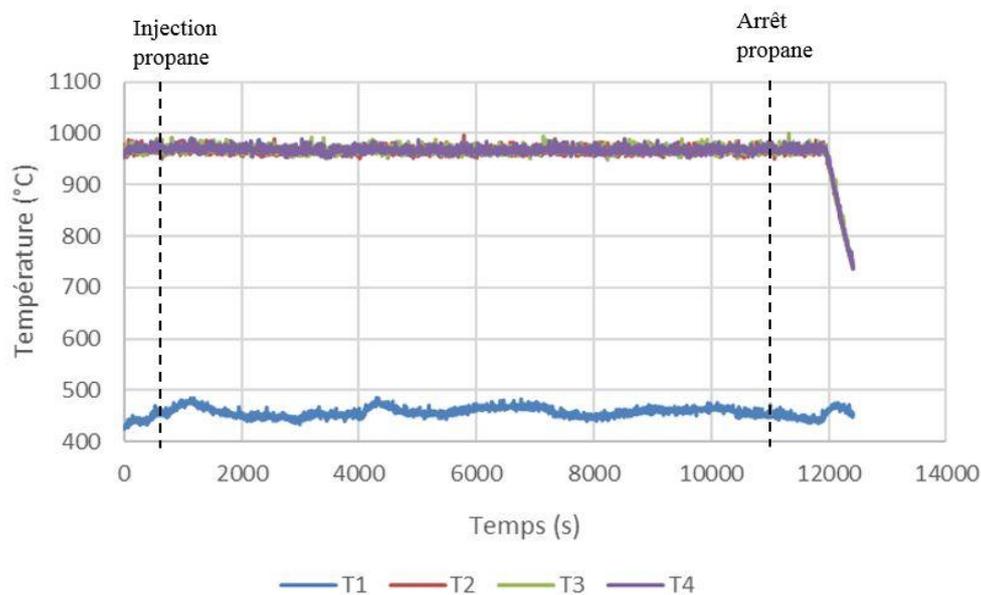


Figure 99. Profil thermique enregistré au cours de l'expérience P13*. Les thermocouples T2 à T4 sont positionnés à l'intérieur du lit et T1 placé au niveau de l'isolant.

Cas du dépôt NP31* (sur poudre compacte)

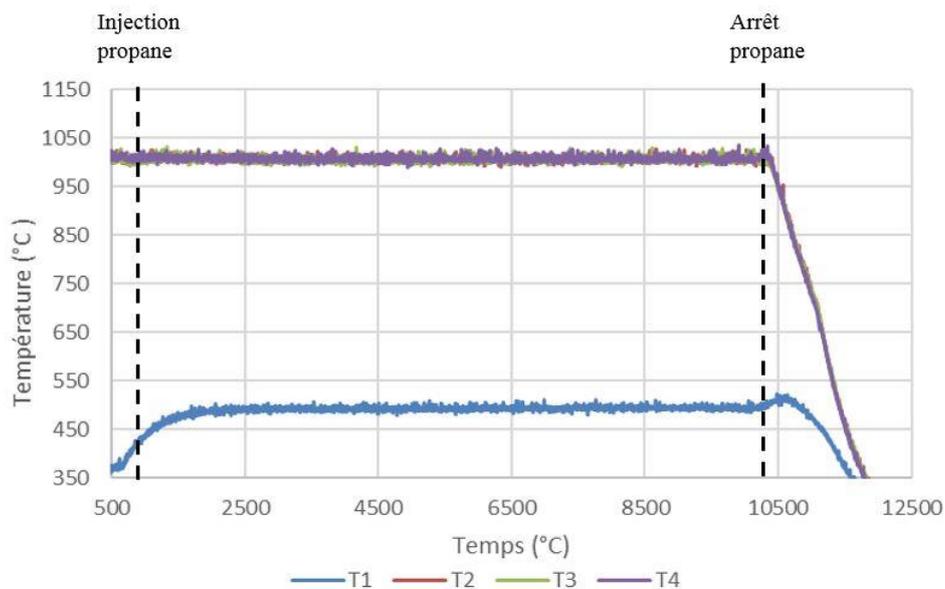


Figure 100. Profil thermique enregistré au cours de l'expérience NP13*.

Annexe 3 : Diagrammes de perte de charge tracés sous vibration sur les poudres de SiC

a) Expériences menées sur la poudre SiC_M

A = 10 %, f variables :

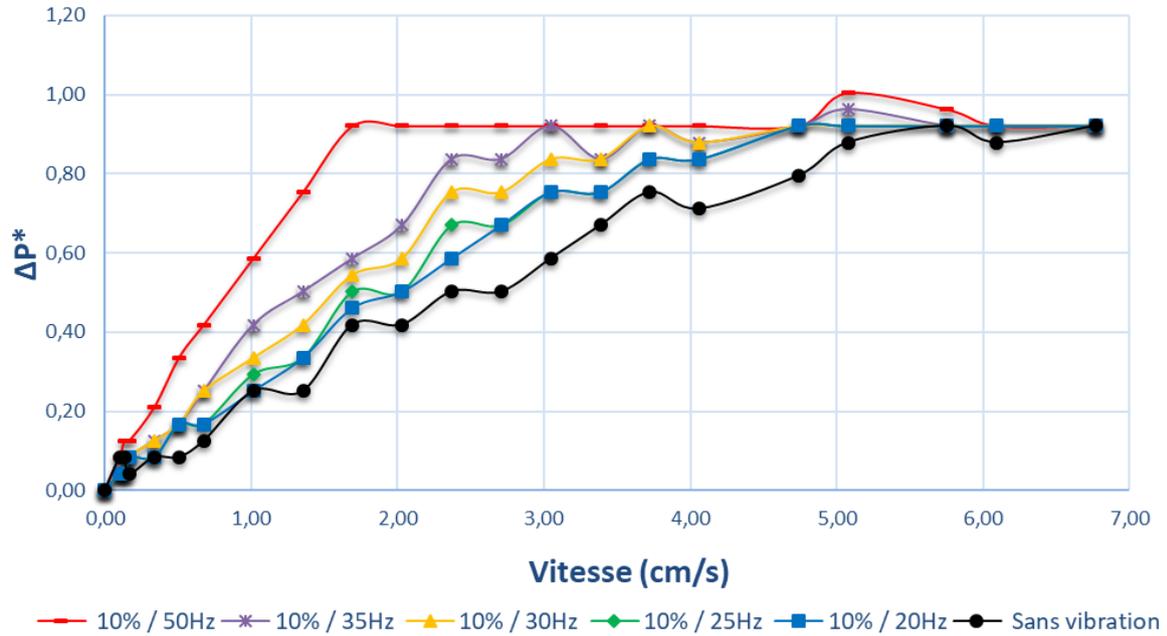


Figure 101. Diagrammes de perte de charge obtenus à amplitude fixée (A=10%) et en faisant varier la fréquence de vibration.

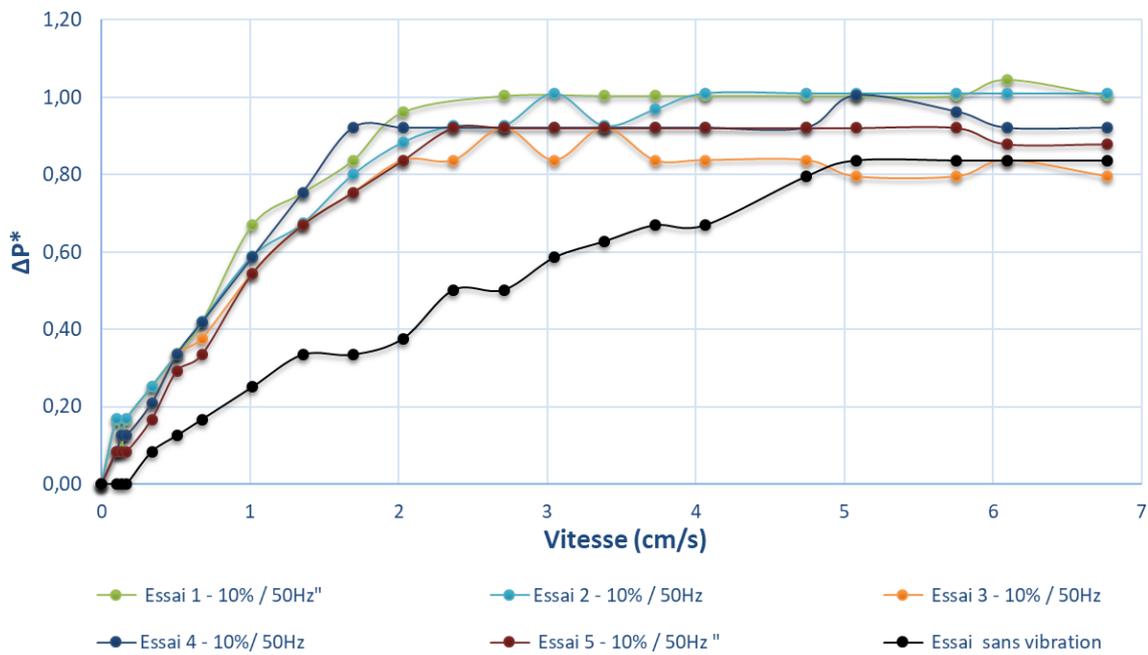


Figure 102. Reproductibilité des essais à amplitude et fréquence de vibration fixées (A=10% et f = 50 Hz).

A = 30 %, f variables :

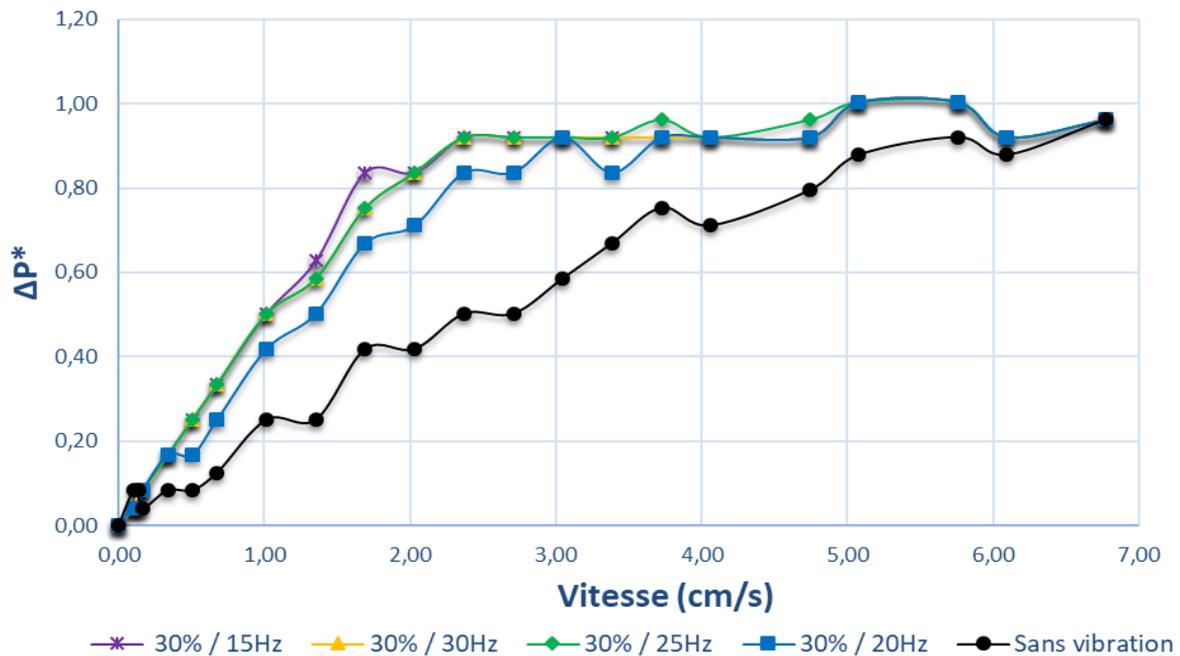


Figure 103. Diagrammes de perte de charge obtenus à amplitude fixée (A=30%) et en faisant varier la fréquence de vibration.

A = 50 %, f variables

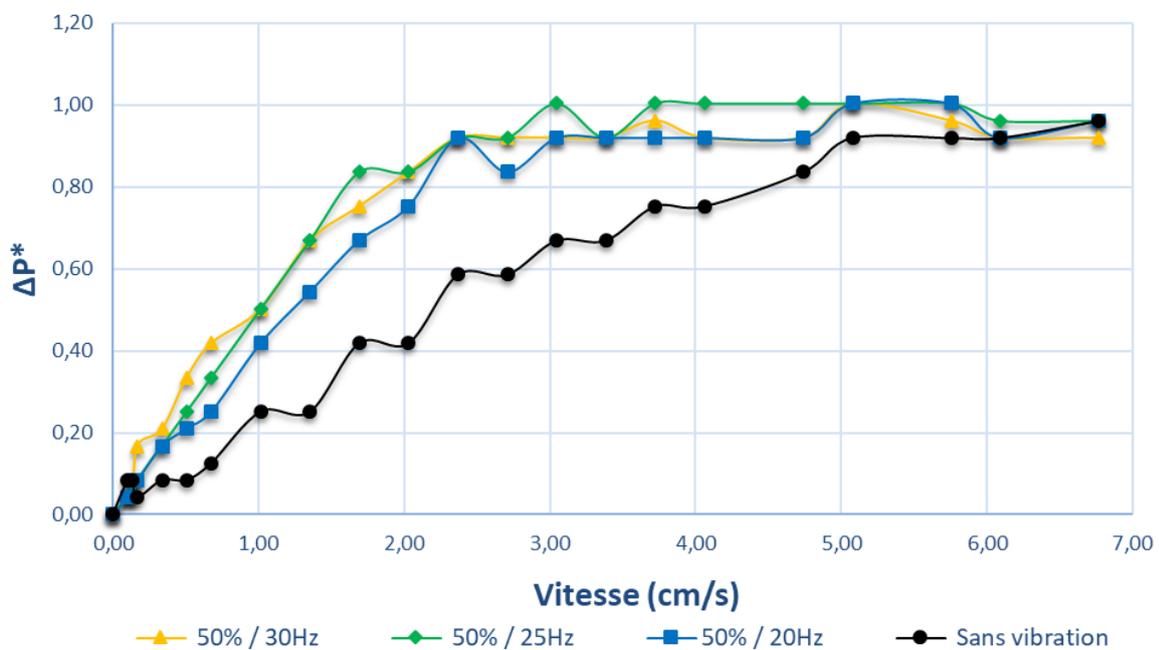


Figure 104. Diagrammes de perte de charge obtenus à amplitude fixée (A=50%) et en faisant varier la fréquence de vibration.

A = 60 %, f variables

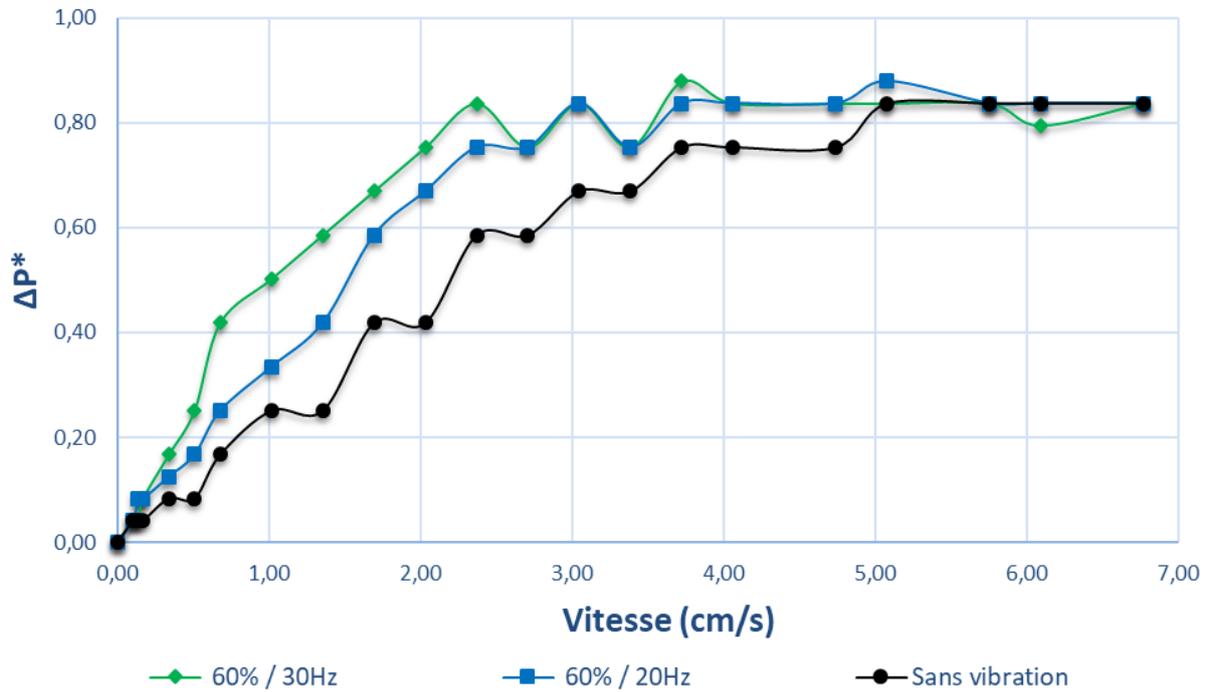


Figure 105. Diagrammes de perte de charge obtenus à amplitude fixée ($A=60\%$) et en faisant varier la fréquence de vibration.

A = 100 %, f = 30 Hz

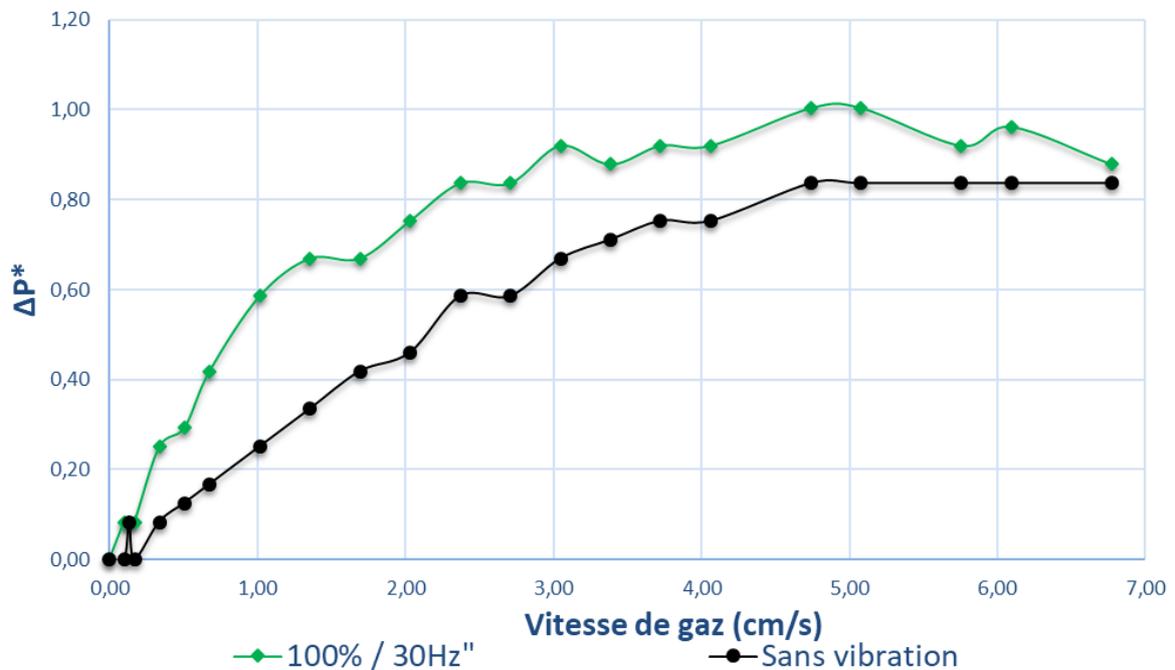


Figure 106. Diagrammes de perte de charge obtenus à amplitude fixée ($A=100\%$) et en faisant varier la fréquence de vibration.

b) Expérience menée sur la poudre SiC_{Catalyst} ($m_0 = 300$ g)

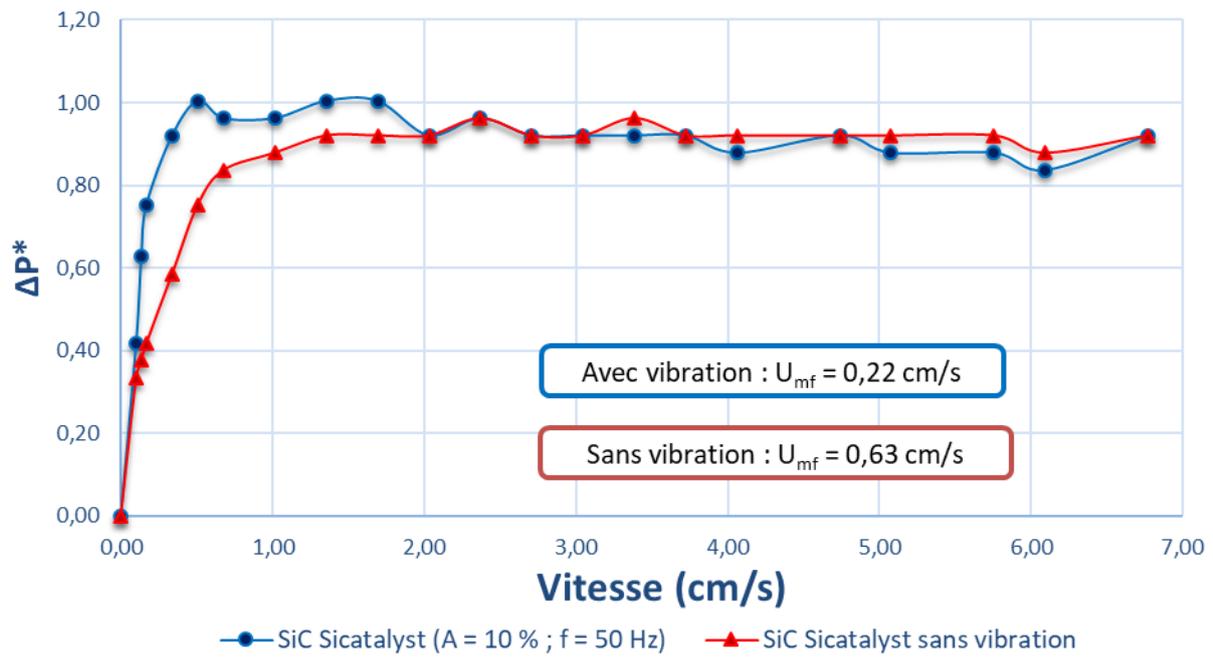


Figure 107. Diagramme de perte de charge à amplitude et fréquence de vibration fixées ($A=10\%$ et $f = 50$ Hz) sur la poudre SiC_{Catalyst}

Annexe 3 : Résultats quantitatifs

a) Calcul des coefficients de transfert thermique : h_{cond} , h_r , $h_{\text{agrégat}}$, h_{film} et h_e

Les hypothèses prises pour effectuer les calculs des coefficients sont résumées dans le tableau 28 :

Paramètres	Valeurs prises pour Al ₂ O ₃ -P	Valeurs prises pour Al ₂ O ₃ -NP
U_g (m/s)	0,06	0,06
U_{mf} (m/s)	0,0025	0,0044
g (m/s ²)	9,8	9,8
$\lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (W/m/K) à 1273 (K)	9,1	9,1
λ_{N_2} (W/m/K) à 1273 (K)	0,078	0,078
λ_{H_2} (W/m/K) à 1273 (K)	0,5	0,5
λ_{quartz} (W/m/K) à 298 K	1,3	1,3
ρ_{N_2} (kg/m ³) à T= 1173 (K) et P=400 mbar	0,11	0,11
ρ_{H_2} (kg/m ³) à T= 1173 (K) et P=400 mbar	0,0074	0,0074
$\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (kg/m ³) à T=1173 (K)	3970	3970
d_p (m)	5,00E-05	5,00E-05
C_{p,N_2} (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	1000	1000
C_{p,H_2} (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	14300	14300
$C_{p,\text{Al}_2\text{O}_3}$ (J.K ⁻¹ .kg ⁻¹)	880	880
σ (USI)	5,67E-08	5,67E-08
$T_{\text{paroi chaude}}$ (K)	1273	1273
$T_{\text{paroi froide}}$ (K)	423 (joints d'étanchéité non dégradés)	573 (joints d'étanchéité dégradés)
T_{moy} (K)	1173	117
e_{quartz} (-)	0,7	0,7
$e_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (-)	0,8	0,8
e_{PyC} (-)	1	1
H_{mf} (cm)	20,5	15,7
Masse du lit (particules séchées) (g)	276	539
Rayon interne tube (m)	0,028	0,028
Epaisseur tube (m)	0,002	0,002

Tableau 28. Paramètres utilisés pour le calcul des coefficients de transfert thermique.

Nous donnons l'application numérique des calculs pour la poudre poreuse Al₂O₃-P, sous azote.

- **Cas $h_{\text{agrégat}}$**

Estimation de ζ_{mf} à partir de l'équation (55) adaptée pour les particules poreuses :

$$\zeta_{mf} = 1 - \frac{276}{20,5 * (2,8)^2 * \pi * 3,97} = 0,84$$

Les équations (33) (35) (32) permettent d'estimer λ_e^0 , t_c et $\rho_e C_e$ respectivement :

$$\lambda_e^0 = (1 - 0,84) * 9,1 + 0,84 * 0,078 = 1,52 \text{ W/m/K}$$

$$t_c = 0,44 * \left(\frac{5,00E - 05 * 9,8}{(0,06)^2} \right)^{0,14} * \left(\frac{5,00E - 05}{0,056} \right)^{0,225} = 0,07 \text{ s}$$

$$\rho_e C_e = 3970 * (1 - 0,84) * 880 = 558976 \text{ J/m}^3$$

L'équation (31) donne pour terminer la valeur de $h_{agrégat}$:

$$h_{agrégat} = 1,13 * \sqrt{\frac{558976 * 1,52}{0,07}} = 3973 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

- **Cas h_{film}**

L'expression de h_{film} est celle donnée par l'équation (37) :

$$h_{film} = \frac{2 * 1,52}{5,00E - 05} + 0,05 * 1000 * 0,11 * 0,06 = 60861 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

- **Cas h_r**

L'émissivité du lit est déterminée à partir de l'émissivité de l'alumine (eq. 29) :

$$e_b = \frac{1}{2} (1 + 0,8) = 0,9$$

L'évaluation du coefficient d'échange par rayonnement est donnée par l'équation (28) en fonction de la paroi du tube qui est en contact avec le lit (la paroi froide ou bien la paroi chaude) :

$$h_{r1}(\text{paroi chaude}) = \frac{5,67E - 08 * (1273^4 - 1173^4)}{\left(\frac{1}{0,7} + \frac{1}{0,9} - 1 \right) (1273 - 1173)} = 270 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

$$h_{r2}(\text{paroi froide}) = \frac{5,67E - 08 * (423^4 - 1173^4)}{\left(\frac{1}{0,7} + \frac{1}{0,9} - 1 \right) (423 - 1173)} = 91 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

- **Cas h_e**

Le coefficient de transfert émulsion/paroi (chaude ou froide) est exprimé par la relation (36) :

$$h_{e/\text{paroi chaude}} = \frac{1}{\frac{1}{270 + 60861} + \frac{1}{3973}} = 3731 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

$$h_{e/paroi\ froide} = \frac{1}{\frac{1}{91 + 60861} + \frac{1}{3973}} = 3730 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

- **Cas h_{cond}**

Enfin, à titre de comparaison, nous déterminons le coefficient d'échange par conduction le long du tube :

$$h_{cond} = \frac{1,3}{0,002} = 660 \text{ W/m}^2/\text{K} \quad (67)$$

b) Modèle de Kunii et Levenspiel [108]

Nous détaillons ici l'ensemble des calculs pour la poudre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}$:

Calcul de $K_{r,eff}$

A l'échelle d'un grain unique, la théorie classique de la compétition diffusion/réaction dans les catalyseurs hétérogènes poreux [24] indique que le facteur d'efficacité I vaut :

$$I = \frac{\coth(3\Phi)}{\Phi} - \frac{1}{\Phi^2} \quad (68)$$

où l'on définit le module de Thiele :

$$\Phi^2 = \left(\frac{R}{3}\right)^2 \left(\frac{\sigma_V k_{het}}{D_{eff}}\right) \quad (69)$$

Dans lequel on fait intervenir R , le rayon de particule, la surface volumique σ_V (m^{-1}) définie par :

$$\sigma_V = S_s \rho \quad (70)$$

où S_s est la surface spécifique ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$) et ρ la densité ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$), et le coefficient effectif de diffusion D_{eff} , qui se calcule aisément grâce à la théorie cinétique des gaz en régime raréfié [134]. Pour la constante de réaction hétérogène k_{het} , on utilise les données de Le Poche et coll [79] [135] ont été prises. Le Tableau 29 résume l'application numérique de cette évaluation :

Quantité	Symbole/unité	Valeur
Rayon des particules	R (m)	$2,67 \cdot 10^{-5}$
Surface interne	σ_V (m^{-1})	$2,83 \cdot 10^8$
Porosité intra-particule	ε_i (-)	0,56
Diamètre des pores intra-particule	d_p (m)	$7,92 \cdot 10^{-9}$
Tortuosité (régime de Knudsen) [135]	τ (-)	1,7
Coefficient de diffusion effectif	D_{eff} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$6,67 \cdot 10^{-7}$
Constante de réaction à 950°C [79]	k_{het} ($m \cdot s^{-1}$)	$9,40 \cdot 10^{-6}$
Vitesse d'agitation moléculaire	$\langle v \rangle$ ($m \cdot s^{-1}$)	767
Module de Thiele	Φ^2 (-)	0,562
Facteur d'efficacité	I (-)	0,851

Tableau 26. Récapitulatif des paramètres physiques de la poudre poreuse d'alumine

Le module de Thiele étant proche de 1, la diffusion n'est pas trop limitante et l'infiltration des espèces chimiques peut se faire dans de bonnes conditions. Le facteur d'efficacité est par conséquent élevé.

A l'échelle du lit de poudre, connaissant sa porosité ε_{mf} , on peut évaluer la constante de réaction apparente $K_{r,eff}$ (éq. 61, cf chapitre 3) :

$$K_{r,eff} = -(1 - \varepsilon_{mf})\Phi^2\sigma_V k_{het} I = 297 \text{ s}^{-1}$$

Dans le cas de la poudre Al_2O_3 -NP constituée de particules non poreuses, K_r est évaluée ainsi (éq. 62, cf chapitre 3) :

$$K_r = (1 - \varepsilon_{mf})\sigma_V \cdot k_{het} = (1 - \varepsilon_{mf})\frac{6}{d_p} k_{het} = 0,22 \text{ s}^{-1}$$

Calcul des coefficients K_{bn} , K_{ne} , γ_n et γ_e

Les coefficients sont déterminés ici lorsque $d_{b0} = 0,0012$ m, à partir des hypothèses suivantes :

Paramètre lié au gaz → Le coefficient de diffusion des espèces chimiques dans l'azote est choisi en considérant le mélange Benzène/Azote soit : $D_g = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$

Lit fluidisé → $\varepsilon_{mf} = 0,58$, $U_g = 0,06 \text{ m/s}$, $U_{mf} = 0,0025 \text{ m/s}$, $H_{lit} = 0,3 \text{ m}$, $d_{b0} = 0,0012 \text{ m}$, $\gamma_b = 0,005$, $\Pi = 0,6$

Selon Davidson et Harrison [14], la vitesse d'ascension d'une bulle isolée dans un lit fluidisé peut être évaluée à partir de la corrélation suivante :

$$u_{br} = 0,711 * \sqrt{g * d_{b0}} \quad (71)$$

Soit

$$u_{br} = 0,711 \sqrt{9,8 * 0,0012} = 0,077 \text{ m/s}$$

En pratique, la vitesse du gaz dépasse le minimum de fluidisation et de nombreuses bulles sont ainsi formées. Ces bulles coalescent et se rompent lors de leur ascension dans le lit fluidisé. Davidson et Harrison proposent d'évaluer la vitesse d'ascension d'un train de bulles par la relation :

$$u_b = U_g - U_{mf} + u_{br} \quad (72)$$

Soit

$$u_b = 0,06 - 0,0025 + 0,077 = 0,13 \text{ m/s}$$

Les constantes K_{bn} et K_{ne} sont déterminées respectivement à partir des équations (40) (41) :

$$K_{bn} = 4,5 * \frac{0,0025}{0,0012} + 5,85 * \frac{(1E - 05)^{0,5} * 9,8^{0,25}}{0,0012^{1,25}} = 156 \text{ s}^{-1}$$

$$K_{ne} = 6,78 * \frac{0,58^{0,5} * (1E - 05)^{0,5} * 0,077^{0,5}}{0,0012^{1,5}} = 110 \text{ s}^{-1}$$

La fraction volumique du lit occupée par les bulles F_b est donnée par l'équation suivante :

$$F_B = \frac{U_g - U_{mf}}{u_b} = 0,43 \quad (73)$$

Les paramètres γ_n et γ_e sont alors déterminés par les équations (43b) (43c) respectivement :

$$\gamma_n = (1 - 0,58) \left(\frac{\frac{0,0025}{0,58}}{0,077 - \frac{0,0025}{0,58}} + 0,60 \right) = 0,33$$

$$\gamma_e = \frac{(1 - 0,58)(1 - 0,43)}{0,43} - 0,33 - 0,005 = 0,23$$

La constante globale de conversion comprenant les paramètres du système est donnée par l'équation (45).

$$K_T = 297 * 0,005 + \frac{1}{\frac{1}{156} + \frac{1}{0,33*297 + \frac{1}{\frac{1}{110} + \frac{1}{0,23*297}}}}} = 157 \text{ s}^{-1}$$

Enfin le taux de conversion en fonction de la hauteur du lit est déterminé par l'équation (44)

$$1 - X_A = e^{-\frac{157}{0,13} \cdot h}$$

Ainsi lorsque $h = H_{lit}$, on a le taux de conversion X_A qui tend vers 100 %.

Cas de la poudre non poreuse Al₂O₃-NP

Les équations utilisées sont similaires hormis celle pour calculer K_T . En effet, les coefficients K_{bn} et K_{ne} sont largement supérieurs à K_r quel que soit le diamètre moyen des bulles (cf. chapitre 3). La conversion du propane dans le lit fluidisé est surtout limitée par la réaction hétérogène si bien que la constante K_T peut se réécrire de la manière suivante :

$$K_T = K_r(\gamma_b + \gamma_n + \gamma_e)$$

Pour le calcul γ_n , nous avons pris le coefficient Π égal à 0,25 [108][109].

Nomenclature

NOTATIONS ET SYMBOLES

Symbole	Définition	Unité (SI)
H	hauteur du lit fluidisé mesurée à une vitesse de gaz donnée	m
H_{mf}	hauteur du lit fluidisé au minimum de fluidisation	m
H_0	hauteur du lit immobile	m
U_g	vitesse de gaz	$m.s^{-1}$
U_{mf}	vitesse minimale de fluidisation	$m.s^{-1}$
U_{mb}	vitesse minimale de bullage	$m.s^{-1}$
U_{ta}	vitesse terminale de chute	$m.s^{-1}$
d_p	diamètre moyen d'un lot de particules	m
d_{50}	Dimètre médian d'un lot de particules	m
$d_{3,2}$	diamètre surface-volume moyen (diamètre de Sauter)	m
Φ_S	sphéricité des particules	(-)
S_{BET}	surface spécifique des poudres mesurée par BET	m^2/g
$\varepsilon_{mf/b}$	porosité inter-particulaire au minimum de fluidisation/ ou de bullage	(-)
ζ_{mf}	porosité globale au minimum de fluidisation	(-)
ε_0	porosité inter-particulaire en régime fixe	(-)
ρ_g	masse volumique du gaz	$kg.m^{-3}$
$\rho_{particule}$	masse volumique apparente de particule	$kg.m^{-3}$
$\rho_{vrac}^{tassée/non tassée}$	masse volumique vrac non tassée (aérée) ou tassée	$kg.m^{-3}$

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
$\rho_{Hg/N_2}^{non\ tassée}$	masse volumique vrac non tassée déterminée par Hg ou N ₂	kg.m ⁻³
ρ_{vraie}	masse volumique du solide	kg.m ⁻³
V_{sp}^{intra}	volume spécifique intra ou inter particulaires	m ³ .kg ⁻¹
S/V	surface des poudres rapportée au volume du lit	m ⁻¹
S_{BET}	surface spécifique mesurée par BET	m ²
μ_g	viscosité dynamique du gaz	Pa.s
τ	tortuosité (régime de Knudsen)	(-)
D_{eff}	coefficient de diffusion effectif	m ² .s ⁻¹
k_{het}	constante cinétique hétérogène	m.s ⁻¹
$\langle v \rangle$	vitesse d'agitation moléculaire	m.s ⁻¹
Φ^2	module de Thiele	(-)
I	facteur d'efficacité	(-)
ρ_e	masse volumique de l'émulsion	kg.m ⁻³
$\Delta P_{théorique}$	perte de charge théorique	mbar
ΔP^*	perte de charge normalisée	(-)
C_d	coefficient de traînée	(-)
F_d	force de traînée	N
F_{vdW}	force de van der Waals	N
F_{ip}	forces inter-particulaires	N

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
W_b	poids flottant de la particule	N
F_e	force électrostatique	N
R_{as}	rayon de l'aspérité	m
Z	distance entre les deux corps macroscopiques	m
Z'	distance entre les deux corps macroscopiques rugueux	m
q	charges portées par les deux particule	C
$F_{capillaire}$	force capillaire	N
r_1	rayon de courbure	m
r_2	Rayon de la gorge	m
γ	Tension superficielle	N.m ⁻¹
ϵ	permittivité du milieu environnant	F.m ⁻¹
H_r	dureté du matériau	N.m ⁻²
H_a	Constante d'Hamaker	J
a	mi-distance entre les particules	m
$\theta / \beta / \alpha$	angle de contact	(-)
R	constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
r	rayon du capillaire	m
$R_{1/2}$	rayon moyen de deux corps macroscopiques	m
R_{as}	rayon de l'aspérité	m

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
P_{N_2}	pression en azote	Pa
P/P_0	pression relative	(-)
P_0	Pression de vapeur saturante	Pa
P^0	Pression dans les conditions standards (1 Atm)	Pa
T^0	Température dans les conditions standards (0 K)	m
T_{amb}	Température ambiante	K
T_{paroi}	Température de la paroi du tube	K
P	Pression totale	Pa
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire	(-)
Re	Nombre de Reynolds	(-)
Ar	Nombre d'Archimède	(-)
n	constante de Richardson Zaki	(-)
η	rendement de dépôt	(-)
m_c^{exp}	masse de carbone déposée expérimentale	kg
$m_c^{théo}$	masse de carbone déposée théorique	kg
m_{lit}	masse du lit de particule (séchée ou non séchée)	kg
m_0	masse sèche du lit de poudres	kg
Γ_{mc}	Taux massique de carbone déposé	(-)

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
Π	rapport entre les volumes du sillage et de la bulle	(-)
K_{bn}	volume de gaz échangé par unité de volume de bulle et unité de temps, entre les phases bulle et nuage	s^{-1}
K_{ne}	volume de gaz échangé par unité de volume de bulle et unité de temps, entre les phases nuage et émulsion	s^{-1}
C_{mi}	concentration de l'espèce chimique i dans la phase m	$mol.m^{-3}$
d_b	diamètre d'une bulle isolée	m
D_g	diffusivité de l'espèce chimique	$m^2.s^{-1}$
γ_b	volume de particules solides présent dans la phase bulle	(-)
γ_n	volume de particules solides présent dans la phase nuage	(-)
γ_e	volume de particules solides présent dans la phases émulsion	(-)
K_r	constante réaction hétérogène à l'échelle du grain entier	s^{-1}
K_T	réaction hétérogène à l'échelle du lit entier	s^{-1}
u_b	vitesse d'ascension d'un train de bulles	$m.s^{-1}$
u_{br}	vitesse d'ascension d'une bulle isolée	$m.s^{-1}$
F_b	fraction volumique du lit occupée par les bulles	(-)
M_c	masse molaire du carbone	$kg.mol^{-1}$
HR	Indice de Hausner	(-)
L_a ou $L1$	extension latérale moyenne des couches carbonées)	m
L_c	hauteur moyenne des domaines cohérents	m

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
d_{002}	distance inter-plan moyenne au sein des domaines	m
N	nombre moyen de couches constituant le cristallite	(-)
OA	ouverture angulaire de l'arc de diffraction 002	(-)
A_e	angle d'extinction	(-)
$Q_{scm}^{vol\ propane}$	débit d'envoi du propane dans les conditions standards (T°, P°)	$m^3.s^{-1}$
t	Durée de dépôt	s
t_c	Temps de séjour du paquet d'émulsion au contact d'une paroi	s
$h_{agrégat}$	Coefficient d'échange de chaleur agrégat/paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{film}	Coefficient d'échange de chaleur film gazeux/paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_e	Coefficient d'échange de chaleur emulsion/paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_r	Coefficient d'échange de chaleur par rayonnement	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_t	Coefficient d'échange de chaleur lit/paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_b	Coefficient d'échange de chaleur bulles/paroi	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{cg}	Coefficient d'échange de chaleur par convection gazeuse	$W.m^{-2}.K^{-1}$
h_{cp}	Coefficient d'échange de chaleur par convection particulaire	$W.m^{-2}.K^{-1}$
λ_g	La conductivité thermique du gaz	$J.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$
δ	épaisseur de la couche gazeuse séparant le lit de la paroi	m

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
σ	la constante de Stefan-Boltzmann	$\text{kg s}^{-3} \text{K}^{-4}$
e_{lit}	émissivité du lit	(-)
e_p	émissivité de la particule	(-)
C_{solide}	capacité calorifique massique du solide	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_e^0	conductivité effective gaz/solide	$\text{J.m}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$
n_b	la fréquence de passage de la bulle	s^{-1}
f_0	la fraction de surface recouverte par la bulle	m^2
d_t	diamètre du tube cylindrique immergé dans le cas d'un échangeur de chaleur	m
M	Le nombre de molécules M occupé par un volume V_m	(-)
V_m	Volume molaire	$\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
APF	Fluidisation particulaire d'agglomérats	(-)
ABF	Fludisation bouillante d'agglomérats	(-)
MSA	Multi Stage Agglomerate	(-)
SSA	Single Stage Agglomérate	(-)
SAED	Diffraction des électrons	(-)
MET	Microscopie Electronique en Transmission	(-)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage	(-)

NOTATIONS ET SYMBOLES (suite)

Symbole	Définition	Unité (SI)
CVD	Chemical Vapor Deposition	(-)
CVI	Chemical Vapor Infiltration	(-)
PyC	Pyrocarbone	(-)
PyC LR	Pyrocarbone Laminaire Rugueux	(-)
PyC LL	Pyrocarbone Laminaire Lisse	(-)
PyC LRe	Pyrocarbone Laminaire Régénérée	(-)
PyC LS	Pyrocarbone Laminaire Sombre	(-)
PyC ISO	Pyrocarbone Isotrope	(-)