

N° d'ordre: 2166

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Cédric DESCAMPS**, Ingénieur de l'ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

MODELISATION DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ISOBARE (I-CVI). APPLICATION AU SiC ET AU PYROCARBONE

Soutenue le 6 décembre 1999

Après avis de:

MM. G. M. CÔME	Professeur	-DCPR, Nancy-	Rapporteurs
M. PONS	Directeur de recherche	-LTPCM, Grenoble-	

Devant la Commission d'examen formée de:

MM. A. ERN	Directeur de recherche	-CERMICS, Marne la Vallée-	Président
E. ARQUIS	Professeur	-MASTER, Bordeaux-	Rapporteur
G. M. CÔME	Professeur	-DCPR, Nancy-	Examineurs
P. LE HELLEY	Ingénieur	-SNECMA, Bordeaux-	
R. NASLAIN	Professeur	-LCTS, Bordeaux-	
M. PONS	Directeur de recherche	-LTPCM, Grenoble-	
G. L. VIGNOLES	Maître de conférence	-LCTS, Bordeaux-	

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Cédric DESCAMPS**, Ingénieur de l'ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

MODELISATION DE L'INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ISOBARE (I-CVI). APPLICATION AU SiC ET AU PYROCARBONE

Soutenue le 6 décembre 1999

Après avis de:

MM. G. M. CÔME	Professeur	-DCPR, Nancy-	Rapporteurs
M. PONS	Directeur de recherche	-LTPCM, Grenoble-	

Devant la Commission d'examen formée de:

MM. A. ERN	Directeur de recherche	-CERMICS, Marne la Vallée-	Président
E. ARQUIS	Professeur	-MASTER, Bordeaux-	
G. M. CÔME	Professeur	-DCPR, Nancy-	Examineurs
P. LE HELLEY	Ingénieur	-SNECMA, Bordeaux-	
R. NASLAIN	Professeur	-LCTS, Bordeaux-	
M. PONS	Directeur de recherche	-LTPCM, Grenoble-	
G. L. VIGNOLES	Maître de conférence	-LCTS, Bordeaux-	

Voici venu le temps des remerciements!

Tout d'abord, je souhaiterais remercier M. Roger Naslain qui m'a accueilli au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) et qui a accepté d'être mon directeur de thèse.

Ce travail réalisé au LCTS a été initié par Gérard L. Vignoles, lequel m'a suivi et encadré tout au long de ces années de labeur. Le cheminement a été long; merci, Gérard pour ta patience.

Ce travail a notamment été suivi par Philippe Le Helley, ingénieur à la SNECMA. Merci, Philippe, pour tes précieux conseils en particulier sur les problèmes numériques que j'ai pu rencontrer.

Messieurs Guy-Marie Côme (DCPR Nancy) et Michel Pons (LTPCM Grenoble) ont accepté de juger ce travail, et ce malgré les contraintes temporelles auxquelles nous étions soumis. Qu'ils en soient vivement remerciés.

Alexandre Ern (CERMICS Marne la Vallée) et Eric Arquis (MASTER Bordeaux) ont spontanément accepté de faire partie de mon jury. Je les remercie pour tout l'intérêt qu'ils ont pu porter à mon sujet de thèse.

Une grande partie de ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide de René Fournet (DCPR Nancy). Je suis profondément reconnaissant à l'aide qu'il a pu me fournir.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Yann Lepeticorps qui m'a accueilli en tant que scientifique du contingent à l'ICMCB (Bordeaux), sur une thématique proche de mes travaux de thèse.

Bien sûr, j'ai une pensée pour tous les membres du LCTS que j'ai côtoyés: merci à tous!

Il y aurait encore beaucoup de personnes à remercier, conscientes ou non du rôle direct ou indirect qu'elles ont pu jouer dans l'avancement de ce travail. En dresser une liste exhaustive m'est parfaitement impossible sans risquer de froisser certaines susceptibilités. Néanmoins chacun jugera en sa propre conscience l'intérêt, l'amitié ou l'amour que j'ai pu porter aux personnes dont j'ai croisé le chemin ces dernières années.

C'est l'histoire d'un érudit. Il se passionnait pour l'Histoire, l'archéologie, et puis pour les langues mortes, les arts disparus. Il s'était entouré d'une somme considérable d'ouvrages, et bien à l'abri derrière eux, passait ses journées à ressasser son savoir. Et puis un jour, il s'est demandé pourquoi lui - parce qu'il voyait bien que ce n'était pas le cas de tout le monde - pourquoi lui trouvait cela passionnant; et il a cherché. Il a pris d'autres livres, s'est fait une autre pièce. Il avait de l'argent, une bonne rente, et ne se souciait pas d'entraves. Et puis en cherchant, il s'est demandé pourquoi lui - parce qu'il avait trouvé en cherchant quelques autres qui s'étaient posés la même question - il s'est demandé pourquoi il s'était intéressé à savoir pourquoi il s'intéressait à l'Histoire. Alors il a continué à chercher, à acheter des livres, et à chercher, à chercher, comme on vit, un peu par lassitude, un peu par orgueil, et beaucoup par habitude.

Rose Noire

The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study. It then presents a literature review of the existing research on the topic. The second part of the paper describes the methodology used in the study, including the data collection and analysis techniques. The third part of the paper presents the results of the study, and the fourth part discusses the implications of the findings. The paper concludes with a summary of the main findings and a list of references.

The research was conducted using a quantitative approach, with data collected from a survey of 100 participants. The data was analyzed using statistical software, and the results were presented in a series of tables and graphs. The findings of the study indicate that there is a significant relationship between the variables being studied, and that the results are consistent with the hypotheses of the study.

The implications of the findings are discussed in the fourth part of the paper, and it is concluded that the research has contributed to the understanding of the topic. The paper ends with a list of references to the literature cited in the study.

Table des matières

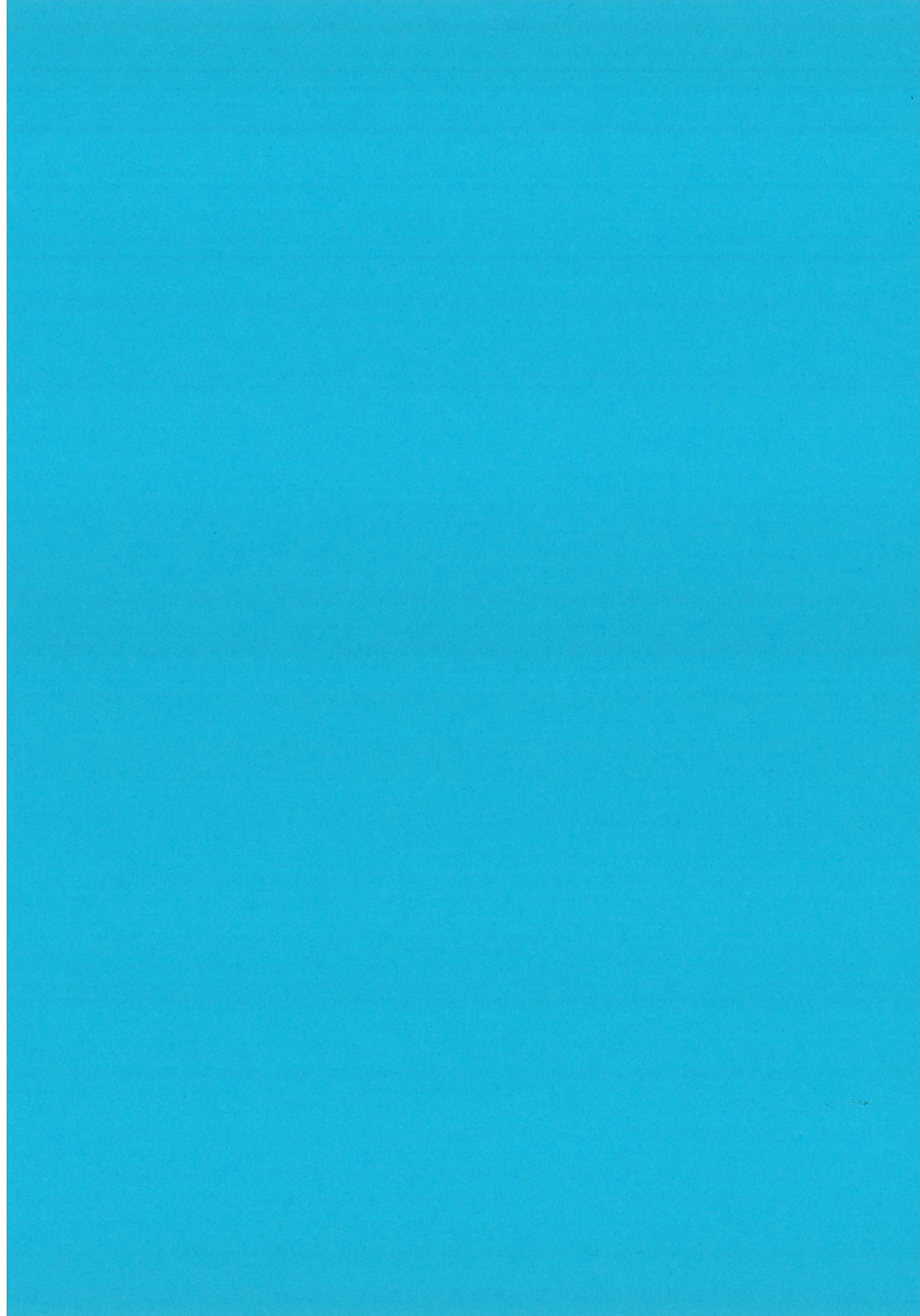
1	Introduction générale	6
1.1	Les matériaux composites thermostrostructuraux et leur élaboration	7
1.1.1	Description des matériaux composites	7
1.1.2	Elaboration des matériaux composites à matrice céramique	9
1.2	Les approches de modélisation de la CVD et de la CVI	13
1.2.1	Modélisation de la CVD	13
1.2.2	Modélisation de la CVI	15
1.2.3	Discussion	18
1.3	Objectifs et contenu du mémoire	18
2	Modélisation mathématique	21
2.1	Cadre général	21
2.1.1	Partitionnement spatial	21
2.1.2	Variables	22
2.2	Equations de conservation pour le milieu libre	23
2.2.1	Forme générale des équations gouvernant la CVD	23
2.2.2	Conservation de la masse	24
2.2.3	Conservation de la quantité de mouvement	25
2.2.4	Conservation de l'énergie	25
2.2.5	Conservation des espèces	26
2.3	Production chimique en phase homogène	28
2.4	Expression des flux diffusifs en milieu libre	29
2.4.1	Cas de la diffusion multicomposants	29
2.4.2	Cas de la diffusion binaire	32
2.5	Coefficients de transport	33
2.5.1	Viscosité	33
2.5.2	Conductivité thermique	34

2.5.3	Capacité calorifique	34
2.5.4	Coefficients de diffusion binaire	35
2.6	Une relation explicite pour les flux diffusifs	36
2.6.1	Approximation des coefficients de diffusion binaire par une méthode de bifurcation	36
2.6.2	Influence de la température	38
2.6.3	Corrélation entre facteur de diffusion et masse molaire	40
2.6.4	Expression approchée des flux diffusifs	40
2.7	Traitement du milieu poreux	42
2.7.1	Ecoulement visqueux	42
2.7.2	Transport effusif : diffusion de Knudsen	43
2.7.3	Le “Dusty-Gas Model”	44
2.8	Coefficients de transport en milieu poreux	45
2.8.1	Coefficient de diffusion binaire	45
2.8.2	Perméabilité	46
2.8.3	Coefficient de diffusion de Knudsen	47
2.9	Application de la méthode de bifurcation à la diffusion en milieu poreux .	48
2.9.1	Effet de la température	51
2.10	Production chimique dans le milieu poreux	52
2.11	Evolution structurale du milieu poreux	53
2.12	Conclusion	53
3	Implémentation numérique	54
3.1	Stratégie générale	54
3.2	Méthodes numériques (principes)	54
3.2.1	Les différences finies	55
3.2.2	Les volumes finis	55
3.2.3	Les éléments finis	55
3.3	Une approche 2D-axisymétrique en éléments finis pour le problème global de la CVI	58
3.3.1	Couplage des équations	58
3.3.2	Couplage spatial	61
3.3.3	Découplage spatial	68
3.4	Conditions aux limites	72
3.4.1	Types de conditions aux limites	72
3.4.2	Conditions aux limites externes	72
3.4.3	Conditions aux limites internes	72
3.4.4	Convergence	74

3.4.5	Implémentation sous Flux-Expert®	76
3.5	Un code monodimensionnel, différences finies pour les problèmes chimiques	77
3.5.1	Hypothèses	77
3.5.2	Méthode numérique	77
3.5.3	Paramètres d'entrée	79
3.6	Conclusion	79
4	Pyrolyse du propane dans un réacteur de CVD-CVI	81
4.1	Introduction	81
4.2	Synthèse bibliographique	83
4.2.1	Les microstructures du pyrocarbone	83
4.2.2	Modes de croissance du pyrocarbone	84
4.2.3	Formation du benzène	88
4.2.4	Formation des espèces polyaromatiques	91
4.3	Modèle chimique	94
4.4	Résultats du modèle de référence A	97
4.4.1	Conditions de calcul	97
4.4.2	Première analyse de la répartition des espèces	99
4.4.3	Analyse de la vitesse : effet du temps de séjour	101
4.4.4	Analyse des flux diffusifs	102
4.4.5	Comparaison avec l'expérience	103
4.5	Réduction du mécanisme	109
4.5.1	Introduction	109
4.5.2	Identification des espèces négligeables : principe	110
4.5.3	Identification des espèces importantes lors de la pyrolyse du propane	111
4.5.4	Analyse des vitesses de réactions	119
4.5.5	Analyse en composantes principales	132
4.5.6	Conclusion	136
4.6	Extension du modèle : vers les HAP	137
4.6.1	Introduction	137
4.6.2	Comparaison avec l'expérience	137
4.6.3	Conclusion	140
4.7	Analyse des flux réactionnels	140
4.7.1	Introduction	140
4.7.2	Décomposition du propane	141
4.7.3	Réactions des C3	143
4.7.4	Réactions des C4	144
4.7.5	Formations des composés aromatiques	146

4.7.6	Conclusion	147
4.8	Extension du modèle au dépôt de pyrocarbone	148
4.9	Conclusion	155
5	Modélisation globale d'un procédé CVI : Application au SiC	157
5.1	Introduction	157
5.2	Définition du calcul	157
5.2.1	Géométrie	157
5.2.2	Cinétique chimique	158
5.2.3	Calcul thermique : approximations	159
5.2.4	Initialisation et conditions aux limites	159
5.3	Champs sans réaction chimique	160
5.3.1	Température	160
5.3.2	Vitesse	161
5.3.3	Pression	162
5.4	Pressions partielles dans le milieu poreux	163
5.5	Début d'infiltration	164
5.5.1	Pressions partielles en milieu libre	164
5.5.2	Pressions partielles en milieu poreux	165
5.5.3	Flux diffusifs	165
5.5.4	Champ de vitesse	166
5.6	Evolution temporelle	167
5.6.1	Introduction	167
5.6.2	Pressions partielles en milieu libre et milieu poreux	167
5.6.3	Continuité à l'interface	170
5.6.4	Porosité	171
5.7	Conclusion	172
6	Conclusion générale	174
	Bibliographie	176
A	Méthode du simplexe	198
A.1	La réflexion	198
A.2	La dilatation	199
A.3	La contraction	199
A.4	Le facteur d'échelle	200
B	Coefficients de diffusion par la méthode de bifurcation	201

C Mise en équation du modèle 1D	206
D Algorithme de Thomas	209
E Mécanisme réduit à 40 espèces et 136 réactions	210
F Glossaire	216



Introduction générale

S'ils ne représentent qu'un marché de taille infime par rapport à l'ensemble des composites, les composites à matrice céramique (CMC) élaborés par Infiltration Chimique à partir de la phase Vapeur (CVI) occupent une place particulière, du fait de leurs très hautes performances, et de leur haute valeur ajoutée. Les applications militaires ont longtemps été un moteur important pour leur développement, axé en priorité sur les performances pures des matériaux. Aujourd'hui, ce sont les applications dans le domaine aérospatial et automobile (freinage) qui priment, avec un souci plus partagé de performance et de rentabilité. La concurrence est surtout vive entre les Etats-Unis et l'Europe, dont la France et l'Allemagne en particulier.

Quoiqu'il en soit, des enjeux importants sont présents autour des CMC, qui motivent l'établissement de partenariats étroits entre industriels de haute technologie et laboratoires de recherche. En effet, il est nécessaire de disposer d'outils permettant l'optimisation à moindre coûts du procédé. Dans ce but, de nombreux travaux ont été entrepris pour comprendre et modéliser ces procédés. C'est dans cet esprit que ce travail a été réalisé : il s'agit d'une contribution à une meilleure compréhension des phénomènes aérauliques, thermiques et chimiques intervenant lors de l'élaboration par CVI de composites à matrice carbure de silicium (SiC) ou pyrocarbone (PyC).

Ce chapitre a pour but de préciser l'objet du travail, en décrivant succinctement la place des CMC parmi les composites, et de la CVI parmi les procédés d'élaboration. Un bref rappel concernant les travaux antérieurs de modélisation relatifs à la CVI de composites à matrice SiC ou PyC sera ensuite exposé, ce qui permettra de dégager clairement la position de ce travail et d'en justifier la structuration.

1.1 Les matériaux composites thermostrostructuraux et leur élaboration

1.1.1 Description des matériaux composites

Les matériaux composites ont connu depuis quelques années un essor considérable. Un matériau composite est un matériau polyphasé pour lequel l'association des constituants permet d'atteindre des propriétés structurales supérieures à celles que pourraient avoir les constituants pris individuellement. Si d'énormes efforts technologiques ont été consacrés à ces matériaux depuis plus de vingt ans, le concept de composite n'est pas nouveau. En effet, on peut considérer que le torchis, assemblage de boue séchée et de paille, est un "précurseur" du béton armé et une forme primitive d'un matériau composite.

Les matériaux composites ont surtout été développés pour leurs propriétés structurales [1]. Une haute tenue mécanique associée à une grande légèreté que ne présentent pas les matériaux classiques sont particulièrement recherchés. Légèreté et résistance mécanique en font alors des matériaux privilégiés pour toutes les applications de type locomotion où le poids peut devenir un handicap rédhibitoire. Ceci ouvre donc un vaste champ d'applications dans le domaine de l'automobile, des cycles, des bateaux. C'est dans le domaine aéronautique et aérospatial que les matériaux composites haut de gamme présentent un intérêt majeur.

Géométrie des renforts

Il existe une grande variété de matériaux composites, mais ils présentent tous un renfort et une matrice. Le rôle du renfort est de conférer une bonne tenue mécanique, alors que celui de la matrice (dont la fraction volumique est importante) est d'assurer les transferts de charge et de protéger le renfort. On peut classer les matériaux composites en fonction du type de renfort utilisé et la manière dont il est mis en œuvre.

Les renforts particuliers consistent en des inclusions à faible facteur d'anisotropie. Les propriétés d'usage s'éloignent peu de la loi des mélanges, suivant laquelle les fractions volumiques des constituants sont les facteurs de pondération pour l'évaluation de ces propriétés.

Les renforts utilisés le plus souvent sont de type fibreux. Il y a à ceci trois raisons essentielles :

- Les fibres présentent en soi un effet de taille intéressant : plus elles sont fines, plus leur résistance mécanique est importante, car la probabilité qu'un défaut soit présent dans leur section diminue.
- Mises en parallèle et séparées les unes des autres, les fibres ont une résistance à la

traction qui n'est pas déterminée par la plus faible ou fragile d'entre elles, comme ce serait le cas si on les collait en un matériau massif. En d'autres mots, on isole les points faibles au lieu de les rendre solidaires de l'ensemble.

- Les cahiers des charges des pièces requièrent souvent des propriétés mécaniques élevées dans seulement quelques directions de l'espace, ce qui peut être obtenu par la disposition judicieuse des renforts fibreux dans le matériau. On peut donc façonner une anisotropie à loisir.

Les fibres peuvent être relativement courtes (fibres coupées, whiskers) ou longues, tissées et mises en forme selon le matériau désiré pour constituer un milieu poreux. Si les fibres ont déjà été pré-imprégnées de matrice ou de son précurseur, on parle de "prepreg". C'est de plus à cette étape que l'on effectue la mise en forme de la pièce. C'est pourquoi on parle alors de "préforme".

Diverses familles de matériaux composites

Plutôt que par la géométrie du renfort, il est courant de classer les matériaux composites en fonction de la nature chimique de la matrice et du renfort.

Les plus répandus (et les moins onéreux) sont les matériaux composites à matrice organique polymère (polyamide, polyester, époxyde, phénolique) renforcée par des fibres de verre ou de carbone. Leur utilisation est limitée à des températures inférieures à 250°C, leur inconvénient majeur étant la faible tenue en température de leur matrice. Les composites à fibre de carbone ou de verre et à matrice organique, sont par exemple utilisés en aéronautique pour les canaux de flux froid ou les inverseurs de poussée.

Les composites à matrice métallique ne présentent pas cet inconvénient : leur plage d'utilisation peut s'étendre à 800°C. Cependant, leur mise en œuvre reste délicate.

Pour les applications thermosturales rencontrées en particulier dans l'industrie aéronautique ou spatiale, où les matériaux doivent pouvoir conserver des propriétés mécaniques élevées à des températures largement supérieures, on doit faire appel à des composites à matrice céramique. Le caractère covalent ou ionocovalent de certaines céramiques leur confèrent une grande réfractarité, une dureté et des modules d'élasticité élevés. Parmi les grandes classes de matériaux céramiques, on peut citer les carbures (Carbure de silicium SiC , carbure de titane TiC), les nitrures (Nitrure de bore BN , de silicium Si_3N_4), les oxydes (Alumine Al_2O_3 , zircone ZrO_2), et le carbone.

Industriellement, ce sont sans doute les composites à matrice de carbone et à renfort également en fibres de carbone (composites carbone/carbone) qui ont fait l'objet du plus d'attention et ce, malgré leur oxydabilité à des températures supérieures à 500°C. Ces composites sont en particulier utilisés pour les divergents de propulseurs en aérospatiale ou comme protection pour les corps de rentrée dans l'atmosphère. Un autre domaine

d'application particulièrement important des composites carbone/carbone est celui du freinage. En effet, les composites carbone/carbone présentent à haute température de remarquables propriétés tribologiques. Ceux-ci se sont donc imposés dans le domaine aéronautique et en compétition automobile et peuvent à terme supplanter les matériaux classiques utilisés pour les freins dans le domaine ferroviaire et celui des véhicules industriels.

1.1.2 Elaboration des matériaux composites à matrice céramique

Pour élaborer un composite à matrice céramique (CMC), on part souvent d'un renfort fibreux que l'on cherche à remplir d'une matrice. Il existe trois voies pour cela :

1. La voie solide
2. La voie liquide
3. La voie gazeuse

L'élaboration par voie solide dérive des techniques de frittage de poudres, et peut être utilisée lorsque le renfort fibreux est constitué de whiskers. L'utilisation de hautes pressions et de hautes températures peut conduire à une détérioration du renfort fibreux et une diminution des propriétés mécaniques.

Comme son nom l'indique, un procédé d'élaboration par voie liquide nécessite une mise en œuvre liquide de la matrice. Il est toutefois généralement impossible d'avoir une céramique sous forme fondue, aussi le renfort doit-il être préimprégné par un précurseur comme un polymère organométallique (e. g. du polycarbosilane pour le dépôt de carbure de silicium), ou un hydrosol (voie sol-gel). Le préimprégné obtenu est finalement pyrolysé, ce qui peut conduire à un retrait important. Plusieurs imprégnation-pyrolyses successives sont donc nécessaires. De plus, les propriétés mécaniques finales sont altérées par rapport aux potentialités des constituants.

Les procédés d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) dérivent du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Bien que plus coûteux à mettre en œuvre que les précédents, ils permettent l'obtention de matériaux ayant des propriétés bien supérieures. Ces procédés seront décrits dans la partie suivante.

Dépôt chimique en phase vapeur : Les procédés CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé largement utilisé dans l'industrie pour réaliser des couches minces, notamment pour la protection d'outils de coupe et pour la réalisation de circuits intégrés en microélectronique.

Le substrat sur lequel le dépôt doit s'effectuer est placé dans un réacteur parcouru par un flux gazeux contenant les précurseurs, éventuellement dilués dans un gaz porteur.

Il existe une grande variété technologique pour la mise en œuvre d'un dépôt CVD, en fonction du dépôt que l'on souhaite obtenir, de la nature des précurseurs utilisés, de la forme géométrique du substrat et du réacteur, des conditions opératoires (température, pression). On peut en particulier citer deux grandes classes de réacteur pour la CVD [2] :

- Les réacteurs à paroi froide
- Les réacteurs à paroi chaude

Dans le premier type de réacteur, seul le substrat est chauffé, ce qui favorise en particulier les réactions chimiques près de la surface du substrat. Dans le deuxième type, l'ensemble du réacteur est chauffé, ce qui privilégie les réactions chimiques en phase homogène.

Quelle que soit la technologie utilisée, on peut résumer l'ensemble des phénomènes physico-chimiques par les étapes suivantes :

1. Transport par convection et diffusion des précurseurs vers la zone réactionnelle.
2. Décomposition chimique homogène des précurseurs.
3. Diffusion à travers la couche limite vers le substrat.
4. Réaction hétérogène (adsorption, chimisorption).
5. Désorption des produits de la réaction.
6. Transport vers la sortie du réacteur des produits.

La séquence de ces réactions est résumée à la figure 1.1.

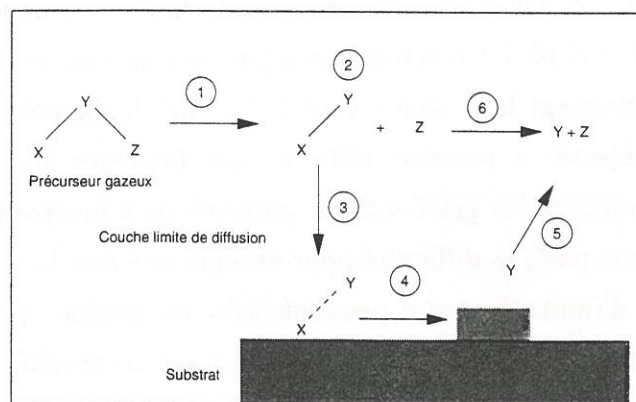


Fig. 1.1 – Phénomènes physico-chimiques intervenant lors d'un mécanisme de dépôt CVD

Ces séquences sont en fait interdépendantes, aussi la compréhension d'un procédé de CVD dans son ensemble fait-elle appel à des compétences aussi variées que la mécanique des fluides, les transferts de chaleur, la cinétique et la thermodynamique chimique.

En fonction des conditions opératoires, on peut montrer que l'un des phénomènes physico-chimiques cités peut être un facteur limitant du procédé global de dépôt. S'il s'agit du point 1 ou 3, on parle alors de régime de dépôt limité par les transferts de

matière, et s'il s'agit du point 2 ou 4, on a un régime de dépôt limité par les réactions chimiques.

La qualité du dépôt obtenu, en particulier son uniformité, est fonction du régime dans lequel on se place. En régime de transfert de matière, les vitesses de dépôt seront importantes, mais l'uniformité médiocre. Au contraire, en régime de limitation chimique, on pourra obtenir une bonne uniformité du dépôt, mais au détriment de la vitesse.

Infiltration chimique en phase vapeur : Les procédés CVI

La différence entre des procédés CVD et CVI vient du fait que le substrat n'est plus plein, mais est un milieu poreux qu'il faut densifier. Ceci rajoute une étape supplémentaire pour les phénomènes physico-chimiques pour la CVD : il s'agit du transport des gaz dans les pores. Par ailleurs, le caractère poreux du substrat a pour effet de concentrer en un volume restreint une surface offerte à la réaction énorme, exactement comme pour un substrat poreux de catalyse hétérogène. Ceci a des implications sur le contrôle des flux de transfert de masse et des flux réactifs.

Il existe plusieurs variantes pour les procédés d'infiltration chimique en phase vapeur [3].

La figure 1.2 montre schématiquement quelques-uns de ces procédés.

CVI isotherme-isobare : I-CVI

C'est un procédé souvent utilisé dans l'industrie du fait de sa mise en œuvre relativement aisée et de sa flexibilité. Le réacteur est à parois chaudes, ce qui permet d'avoir une phase gazeuse relativement homogène. Ceci induit un dépôt parasite sur les parois du four. Les gaz sont injectés à pression réduite pour favoriser leur diffusion dans la préforme poreuse et minimiser les gradients de porosité. Les inconvénients majeurs de cette technique sont, d'une part, la difficulté pour obtenir une densification homogène et, d'autre part, les durées d'infiltration qui peuvent être très longues (plusieurs centaines d'heures, sans parler des éventuelles opérations d'écroûtage intermédiaires).

CVI à gradient de pression ou forcée : F-CVI

Pour pallier les inconvénients de la CVI isobare-isotherme, la CVI forcée a été proposée. L'apport de précurseur au sein du milieu poreux ne se fait plus par diffusion mais par convection forcée. Ceci permet de diminuer les durées d'infiltration de façon notable [4, 5]. Cependant, cela ne permet pas de s'affranchir complètement des gradients de densification. Pour que le flux convectif puisse être conséquent dans le milieu poreux, il faut pouvoir générer des gradients de pression relativement importants, et qui croissent

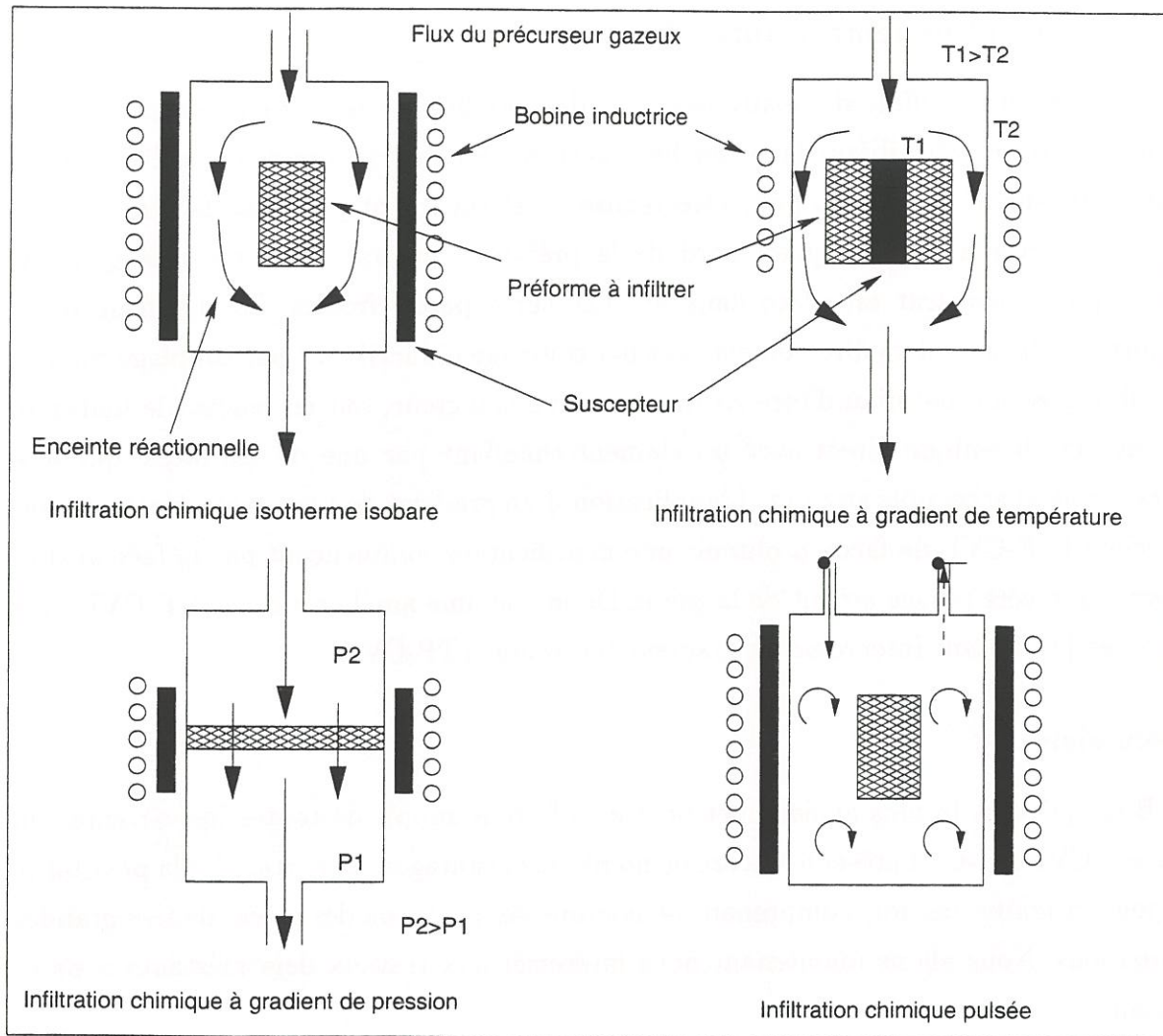


Fig. 1.2 – Représentation schématique de quelques variantes de procédés CVI

à mesure que la densification avance. Ceci impose que le gaz ne puisse pas contourner la préforme. Le procédé est donc limité à la densification de préformes de géométries simples (disques de freins par exemple), pour lesquelles on peut définir une face amont et une face aval. Dans certains cas, cet aspect est très gênant dans la mesure où de tels matériaux sont extrêmement difficiles à usiner (par exemple les composites SiC/SiC).

CVI pulsée : P-CVI

La CVI pulsée consiste en un apport de gaz discontinu, sous forme d'une série de "pulses". Le but est d'assurer un renouvellement des précurseurs en évacuant régulièrement les produits des réactions de dépôt. Un "pulse" se décompose donc en trois phases : une phase d'admission des gaz précurseurs, un palier pour laisser ces gaz réagir, et une évacuation des gaz produits [6, 7]. Cette technique, qui permet d'obtenir une meilleure homogénéité, semble cependant difficilement applicable à des réacteurs de dimensions industrielles. En revanche, elle est bien adaptée au dépôt de céramiques multicouches.

CVI à gradient de température : TG-CVI

Pour éviter les effets d'appauvrissement des gaz lors de leur cheminement dans le milieu poreux réactif, il faut favoriser les réactions de dépôt au centre du milieu poreux plutôt que sur le bord. Ceci peut être réalisé en s'arrangeant pour que la température soit plus élevée au centre qu'au bord de la préforme poreuse. Pour créer ce gradient thermique, le substrat est placé dans un réacteur à parois froides. Le chauffage de la préforme s'effectue alors directement, soit par couplage inductif, soit par couplage résistif, ce qui impose au matériau d'être électriquement conducteur, soit en plaçant le matériau en contact thermique direct avec un élément chauffant par une de ses faces, qui sera alors la moins accessible aux gaz. L'application d'un gradient de température est souvent associé à la F-CVI, de façon à obtenir une densification commençant par la face aval et progressant vers la face amont de la pièce. De même, une amélioration à la P-CVI a été proposée [8], faisant intervenir un gradient thermique (TP-CVI).

Discussion

Bien qu'étant la plus ancienne et peut-être la plus simple de toutes les variantes du procédé CVI, la I-CVI présente encore de nombreux avantages, en particulier la possibilité de pouvoir traiter des lots comprenant de nombreuses pièces ou des pièces de très grandes dimensions. Nous allons maintenant nous intéresser aux travaux déjà existants dans ce domaine.

1.2 Les approches de modélisation de la CVD et de la CVI

1.2.1 Modélisation de la CVD

Les procédés de CVD ont fait l'objet de très nombreux travaux de modélisation dans le but d'optimiser les conditions de dépôt des couches minces. En faire une synthèse exhaustive est hors de propos dans le cadre de ce travail, dans la mesure où la plupart de ces travaux concernent des systèmes chimiques ou des technologies très variées. Nous n'en citerons que quelques-uns, car pour l'essentiel, ils utilisent des techniques similaires.

Van den Brekel [9, 10] a proposé l'un des premiers modèles pour le dépôt CVD du silicium polycristallin, en considérant la diffusion des gaz réactifs à travers une couche limite déterminée pour l'écoulement visqueux. Il montre que la qualité du dépôt dépend d'un nombre adimensionnel (nombre de CVD) comparant la réaction de dépôt au flux diffusif. Lorsque ce nombre de CVD est faible (vitesse de dépôt limitée par les réactions

chimiques), on obtient un dépôt relativement uniforme. Le modèle reste essentiellement qualitatif et non prédictif.

Hitchman *et al.* [11] ont également proposé des modèles pour le dépôt de silicium, en se basant sur un bilan global et sur les taux de conversion des réactifs. Divers modèles chimiques ont été proposés pour le dépôt de silicium.

De nombreux travaux se sont attachés à décrire le transport des espèces réactives dans l'enceinte du réacteur en considérant des configurations bi ou même tridimensionnelles. Ainsi, une approche 2D a été adoptée par Jensen *et al.* [12], Wilke *et al.* [13], Kuiper *et al.* [14], ou Houf *et al.* [15] pour décrire le dépôt de silicium dans un réacteur comportant plusieurs “wafers” (tranches de silicium monocristallin) empilés. Huppertz et Engl ont étudié le dépôt de SiO_2 dans une configuration similaire [16]. L'approche de modélisation généralement employée consiste à considérer la convection des gaz dans la zone interannulaire et leur diffusion dans la zone entre les “wafers”. Cette approche simplifiée a apparemment conduit à des résultats satisfaisants, même si Vrentas *et al.* [17] ont montré que de telles approximations étaient incohérentes sur le plan de la mécanique des fluides.

Plus récemment des modèles basés sur une description plus complète des phénomènes hydrodynamiques ont été utilisés pour décrire des réacteurs de CVD [18, 19, 20, 21, 22, 23]. Ceci tient au fait que, comme l'indique Couderc [24], la résolution des équations de Navier-Stokes dans les conditions généralement rencontrées en CVD (faibles débits et faibles pressions) ne pose pas de difficulté spécifique. C'est également le cas pour les équations de diffusion-convection-réaction permettant de décrire la répartition des espèces gazeuses au sein de l'enceinte réactionnelle lorsqu'il existe un gaz diluant ou gaz porteur. Nombre d'auteurs ont développé leur propre code de calcul basé sur des algorithmes tel que SIMPLER (Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations Revised) de Patankar [25] ou bien ont utilisé des codes du commerce [26, 20]. En réalité la description d'un procédé de type CVD est beaucoup plus limité par la connaissance des modèles chimiques réactionnels, en particulier de celle des paramètres cinétiques.

Pour s'affranchir de cette difficulté, Pons *et al.* [27, 28, 29, 30, 31] ont proposé de coupler les équations de transport avec les équations de conservation basées sur une hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Les grandeurs thermodynamiques sont généralement plus accessibles que les paramètres cinétiques.

Concernant la présence ou non d'un gaz identifié comme porteur, deux types d'approche ont été développés, permettant de remplacer les schémas traditionnels d'approximation de la diffusion multicomposants :

- Un aller-retour entre des équations vérifiant indépendamment les conservations de masse et de mole [27, 28]

- Des méthodes numériques spécifiques permettant une résolution exacte du problème [32]

A l'heure actuelle, la modélisation des dépôts CVD a atteint un degré de précision relativement élevé, avec toujours plus de raffinement dans les méthodes numériques employées.

1.2.2 Modélisation de la CVI

En comparaison avec les travaux de CVD, ceux sur la modélisation de la CVI sont beaucoup moins nombreux. Paradoxalement, il existe des références beaucoup plus anciennes, pas spécifiquement sur la CVI, mais dans des domaines connexes comme en catalyse hétérogène. On peut ainsi citer le travail précurseur de Thiele [33] en 1939, mettant en évidence la compétition entre réaction chimique hétérogène et diffusion dans un milieu poreux.

Petersen [34], en 1957, propose un modèle numérique pour une réaction d'ordre 1, combinée à un transport diffusif dans un pore modèle ou dans un réseau de pores (conditions d'I-CVI). Le modèle instationnaire permet d'estimer les concentrations en réactif dans le pore, ainsi que la porosité locale. Petersen montre également que pour les temps très courts, le profil de concentration $C(z)$ prend la forme d'une chaînette :

$$C(z) = C_0 \frac{\cosh(\phi z/L)}{\cosh(\phi)} \quad (1.1)$$

où ϕ est le module de Thiele défini par :

$$\phi = \sqrt{\frac{k_r L^2}{D^{eff} d_h}} \quad (1.2)$$

k_r est la constante de vitesse de la réaction de dépôt, L la longueur du pore modèle, d_h le diamètre du pore, et D^{eff} le coefficient de diffusion effectif du gaz dans le pore.

Plusieurs auteurs ont proposé des solutions numériques ou analytiques pour la densification de pores modèles. Ainsi, Tai et Chou ont étendu les modèles monodimensionnels au cas bidimensionnel axisymétrique [35, 36]. Cependant, tout comme pour la CVD, les solutions analytiques sont limitées à des cas très simples.

Fédou a également traité le problème de la densification d'un pore modèle en considérant les éventuels effets convectifs liés aux variations du nombre de moles à l'intérieur du pore [37]. Ses travaux ont porté sur les systèmes chimiques de dépôt de SiC à partir de méthyl-trichlorosilane (CH_3SiCl_3 ou *MTS*) dilué dans le dihydrogène [38], et de zircone ZrO_2 à partir de $ZrCl_4$ et de gaz à l'eau [39]. Grujicic a utilisé une approche tout à fait similaire dans le cas de la densification d'un pore par TiB_2 [40]. Tsai et Desu ont repris les résultats expérimentaux de Fédou *et al.* dans le cas de la densification d'un pore par

du carbure de silicium. Ils ont montré que leur modèle faisant intervenir le dépôt de SiC soit directement à partir du précurseur MTS , soit à partir d'un intermédiaire réactionnel donnait des résultats corrects [41].

Middleman [42] a montré que, lorsqu'il y a compétition entre décomposition homogène du gaz-source en un précurseur et réaction hétérogène de dépôt de ce précurseur, on peut obtenir un profil de concentration en réactif inversé, avec un maximum au centre du pore modèle, contrairement à ce que l'on obtient classiquement. Ce résultat s'explique par la notion de maturation de la phase gazeuse : le gaz-source doit avoir subi un certain temps de passage avant de se transformer en une espèce suffisamment réactive menant au dépôt. Dekker *et al.* [43] ont appliqué ces principes aux cas de TiN , TiB_2 et TiC . Ils ont envisagé plusieurs schémas cinétiques possibles, faisant intervenir ou non des étapes intermédiaires d'adsorption, pour les comparer aux résultats expérimentaux.

Chang *et al.* se sont intéressés à l'optimisation de la densification d'un pore par du SiC à partir de MTS [44]. Ils ont notamment mis en évidence que le choix du modèle réactionnel influait grandement sur les résultats.

Plus récemment, les travaux de Benzinger et Hüttinger [45, 46], se sont intéressés à la densification par du pyrocarbone (PyC), et ont montré que lorsque la pression augmente l'homogénéité de la densification est améliorée [47, 48]. Ceci est *a priori* contraire à ce qu'indique le module de Thiele, puisque les coefficients de diffusion diminuent lorsque la pression augmente. Si on considère une réaction de dépôt d'ordre apparent égal à 2, les effets de déplétion seront plus marqués que pour une réaction d'ordre 1. Pour expliquer l'amélioration observée avec l'augmentation de pression, on peut supposer que l'ordre apparent de la réaction diminue. Ceci est possible si l'on considère un modèle de Langmuir : pour une faible pression, l'ordre apparent est égal à 1, alors qu'à haute pression il tend vers 0.

La plupart de ces travaux sont consacrés à des pores modèles. Toutefois, Chung *et al.* ont étudié à l'échelle microscopique le dépôt dans un milieu poreux constitué de plis tissés [49]. Melkote et Jensen se sont intéressés à la densification de substrats fibreux [50]. Sotirchos et son équipe ont travaillé avec des lois macroscopiques notamment pour décrire la densification de milieux poreux constitués de grains ou de capillaires disposés aléatoirement [51, 52]. Ces derniers, contrairement aux travaux menés antérieurement se sont particulièrement attachés à décrire rigoureusement les phénomènes de diffusion multicomposants [53, 54], sur la base du modèle de gaz poussiéreux ("Dusty-Gas Model") développé par Mason *et al.* [55]. Ce "Dusty-Gas Model" leur a permis d'illustrer clairement les effets de la diffusion multicomposants en milieu poreux lors de la CVI : contre-flux des sous-produit gazeux de l'intérieur vers l'extérieur, limitant les flux d'approvisionnement en réactif, légère surpression en milieu de préforme associé à ce

phénomène. En sont déduites des voies d'optimisation du procédé en jouant sur la pression, la température, et la concentration de MTS aux bords de la préforme, en supposant une cinétique hétérogène de dépôt d'ordre 1. Il apparaît que les conditions optimales sont celles pour lesquelles les divers nombres adimensionnels sont proches de l'unité : le module de Thiele (eq. 1.2), et le nombre de Knudsen Kn , qui compare le libre parcours moyen de molécules gazeuses $\bar{\lambda}$ et le diamètre des pores d_h :

$$Kn = \frac{\bar{\lambda}}{d_h} \quad (1.3)$$

Par ailleurs, le même ensemble de modélisation a été appliqué à la P-CVI [52] et à la F-CVI [56]. Les aspects bidimensionnels ont été également traités [51, 57].

Les travaux de Griffiths *et al.* [58] vont dans le même sens, avec une description plus simple de la diffusion en phase gazeuse. Ils montrent que la pression joue un rôle assez faible par rapport à la température pour l'optimisation du procédé .

Gupte et Tsamopoulos [59] ont repris les études théoriques sur la densification d'un pore modèle par du SiC mais en imposant un gradient thermique le long du pore, montrant ainsi que l'on pouvait obtenir un haut degré de densification. De même King [60] a étudié l'effet des profils de températures sur la densification d'une préforme. Plus récemment, Skamser *et al.* [61] ont proposé une modélisation de CVI (isobare à gradient thermique) d'alumine à partir de chlorure d'aluminium et de gaz à l'eau. Ils montrent comment on peut densifier quasi-complètement un échantillon en contrôlant correctement le gradient de température. Economou *et al.* ont envisagé l'influence des effets thermiques sur la CVI isobare à gradient de température, en modélisant le chauffage soit par micro-ondes [62], soit par induction [63]. Un travail similaire a été effectué par Evans *et al.* [64, 65].

La quasi-totalité des travaux de modélisation de la CVI isobare est focalisée sur le milieu poreux lui-même. Au contraire, Sasaki n'a considéré que les aspects hydrodynamiques au sein du milieu libre [66]. Seuls McAllister [67] et Minkina [68] ont considéré que le milieu poreux était dans un réacteur, et le milieu libre qui entoure le procédé pouvait jouer un rôle important dans le procédé. Par contre, ils ont utilisé des approximations des phénomènes de transport qui ne sont valides qu'avec des gaz réactifs très dilués dans un gaz porteur.

De même, dans le cas de la F-CVI, les phases gazeuses amont et aval sont prises en compte dans la modélisation proposée par le Georgia Technology Institute (code GTCVI développé par Starr *et al.* [69]) ; par contre, l'aspect dominant du transport visqueux amène les auteurs à une formulation trop simplifiée de la diffusion pour convenir à la CVI isobare.

On peut noter qu'il existe une grande variété de modélisations de la CVI aussi bien

dans le degré de complexité que dans le type de procédé décrit, mais également en fonction du système chimique considéré. Comme l'indiquent Hou *et al.*, la modélisation de la densification par du carbone reste relativement peu abordée [70].

1.2.3 Discussion

Force est de constater que si les procédés de CVD et de CVI sont apparemment très proches en ce qui concerne les phénomènes physico-chimiques, les travaux de modélisation qui leur sont consacrés sont dans l'esprit fort différents. Actuellement, la modélisation de la CVD semble arriver à un point de sophistication assez avancé, avec une prise en compte correcte de l'essentiel des phénomènes physiques et chimiques en phase gazeuse. On en est presque au "four virtuel", entièrement représenté sur ordinateur. La seule question qui reste posée est essentiellement l'élucidation des mécanismes cinétiques intervenant avant et au cours du dépôt, question qui se pose de nouveau à chaque fois que l'on change de système chimique. Par contre, en ce qui concerne la CVI, et surtout en conditions isobares, c'est la prise en compte de l'ensemble de l'aérolique dans le procédé qui semble faire défaut. De nombreux travaux sont capables de relier les champs de densité dans la préforme et leur évolution temporelle aux conditions appliquées à la préforme, mais pas aux paramètres de contrôle expérimental réels. C'est surtout le cas pour les pressions partielles de réactif en bord de préforme.

1.3 Objectifs et contenu du mémoire

Le présent travail s'inscrit dans une démarche visant à mieux comprendre et maîtriser l'infiltration chimique en phase vapeur de composites Carbone/Carbone. Le choix de l'étude du dépôt de pyrocarbone impose des contraintes importantes et supérieures à celles rencontrées par les précédents auteurs. Contrairement à l'élaboration d'autres composites à matrice céramique, les gaz précurseurs sont injectés purs. Une première conséquence est l'importance que peuvent jouer les réactions chimiques en phase homogène, c'est à dire la maturation de la phase gazeuse. Il est donc nécessaire de pouvoir décrire correctement non seulement ce qui se passe en milieu poreux comme ce qui a été fait jusqu'à présent dans les travaux de modélisation de la CVI, mais également les effets spécifiques à la phase homogène, donc hors du milieu poreux également. Ceci a entraîné deux directions de travail d'égale importance :

- La modélisation de la CVI doit être traitée de manière globale. Il a donc fallu se confronter au problème du traitement des relations d'interface entre le milieu libre et le milieu poreux, en plus de savoir modéliser indépendamment les deux milieux

(c'est-à-dire disposer de modélisations hydrodynamiques classiques de CVD et de CVI).

- La pyrolyse des hydrocarbures est une suite de réactions homogènes d'une extrême complexité, qui a déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales en CVD-CVI (cf. [71]) et de modélisation en dehors du cadre de la CVD-CVI. Il manquait donc encore à construire une modélisation cinétique adaptée au système réactionnel abordé (propane pur en entrée, température modérée de pyrolyse, faible pression).

Le présent mémoire s'articule essentiellement autour de quatre chapitres, faisant suite à celui-ci.

Comme nous nous proposons de mettre en œuvre les outils mathématiques et numériques utilisés pour de nombreuses modélisations de la CVD dans le cadre d'une modélisation globale de la CVI, le chapitre II rappelle les équations de base nécessaires à la description d'un tel procédé. Ces équations sont, pour une part, les équations de bilan des différentes grandeurs conservatives, d'autre part, les modèles pour la description des différents coefficients de transport. Le fait de travailler avec des gaz précurseurs non dilués nous a conduit à considérer des modèles de diffusion multicomposants détaillés. Toujours dans ce chapitre, toutes les équations écrites pour le milieu libre ont été étendues au milieu poreux.

Le chapitre III est consacré au traitement numérique de ces équations. Les principes de base de résolution par une méthode d'éléments finis seront rappelés. Quelques-unes des difficultés rencontrées pour coupler milieu libre et milieu poreux seront présentées, ainsi que les algorithmes et les techniques permettant de résoudre correctement ces équations. Nous présenterons également un code monodimensionnel pour l'étude des réactions en phase homogène.

Le chapitre IV est consacré à l'étude numérique de la pyrolyse du propane. C'est l'un des précurseurs utilisés dans notre laboratoire pour le dépôt de pyrocarbone. Pour pouvoir modéliser le dépôt de pyrocarbone, il est d'abord nécessaire de comprendre les mécanismes de décomposition du propane et de formation des précurseurs du carbone solide. Le but initial était d'élaborer un mécanisme suffisamment simple afin de l'incorporer dans un code de calculs hydrodynamiques bidimensionnels. A partir de données cinétiques tirées de la littérature, un mécanisme de référence conduisant à la formation d'espèces aromatiques simples comme le benzène ou le naphthalène a été construit. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle ont été confrontés aux mesures expérimentales réalisées au laboratoire. Ce modèle est ensuite réduit puis augmenté de nouvelles espèces plus lourdes, pour arriver finalement à une tentative de corrélation directe entre nature de la phase gazeuse, d'une part, vitesses de dépôt et nanotexture des pyrocarbones obtenus, d'autre part.

Le chapitre V est la présentation d'un cas de calcul de I-CVI à l'échelle du four et de la préforme, permettant d'illustrer clairement l'importance du couplage entre le milieu poreux et la cavité qui l'entoure.

Ainsi ces deux derniers chapitres présentent des outils validés qui, une fois mis ensemble, permettront d'aborder la modélisation complète de l'élaboration de composites carbone/carbone par I-CVI.

Modélisation mathématique

2.1 Cadre général

2.1.1 Partitionnement spatial

Pour considérer que le milieu gazeux est continu, il faut que le nombre de Knudsen Kn soit suffisamment faible ($Kn < 0,01$). Ce nombre adimensionnel compare le libre parcours moyen $\bar{\lambda}$ des molécules à une dimension géométrique caractéristique l_c du procédé étudié :

$$Kn = \frac{\bar{\lambda}}{l_c} < 0,01 \quad (2.1)$$

Dans le cas de procédés CVD, cette hypothèse est toujours vérifiée, mais ceci n'est plus forcément le cas dans les procédés d'infiltration chimique en phase vapeur, où la longueur caractéristique l_c peut être représentée par le diamètre hydraulique moyen d_h . Celui-ci peut être d'un ordre de grandeur comparable à celui du libre parcours moyen des gaz, en particulier lorsqu'on travaille à basse pression et à haute température.

Si la condition (2.1) est vérifiée, le gaz peut être considéré comme un milieu continu et on peut appliquer les équations de bilan local telles que les équations de Navier-Stokes pour la quantité de mouvement. Dans le cas contraire, (gaz raréfiés...), des méthodes statistiques sont plus adaptées à la description des phénomènes physico-chimiques. Toutefois, il est possible par homogénéisation de revenir à une description de milieu continu [72].

Tout le travail présenté restera dans l'hypothèse des milieux continus, non seulement pour le fluide lui-même, mais également pour le milieu poreux. Lorsque ceci sera nécessaire, nous séparerons les descriptions du fluide en milieu libre et en milieu poreux.

2.1.2 Variables

Etat du gaz

De nombreuses variables sont nécessaires pour décrire l'état du fluide gazeux dans l'enceinte d'un four de CVI. Un choix s'impose parmi elles, car leur utilisation sera plus ou moins aisée selon le phénomène étudié :

- Concentrations C_i
- Densités ρ_i
- Pressions partielles P_i
- Fractions molaires x_i
- Fractions massiques ω_i

Les densités et les fractions massiques sont bien adaptées à l'étude des phénomènes aérodynamiques, alors que les concentrations ou les fractions molaires sont plus pratiques pour la description de la chimie ou des phénomènes diffusifs.

On peut alors définir les grandeurs globales du mélange :

- Concentration totale C
- Densité totale ρ
- Pression totale P
- Masse molaire moyenne $\overline{M}$
- Température T

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \sum_{j=1}^n C_j \\ P = \sum_{j=1}^n P_j \\ \rho = \sum_{j=1}^n \rho_j \\ \overline{M} = \sum_{j=1}^n x_j M_j \end{array} \right. \quad (2.2)$$

Ces grandeurs sont liées entre elles par une équation d'état. L'équation d'état utilisée ici est l'équation des gaz parfaits, car cette approximation est suffisante compte-tenu des faibles pressions utilisées dans le procédé :

$$C = \frac{P}{RT} \quad (2.3)$$

Il existe de nombreuses relations entre ces différentes grandeurs. Les plus usitées sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = C\overline{M} \\ C_i = x_i C \\ P_i = x_i P \\ \rho_i = \omega_i \rho \\ \omega_i = x_i \frac{M_i}{\overline{M}} \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Variables décrivant les régimes aérodynamiques

Afin d'achever la description de la phase gazeuse et de son écoulement, il est nécessaire de préciser la vitesse du mélange gazeux et son énergie.

La vitesse du mélange est définie comme la vitesse moyenne barycentrique à partir de la vitesse $\mathbf{v}_j$ de chacune des espèces chimiques :

$$\mathbf{v} = \sum_{j=1}^n \omega_j \mathbf{v}_j \quad (2.5)$$

La vitesse de diffusion de l'espèce i est alors la vitesse de i , dans le référentiel barycentrique :

$$\mathbf{v}_i^D = \mathbf{v}_i - \mathbf{v} \quad (2.6)$$

Par définition, la somme des flux diffusifs est nulle :

$$\sum_{j=1}^n \mathbf{j}^D = \sum_{j=1}^n \omega_j \mathbf{v}_j^D = 0 \quad (2.7)$$

En chaque point, l'énergie E est la somme de l'enthalpie H et de l'énergie cinétique :

$$\rho e = E = H + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}^2 \quad (2.8)$$

Plutôt que de travailler en terme d'énergie, on pourra préférer prendre la température T comme inconnue, en écrivant :

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad (2.9)$$

sachant qu'il n'y a pas de changement d'état dans le procédé.

2.2 Equations de conservation pour le milieu libre

2.2.1 Forme générale des équations gouvernant la CVD

La modélisation mathématique d'un procédé tel que l'infiltration chimique en phase vapeur requiert la résolution d'un système d'équations différentielles associées à chacune

des grandeurs conservatives (masse, énergie). Elles expriment la conservation locale de ces grandeurs. Les phénomènes de transferts associés à ces grandeurs ont été abondamment traités dans la littérature [73, 74, 75, 76, 77] Ces équations peuvent se mettre sous une forme générale comportant quatre termes :

- L'évolution temporelle
- La convection
- La diffusion (ou conduction)
- La production locale

Pour chacune de ces grandeurs, on peut écrire l'équation de conservation sous la forme suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t}}_{\text{accumulation temporelle}} = \underbrace{\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \Phi)}_{\text{convection}} + \underbrace{\nabla \cdot (D_\Phi \nabla \Psi(\Phi))}_{\text{diffusion}} + \underbrace{S_\Phi}_{\text{production}} \quad (2.10)$$

La grandeur Φ sera l'inconnue considérée. C'est la grandeur conservative considérée par unité de masse. Φ en elle-même n'est donc pas une quantité conservative.

$\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t}$ est la variation temporelle de la grandeur conservative. $\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \Phi)$ est le transfert par convection de cette grandeur conservative et $\nabla \cdot (D_\Phi \nabla \Psi(\Phi))$ son transfert par diffusion. Ψ est un opérateur mathématique (généralement l'opérateur identité). S_Φ est le terme source de cette grandeur.

Dans les parties suivantes, les expressions des différents termes seront explicitées pour les grandeurs conservatives mises en jeu :

- ρ : masse
- $\rho \mathbf{v}$: quantité de mouvement
- ρe : énergie
- ρ_i : espèces

Bien qu'étant mentionnés par la suite, les termes d'accumulation temporelle ne seront généralement pas pris en compte car le procédé sera étudié en condition d'écoulement stationnaire ou quasi-stationnaire.

2.2.2 Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse, ou équation de continuité, s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (2.11)$$

Cette expression ne comporte pas de terme diffusif, ni de terme source, et peut être considérée comme la somme des équations de conservation de chacune des espèces.

2.2.3 Conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement s'exprime généralement avec les équations de Navier-Stokes.

L'inconnue Φ est le vecteur vitesse $\mathbf{v}$.

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) - \nabla \cdot (\tau + pI) = \rho \mathbf{g} \quad (2.12)$$

$\tau + pI$ est le tenseur des contraintes visqueuses. Dans l'hypothèse d'un fluide obéissant aux lois de Newton, ce tenseur s'exprime sous la forme :

$$\tau = \mu \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^t \right) + \left(\mu_v - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) I \quad (2.13)$$

La viscosité μ peut s'interpréter comme un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement.

μ est la viscosité dynamique du fluide et μ_v , la viscosité de volume. Ce dernier terme est généralement négligé. Récemment, Ern et Giovangigli [78] ont suggéré que cette approximation n'était pas justifiée. Le terme diagonal $\left(\mu_v - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) I$ est nul dans le cas d'un écoulement incompressible et non dilatable, car

$$\rho = \text{cste et } \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.14)$$

Ce n'est pas le cas où le mélange gazeux supposé obéir à la loi des gaz parfaits et à la loi de Dalton (additivité des pressions partielles) peut être soumis à de fortes variations de températures et donc de densité. Par contre, dans des conditions d'écoulement laminaire, l'ensemble des contraintes non isostatiques $\left(\mu_v - \frac{2}{3} \mu \right) (\nabla \cdot \mathbf{v}) I$ est faible par rapport au cisaillement. On peut estimer que ce terme sera relativement faible dans le cas d'un écoulement faiblement compressible, ou si la vitesse est réduite.

$\rho \mathbf{g}$ représente l'action de la gravité.

Combinée à l'équation de conservation de la masse, la résolution des équations de Navier-Stokes permet de déterminer le champ de vitesse et celui de la densité ρ pour un écoulement libre. Le cas du milieu poreux sera présenté plus loin.

2.2.4 Conservation de l'énergie

La conservation de l'énergie totale s'écrit :

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} e) + \nabla \cdot q^{th} + \nabla \cdot (\tau \cdot \mathbf{v}) + \nabla \cdot (P \mathbf{v}) = S^{th} \quad (2.15)$$

L'énergie e peut être remplacée par l'énergie interne u , car l'écoulement est lent, ce qui rend négligeable la contribution de l'énergie cinétique. Le terme $\nabla \cdot (\tau \cdot \mathbf{v})$ correspond

au travail des forces visqueuses et $\nabla \cdot (P\mathbf{v})$ à celui des forces de pression. S^{th} est le terme source thermique. Il comprend en particulier la variation d'énergie due aux réactions chimiques :

$$S^{th} = \sum_{i=1}^n H_i \dot{n}_i \quad (2.16)$$

où $\dot{n}_i$ est la production molaire de l'espèce i et H_i son enthalpie molaire.

Le flux thermique q^{th} contient plusieurs contributions :

$$q^{th} = q^{cond} + q^{dif} + q^{duf} \quad (2.17)$$

q^{duf} correspond à l'effet Dufour, c'est à dire le flux thermique lié aux gradients de concentrations :

q^{dif} est le flux thermique entraîné par la diffusion des espèces chimiques :

$$q^{dif} = \sum_{i=1}^n \rho_i \frac{H_i}{M_i} \mathbf{v}_i^D \quad (2.18)$$

Le flux radiatif q^{rad} n'apparaît que dans les conditions aux limites.

De toutes les contributions, le flux conductif q^{cond} est le plus important, et s'exprime par la loi de Fourier :

$$q^{cond} = -\lambda \nabla T \quad (2.19)$$

Pour la conservation de l'énergie, nous avons négligé pour des raisons de simplicité les termes source de chaleur liés aux réactions chimiques. En outre, les vitesses sont suffisamment faibles, aussi le travail des forces de pression et des forces visqueuses a été négligé. On se limite alors à une équation faisant intervenir convection et diffusion. On obtient l'expression classique de l'équation de la chaleur :

$$C_p \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0 \quad (2.20)$$

soit encore en utilisant (2.11) à l'état stationnaire :

$$\rho C_p \mathbf{v} \nabla (T) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = 0 \quad (2.21)$$

2.2.5 Conservation des espèces

La conservation d'une espèce i s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i^t = S_i \quad (2.22)$$

avec

$$\mathbf{j}_i^t = \rho \omega_i \mathbf{v}_i \quad (2.23)$$

$\mathbf{j}_i^t$ représente ici le flux massique total de l'espèce i dans un référentiel fixe. Ce flux total peut se décomposer en deux contributions :

- convective $\mathbf{j}_i^C$
- diffusive $\mathbf{j}_i^D$

Cette décomposition n'étant valable qu'en milieu libre, nous reportons plus loin l'obtention des expressions pour le milieu poreux.

Convection

Le transport convectif correspond au mouvement d'ensemble d'un gaz, sous l'effet combiné des forces d'inertie, de viscosité et des gradients de pression.

La résolution des équations de Navier-Stokes permet de déterminer la vitesse $\mathbf{v}$.

On définit alors le flux massique convectif, c'est à dire la quantité de matière traversant une surface donnée par unité de temps par :

$$\mathbf{j}^c = \rho \mathbf{v} \quad (2.24)$$

Le flux convectif est un flux non séparatif, en ce sens qu'il transporte de façon identique les différentes espèces gazeuses qui constituent le fluide.

Diffusion

La diffusion est définie comme le mouvement relatif des espèces les unes par rapport aux autres. Il est donc nécessaire de choisir un référentiel qui est la vitesse barycentrique (vitesse du centre de masse) correspondant à la convection. Contrairement au flux convectif, le flux diffusif est un flux séparatif, car il entraîne un mouvement différent pour chaque espèce gazeuse. Le flux total de l'espèce i s'écrit :

$$\mathbf{j}_i^t = \mathbf{j}_i^c + \mathbf{j}_i^D \quad (2.25)$$

$$\mathbf{j}_i^t = \rho \omega_i (\mathbf{v} + \mathbf{v}_i^D) \quad (2.26)$$

où $\mathbf{v}_i^D$ est la vitesse de diffusion. Par définition, la somme des flux diffusifs est nulle :

$$\sum_i \mathbf{j}_i^t = \rho \mathbf{v} \quad (2.27)$$

L'équation de bilan de masse d'une espèce i s'écrit alors :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i^t = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \mathbf{v} + \mathbf{j}_i^D) = S_i \quad (2.28)$$

En sommant les équations de conservation de chaque espèce (éq. 2.28), on retrouve la conservation de la masse totale (éq. 2.11).

L'emploi d'inconnues telles que ρ_i ou ω_i se révèle intéressant pour traiter la partie convective de l'équation de bilan des espèces ; néanmoins, il n'est pas aussi approprié pour exprimer les termes diffusifs $\mathbf{j}_i^D$ ou de production de masse S_i . Ces deux derniers termes seront plus amplement détaillés dans les parties qui suivent.

2.3 Production chimique en phase homogène

Le terme de production chimique S_i est évalué à partir de la connaissance des mécanismes réactionnels :

On écrit les lois cinétiques pour la réaction élémentaire l sous la forme :

$$\sum_i \nu_{il}^- C_i \longrightarrow \sum_i \nu_{il}^+ C_i \quad (2.29)$$

C_i est la concentration de l'espèce i . ν_{il}^- et ν_{il}^+ sont respectivement les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits dans la réaction l .

La vitesse de production (ou de consommation) de cette espèce i par la réaction l réaction vaut :

$$S_i^l = \nu_{il}^- k_l \prod_j C_j^{\nu_{jl}^-} \quad (2.30)$$

k_l est la constante de vitesse de la réaction l , calculée à partir de la loi d'Arrhénius-Kooij :

$$k_l = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) \quad (2.31)$$

La constante inverse k_l^r est calculée à partir de la constante d'équilibre thermodynamique :

$$k_l^r = \frac{k_l^f}{K_l^C} \quad (2.32)$$

K_l^C est la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction l exprimée en unités de concentration, que l'on relie à la constante d'équilibre thermodynamique en termes de pression par :

$$K_l^C = K_l^P \left(\frac{P_{atm}}{\mathcal{R}T}\right)^{\sum_{j=1}^{ne} \nu_j^l} \quad (2.33)$$

$$K_l^P = e^{-\frac{\Delta G_l^c}{\mathcal{R}T}} \quad (2.34)$$

L'enthalpie libre standard de la réaction est calculée à partir des enthalpies libres standard de formation des espèces intervenant dans la réaction :

$$\Delta G_l^\circ = \Delta H_l^\circ - T \Delta S_l^\circ = \sum_{j=1}^{ne} \nu_j^l (\Delta H_j^\circ - T \Delta S_j^\circ) \quad (2.35)$$

La connaissance des capacités calorifiques à pression constante en fonction de la température permet d'obtenir les enthalpies et les entropies standard de formation :

$$\Delta H_j^\circ = \int_0^T C_{Pj}^\circ dT \quad (2.36)$$

$$\Delta S_j^\circ = \int_0^T \frac{C_{Pj}^\circ}{T} dT \quad (2.37)$$

Une fois calculées, les constantes de vitesse inverses sont ajustées selon la loi d'Arrhénius-Kooij (2.31).

Certaines réactions peuvent tomber dans un régime dépendant de la pression, dit "fall-off regime". Ceci peut notamment se produire lorsque la pression est relativement faible. L'expression de la constante de vitesse de cette réaction fait intervenir les constantes de vitesses déterminées à haute pression k_∞ et à basse pression k_0 .

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F \quad (2.38)$$

La pression réduite P_r est définie par :

$$P_r = \frac{k_0[M]}{k_\infty} \quad (2.39)$$

où $[M]$ est la concentration du milieu. Le terme F prend simplement la valeur 1 dans le formalisme le plus simple, celui de Lindemann [79]. Pour les formalismes de Troe ou de Stewart, les expressions de F sont plus complexes et font intervenir des paramètres supplémentaires.

2.4 Expression des flux diffusifs en milieu libre

2.4.1 Cas de la diffusion multicomposants

D'une manière générale, quatre types de force peuvent être à l'origine du flux diffusif.

- le gradient de fraction molaire ∇x_i (diffusion ordinaire)
- le gradient de pression ∇P (diffusion barométrique)
- le gradient de température : $\nabla \ln(T)$ (thermodiffusion)
- les forces extérieures : $\mathbf{g}_k$ (diffusion forcée)

On note que l'ensemble de ces forces forme le gradient d'un potentiel chimique généralisé.

Les expressions des flux massiques diffusifs associés à chaque force sont les suivantes [80] :

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_i^D &= \frac{c^2}{\rho \mathcal{R}T} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} \sum_{k \neq j} \nabla x_k \\ \mathbf{j}_i^p &= \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} (x_j - \omega_j) \nabla \ln(P) \\ \mathbf{j}_i^T &= -D_i^T \nabla \ln(T) \\ \mathbf{j}_i^f &= -\frac{c^2}{\rho \mathcal{R}T} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} M_j (g_j - \sum_{k=1}^n \omega_k \mathbf{g}_k)\end{aligned}$$

D_{ij} sont les coefficients de multidiffusion (ou coefficients de diffusion multicomposants), lesquels dépendent de la composition du mélange gazeux [81, 80]. Ceci rend l'utilisation de ces relations explicites délicate.

Il est cependant possible d'utiliser des relations liant les forces aux flux par l'intermédiaire des coefficients de diffusion binaire $\mathcal{D}_{ij}$. Ce sont les équations de Stefan-Maxwell. Le transport multi-espèces obéissant aux relations de Stefan-Maxwell en milieu libre a été étudié en particulier par Taylor et Krishna [82]. Dans le cas où le système est isotherme et où il n'y a pas de force extérieure autre que la gravité, l'expression du flux diffusif massique de l'espèce i se réduit à :

$$\mathbf{j}_i = \frac{c^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij} (\nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla (\ln P)) \quad (2.40)$$

Les relations de Stefan-Maxwell s'écrivent dans ce cas simplifié :

$$\sum_{j \neq i}^n \frac{c_i c_j}{c^2 \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j^D - \mathbf{v}_i^D) = \nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla (\ln P) \quad (2.41)$$

Ces équations ne font plus apparaître les coefficients de diffusion multicomposants mais les coefficients de diffusion binaire, faciles à calculer et indépendants en première approximation de la composition. Cependant le jeu d'équations est dans le mauvais sens. Pour obtenir une expression explicite des flux diffusifs (ou des vitesses de diffusion), le système ci-dessus doit être inversé. En fait il n'est pas libre : on peut s'en rendre aisément compte en sommant tous les termes de gauche.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{c_i c_j}{c^2 \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j^D - \mathbf{v}_i^D) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{c_i c_j}{c^2 \mathcal{D}_{ij}} \mathbf{v}_j^D - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{c_i c_j}{c^2 \mathcal{D}_{ij}} \mathbf{v}_i^D = 0 \quad (2.42)$$

Ceci signifie que les n équations associées à chaque espèce ne sont pas indépendantes et que le système d'inconnue $\mathbf{v}_i^D$ a soit une infinité de solutions, soit aucune solution. Par ailleurs, la somme des forces est égale à zéro :

$$\sum_{i=1}^n \nabla(x_i) + \sum_{i=1}^n (x_i - \omega_i) \nabla \ln(P) = 0 \quad (2.43)$$

$$\text{car } \sum_{i=1}^n x_i = 1 \text{ et } \sum_{i=1}^n \omega_i = 1.$$

Il y a donc une infinité de solutions au système, autrement dit, les vitesses de diffusions $\mathbf{v}_i^D$ sont définies à une constante additive près. Ceci correspond au caractère relatif du flux diffusif.

Pour accéder aux coefficients de multidiffusion D_{ij} , on élimine classiquement l'équation associée à la dernière espèce, et on utilise comme condition de fermeture :

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i = 0 \quad (2.44)$$

On a alors la relation matricielle (seuls les flux liés à la diffusion ordinaire et à la diffusion barométrique ont été conservés) :

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ P \nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla P \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \mathbf{j}_i \\ \vdots \end{bmatrix} \text{ avec } i = 1, \dots, n-1 \quad (2.45)$$

B est la matrice à inverser pour obtenir la matrice des coefficients de multidiffusion.

$$B_{ii} = - \left(\frac{x_n}{M_i \mathcal{D}_{in}} + \frac{x_i}{M_n \mathcal{D}_{in}} + \sum_{j \neq i}^{n-1} \frac{x_j}{M_i \mathcal{D}_{ij}} \right) \quad (2.46)$$

$$B_{ij} = x_i \left(\frac{1}{M_j \mathcal{D}_{ij}} - \frac{1}{M_n \mathcal{D}_{in}} \right) \text{ si } i \neq j \quad (2.47)$$

Ern et Giovangigli proposent pour le traitement du transport multi-espèces une solution alternative consistant à perturber le système de Stefan-Maxwell par une matrice de rang 1 [32].

Il existe également des lois approchées comme la loi de Blanc où un coefficient de diffusion effectif D_{im} est défini par :

$$D_{im} = \frac{1 - \omega_i}{\sum_j \frac{x_j}{\mathcal{D}_{ij}}} \quad (2.48)$$

Cette expression s'apparente au premier pas d'une méthode itérative pour le calcul des coefficients de multidiffusion [83]. Cette loi est en fait une approximation valide lorsque

les espèces considérées sont diluées dans un gaz porteur, ce qui est souvent le cas en CVD. Au contraire, en CVI, et en particulier pour le dépôt de pyrocarbone, il n'y a pas de gaz porteur et il est délicat de particulariser une espèce par rapport aux autres. Nous utiliserons donc pour le calcul des coefficients de multidiffusion une méthode dite de bifurcation qui sera présentée plus loin.

2.4.2 Cas de la diffusion binaire

Le cas de diffusion le plus simple est celui de la diffusion binaire ordinaire.

Considérons deux espèces 1 et 2 de masses molaires M_1 et M_2 .

En appliquant les relations de Stefan-Maxwell on a :

$$\nabla x_1 = \sum_{j \neq 1}^2 \frac{c_1 c_j}{c^2 \mathcal{D}_{1j}} (\mathbf{v}_j^D - \mathbf{v}_1^D) \quad (2.49)$$

$$\iff \nabla x_1 = \frac{c_1 c_2}{c^2 \mathcal{D}_{12}} (\mathbf{v}_2^D - \mathbf{v}_1^D) \quad (2.50)$$

Par définition des flux de diffusion et des vitesses de diffusion :

$$\mathbf{j}_1^D = c_1 M_1 \mathbf{v}_1^D \quad (2.51)$$

$$\mathbf{j}_2^D = c_2 M_2 \mathbf{v}_2^D \quad (2.52)$$

Après remplacement, il vient :

$$c^2 \mathcal{D}_{12} \nabla x_1 = c_1 \frac{\mathbf{j}_2^D}{M_2} - c_2 \frac{\mathbf{j}_1^D}{M_1} \quad (2.53)$$

La condition de fermeture donne $\mathbf{j}_2^D = -\mathbf{j}_1^D$.

d'où $-c^2 \mathcal{D}_{12} M_1 M_2 \nabla x_1 = (c_1 M_1 + c_2 M_2) \mathbf{j}_1^D = c \bar{M} \mathbf{j}_1^D$

Finalement on obtient :

$$\mathbf{j}_1^D = -\frac{c^2}{\rho} \mathcal{D}_{12} M_1 M_2 \nabla x_1 \quad (2.54)$$

On peut constater que l'on retrouve l'équation 2.40 avec le coefficient de diffusion binaire $\mathcal{D}_{12}$ à la place du coefficient de multidiffusion. Cette loi, appelée 1^{ère} loi de Fick, permet de mesurer les coefficients de diffusion binaire.

En fait une telle situation est pratiquement irréaliste : on a, en effet, deux gaz de masses molaires différentes : si le flux total massique est nul, la même quantité massique a diffusé dans les deux sens, mais pas la même quantité molaire ; il se développe spontanément un gradient de pression. Si ce dernier est maintenu nul, il existe un flux net total non nul [55, 84].

2.5 Coefficients de transport

Dans les parties précédentes, divers coefficients de transport ont été introduits :

- Viscosité
- Conductivité thermique
- Capacité calorifique
- Coefficients de diffusion binaire $\mathcal{D}_{ij}$

Les expressions de ces divers coefficients de transport seront présentées ci-après.

2.5.1 Viscosité

Cas d'un gaz pur

Pour le calcul de la viscosité d'un gaz pur, Reid *et al.* [85] recommandent la méthode de Chung :

$$\mu = 40.785 \frac{F_c \sqrt{MT}}{V_c^{2/3} \Omega_\nu} \quad (2.55)$$

La viscosité dynamique est en micropoises ($1 \mu P = 10^{-7} Pa.s.$). M est la masse molaire du gaz en $g.mol^{-1}$. F_c est une valeur proche de l'unité. V_c est le volume critique en $cm^3.mol^{-1}$, et Ω_ν l'intégrale de collision pour la viscosité.

L'intégrale de collision pour la viscosité est estimée avec la formule de Neufeld :

$$\Omega_\nu = A(T^*)^{-B} + C \exp(-DT^*) + E \exp(-FT^*) \quad (2.56)$$

T^* est la température réduite :

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (2.57)$$

L'énergie caractéristique est estimée à partir de la température critique :

$$\frac{\epsilon}{k_B} = \frac{T_c}{1.2593} \quad (2.58)$$

Cas d'un mélange

Une fois que les viscosités μ_j de chaque gaz ont été calculées, la viscosité du mélange gazeux peut être estimée avec la formule de Wilke [85] :

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (2.59)$$

où les ϕ_{ij} sont des paramètres d'interaction calculés avec la formule de Wassiljeva [85] :

$$\phi_{ij} = \frac{(1 + \sqrt{\mu_i/\mu_j}(M_j/M_i)^{0.25})^2}{\sqrt{8(1 + M_i/M_j)}} \quad (2.60)$$

2.5.2 Conductivité thermique

Cas d'un gaz pur

De nombreux auteurs ont proposé des relations dérivées de la relation d'Eucken pour les gaz polyatomiques. Pour les gaz non polaires, Reid *et al.* [85] conseillent d'utiliser la formule de Chung *et al.* :

$$\lambda = \frac{3.75\mu\mathcal{R}}{M}\Psi \quad (2.61)$$

M : masse molaire en kg.mol^{-1} , μ : viscosité dynamique

ω : facteur acentrique

$$\Psi = 1 + \alpha \frac{0.215 + 0.28288\alpha + 0.26665Z}{0.6366 + \beta Z + 1.061\alpha\beta}$$

$$\alpha = \frac{C_v}{\mathcal{R}} - \frac{3}{2}$$

$$\beta = 0.7862 - 0.7109\omega + 1.3168\omega^2$$

Cas d'un mélange

On montre que pour la conductivité thermique d'un mélange de gaz, on peut utiliser la même formule que pour la viscosité [85] :

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}}}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (2.62)$$

$$\phi_{ij} = \frac{(1 + \sqrt{\lambda_i/\lambda_j}(M_j/M_i)^{0.25})^2}{\sqrt{8(1 + M_i/M_j)}} \quad (2.63)$$

2.5.3 Capacité calorifique

La capacité calorifique à pression constante d'un gaz C_p s'exprime sous la forme d'un polynôme fonction de la température. Ce polynôme est ajusté par rapport aux données expérimentales disponibles, ou calculé par exemple par la méthode de Benson [86, 87].

Pour un mélange de gaz, on utilise simplement une combinaison linéaire des capacités calorifiques des différents gaz, pondérée par leurs fractions molaires.

2.5.4 Coefficients de diffusion binaire

Les coefficients de diffusion $\mathcal{D}_{ij}$ apparaissant dans le système de Stefan-Maxwell sont en fait calculés sous la forme d'un développement de Sonine rapidement convergent et peuvent *a priori* dépendre de la composition du mélange gazeux. Il est possible d'écrire :

$$\frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} = \frac{1 - \delta_{ij}}{\mathcal{D}_{ij}^0} \quad (2.64)$$

$\mathcal{D}_{ij}^0$ est le terme à l'ordre zéro du développement, indépendant de la composition du mélange gazeux. δ_{ij} est alors un terme correctif tenant compte des effets de la composition. Ce terme est généralement négligeable devant 1, si bien que sauf indication contraire, le coefficient de diffusion utilisé $\mathcal{D}_{ij}$ est en fait $\mathcal{D}_{ij}^0$.

D'une manière simplifiée, on peut définir le coefficient de diffusion $\mathcal{D}_{ij}^0$ par :

$$\mathcal{D}_{ij}^0 = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (2.65)$$

$\bar{v}$ est la vitesse moléculaire moyenne :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (2.66)$$

k_B est la constante de Boltzmann.

$\bar{\lambda}$ est le libre parcours moyen des molécules, c'est à dire la distance moyenne parcourue par les molécules entre deux chocs successifs, qui varie inversement avec la concentration du gaz.

D'après la théorie cinétique des gaz développée par Chapman et Enskog [74] on a :

$$\mathcal{D}_{ij}^0 = \frac{3}{8} \frac{(\mathcal{R}T)^{\frac{3}{2}}}{P \sqrt{\pi} M_{ij} \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^D} \quad (2.67)$$

M_{ij} est la masse molaire réduite :

$$M_{ij} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right) \right)^{-1} \quad (2.68)$$

σ_{ij} est la distance caractéristique apparaissant dans le potentiel de Lennard-Jones d'interaction entre les deux espèces :

$$\Psi(r) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right) \quad (2.69)$$

ϵ_{ij} et σ_{ij} sont reliés aux paramètres des corps purs par les relations suivantes :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.70)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.71)$$

Ω_{ij}^D est l'intégrale de collision, fonction de la température. L'ordre de grandeur de Ω_{ij}^D est 1.

La relation de Neufeld permet de calculer cette intégrale de collision en fonction de la température réduite T^* .

$$\Omega_{ij}^D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (2.72)$$

La température réduite T^* est définie par :

$$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon_{ij}} \quad (2.73)$$

Certains auteurs ont proposé des méthodes de corrélation pour estimer les coefficients de diffusion binaire. Ces méthodes sont basées sur des constantes empiriques déterminées à partir de données expérimentales. Fuller propose par exemple une corrélation similaire à celle proposée par Gilliland [88] :

$$\mathcal{D}_{ij}^0 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{0.00143 T^{1.75}}{P \sqrt{M_{ij}} ((\sum \nu)_i^{\frac{1}{3}} + (\sum \nu)_j^{\frac{1}{3}})^2} \quad (2.74)$$

Les $\nu (\text{cm}^3)$ sont les volumes atomiques de diffusion.

Cette méthode a l'avantage d'éviter le calcul de l'intégrale de collision. Reid *et al.* [85] recommandent cette méthode et rapportent une erreur moyenne de l'ordre de 5% par rapport aux mesures expérimentales.

2.6 Une relation explicite pour les flux diffusifs

L'expression des flux diffusifs peut être délicate à obtenir, en particulier pour les systèmes multicomposants comportant beaucoup d'espèces. L'inversion du système de Stefan-Maxwell par des méthodes classiques est lourde. Bartlett *et al.* [89] ont cependant montré qu'une approximation des coefficients de diffusion binaire par une méthode de bifurcation peut conduire à une expression explicite des flux diffusifs. Cette technique semble constituer un compromis acceptable entre précision et temps de calcul [90].

2.6.1 Approximation des coefficients de diffusion binaire par une méthode de bifurcation

Le principe de la bifurcation consiste à approximer les expressions (2.67, 2.68, 2.70-2.72) sous la forme :

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{D^{ref}}{F_i F_j} \quad (2.75)$$

où D^{ref} est un coefficient de diffusion de référence et F_i un coefficient propre à l'espèce i . Si on a n espèces, on n'a que n coefficients F_i à déterminer plutôt que les $\frac{n(n-1)}{2}$ coefficients de diffusion binaire $\mathcal{D}_{ij}$.

En comparant à l'expression théorique, on constate que l'approximation sera justifiée si :

$$\frac{\sqrt{M_i + M_j}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^D} = G = cste \quad (2.76)$$

Cette grandeur G a été calculée pour un jeu de 69 espèces, c'est à dire pour 2346 paires d'espèces.

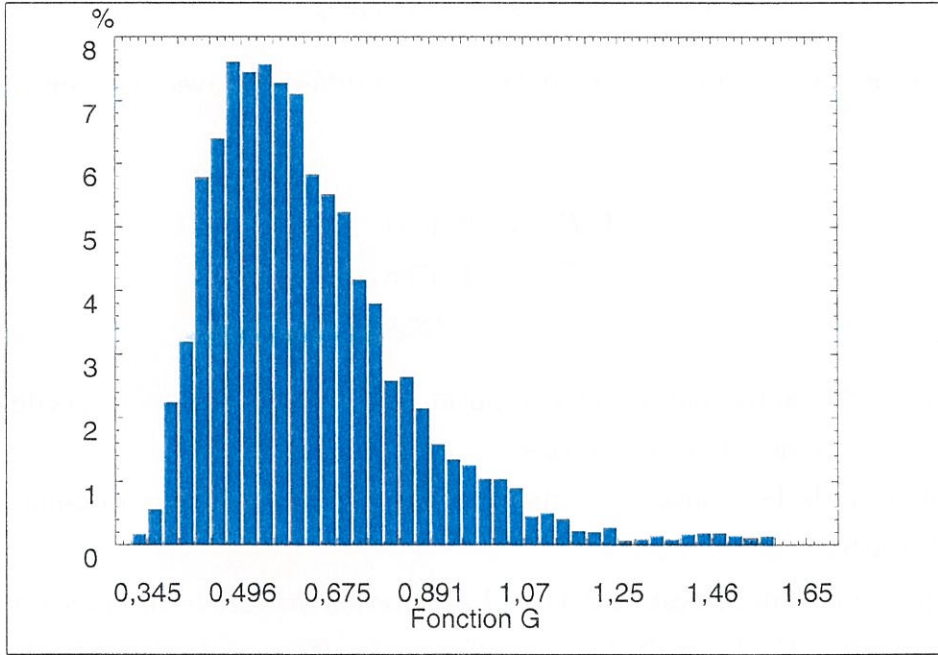


Fig. 2.1 – Fonction $G = \frac{\sqrt{M_i + M_j}}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^D}$

La dispersion de G reste limitée (Fig. 2.1). Des écarts importants ont été observés avec des espèces très lourdes et peu volatiles comme HgI_2 , mais nous n'en considérerons pas ici.

Pour déterminer le jeu de coefficients, on emploie la méthode des moindres carrés ; il suffit de minimiser la fonction erreur suivante :

$$E = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n (F_i F_j \mathcal{D}_{ij} - D^{ref})^2 \quad (2.77)$$

La méthode du simplexe (*cf.* annexe A) s'est avérée donner des résultats corrects. Elle a été en particulier testée sur le cas de 3 espèces : H_2 , H_2O , O_2 . En effet, pour 3

espèces, l'approximation est exacte car les 3 coefficients de diffusion sont remplacés par 3 coefficients F_i . Ces coefficients ont alors pour expression analytique :

$$\begin{cases} F_1 = \sqrt{\frac{D^{ref} \mathcal{D}_{23}}{\mathcal{D}_{12} \mathcal{D}_{13}}} \\ F_2 = \sqrt{\frac{D^{ref} \mathcal{D}_{13}}{\mathcal{D}_{12} \mathcal{D}_{23}}} \\ F_3 = \sqrt{\frac{D^{ref} \mathcal{D}_{12}}{\mathcal{D}_{13} \mathcal{D}_{23}}} \end{cases} \quad (2.78)$$

Avec

$$\begin{cases} \mathcal{D}_{H_2-H_2O} = 19,6 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \\ \mathcal{D}_{H_2-O_2} = 17,2 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \\ \mathcal{D}_{H_2O-O_2} = 5,7 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \\ D^{ref} = 14,167 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \end{cases}$$

On obtient les valeurs suivantes pour les F_i , sans différence avec les solutions analytiques :

$$\begin{cases} F_1 = 0,4894 \\ F_2 = 1,4768 \\ F_3 = 1,6829 \end{cases}$$

Bartlett *et al* [89] rapportent une erreur moyenne de 5 % sur les coefficients de diffusion binaire pour les systèmes chimiques testés.

A titre d'exemple le tableau en annexe B présente les résultats obtenus pour un système hydrocarboné de 16 espèces.

L'erreur moyenne obtenue est de 2,03 %. La déviation maximale observée est de 25,75 % pour la paire H_2-CH_4 . Le coefficient de diffusion de référence D^{ref} a été pris égal à la valeur moyenne des coefficients de diffusion de l'ensemble des espèces considérées :

$$D^{ref} = \overline{D} = 0,7051 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (2.79)$$

Lorsqu'on augmente le nombre d'espèces, il devient plus difficile de trouver un jeu de coefficients F_i adéquat, mais l'erreur moyenne reste raisonnable. On a par exemple obtenu avec le jeu de 69 espèces utilisé pour la figure 2.1, une erreur moyenne de 3,44 %.

2.6.2 Influence de la température

L'approximation par les coefficients F_i inclut la contribution de l'intégrale de collision diffusionnelle Ω^D . Ω^D est de l'ordre de 1, mais varie en fonction de la température, si bien

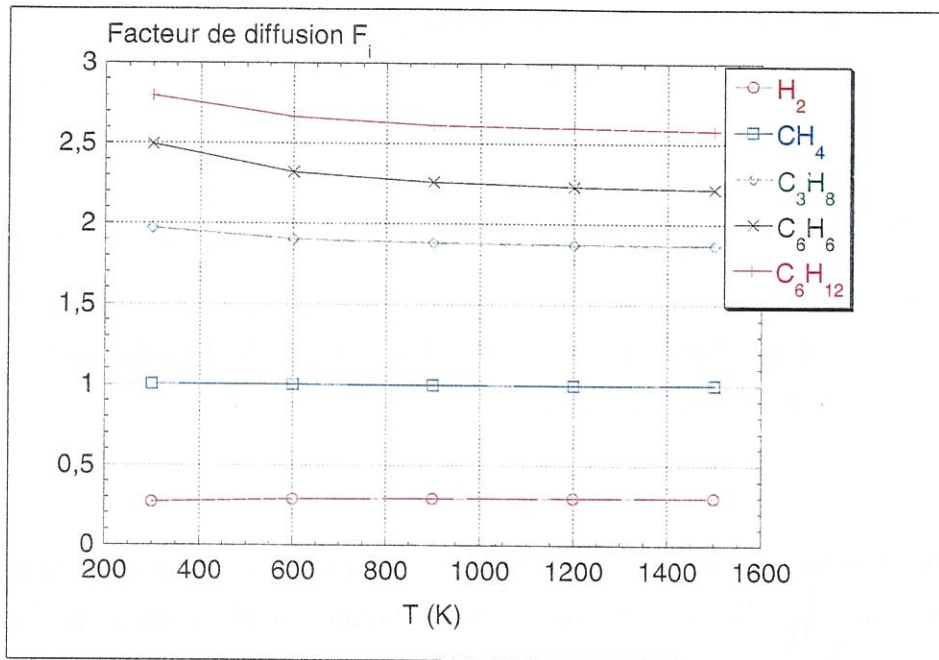


Fig. 2.2 – Coefficients F_i en fonction de la température. Système C-H à 5 espèces

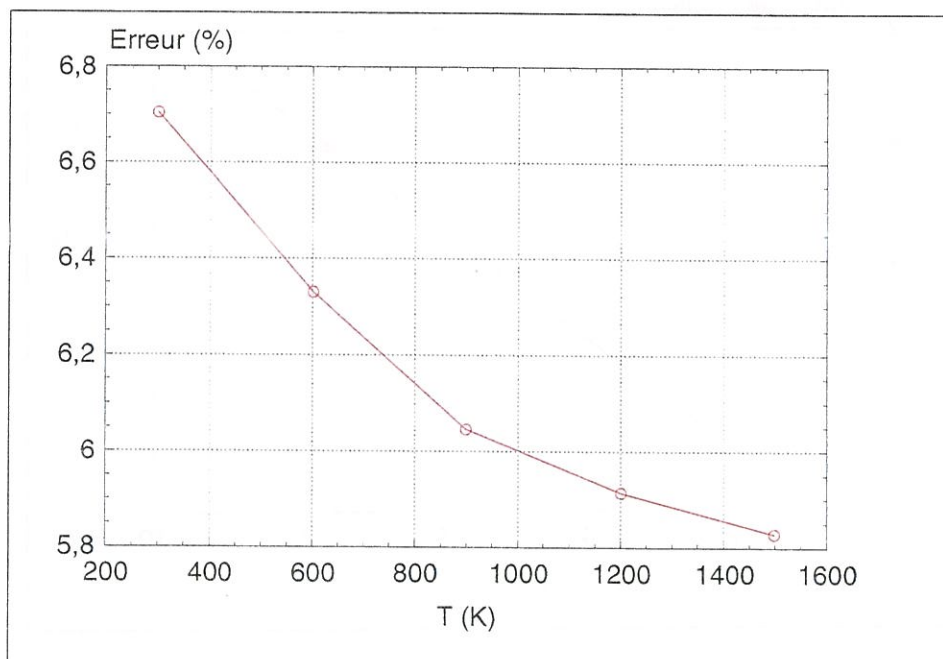


Fig. 2.3 – Erreur moyenne sur les coefficients de diffusion en fonction de la température. Système C-H à 5 espèces

que le coefficient de diffusion varie en $T^{3/2}$ jusqu'en T^2 . Il est donc nécessaire *a priori* de tenir compte de cette dépendance de la température pour les coefficients F_i .

La figure 2.2 montre que lorsque la température augmente, les coefficients F_i tendent à diminuer pour les espèces les plus lourdes et à augmenter pour les espèces les plus légères. A haute température, l'erreur moyenne sur les coefficients de diffusion semble être plus faible. Cependant l'erreur commise en ne tenant pas compte de l'in-

fluence de la température reste faible en comparaison de l'erreur initiale. Aussi, dans une première approximation, peut on considérer que les coefficients F_i sont indépendants de la température.

2.6.3 Corrélation entre facteur de diffusion et masse molaire

A partir des coefficients de diffusion expérimentaux obtenus par Svehla [91], Bartlett *et al.* [89] ont montré que l'on pouvait estimer les facteurs de diffusion obtenus par la méthode de bifurcation avec la relation :

$$F_i \propto M_i^{0.461} \quad (2.80)$$

En observant la forme théorique des coefficients de diffusion, on constate que l'on peut mettre en facteur $\frac{1}{\sqrt{M_i}}$. Nous avons donc tracé le facteur de diffusion F_i en fonction de la racine carrée de la masse molaire M_i :

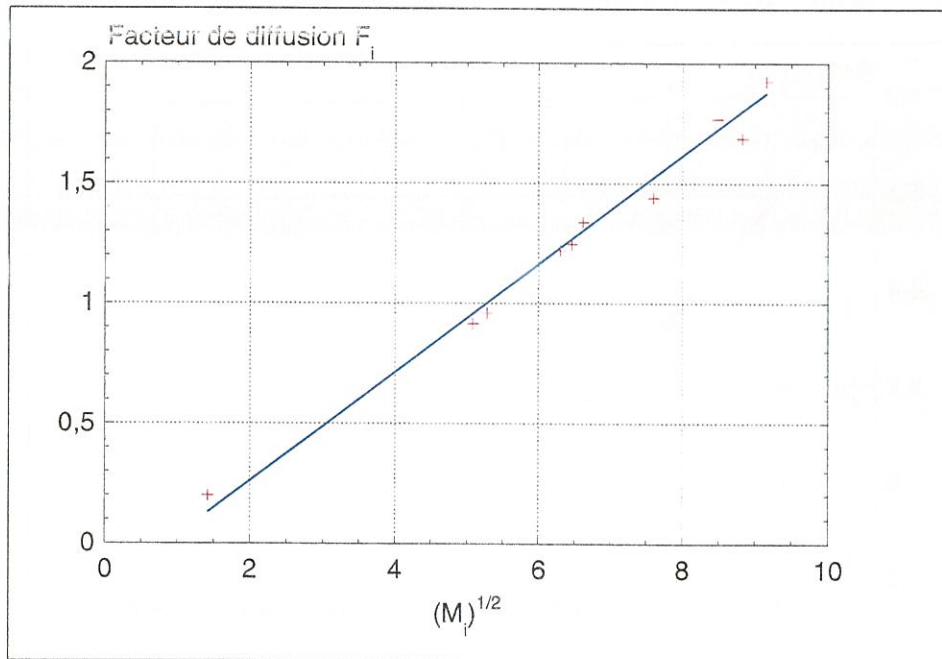


Fig. 2.4 – Facteur de diffusion en fonction de la racine carrée de la masse molaire

Les facteurs utilisés pour ce graphe sont ceux utilisés pour le tableau en annexe A. On constate que l'on a une bonne corrélation, et que cette approximation est justifiée :

$$F_i \propto \sqrt{M_i} \quad (2.81)$$

2.6.4 Expression approchée des flux diffusifs

Les équations de Stefan-Maxwell s'écrivent, en négligeant la thermodiffusion et la diffusion barométrique, et en termes de flux molaires $\mathbf{J}_i$, sous la forme :

$$-\frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j \mathbf{J}_i - x_i \mathbf{J}_j}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (2.82)$$

Pour les calculs de transport de matière, il est préférable d'utiliser les flux massiques :

$$\mathbf{j}_i = M_i \mathbf{J}_i \quad (2.83)$$

Les équations de Stefan-Maxwell deviennent alors :

$$-\frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \overline{M} \sum_{j \neq i}^n \frac{\omega_j \mathbf{j}_i - \omega_i \mathbf{j}_j}{M_i M_j \mathcal{D}_{ij}} = \frac{\overline{M}^2}{\rho} \left(\sum_{j \neq i}^n \frac{\omega_j}{M_j \mathcal{D}_{ij}} \frac{\mathbf{j}_i}{M_i} - \sum_{j \neq i}^n \frac{\mathbf{j}_j}{M_j \mathcal{D}_{ij}} \frac{\omega_i}{M_i} \right) \quad (2.84)$$

Il serait alors intéressant de pouvoir sommer ces équations afin d'utiliser le fait que la somme des flux massiques est nulle et que la somme des fractions massiques vaut 1 :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n \omega_i = 1 \end{cases} \quad (2.85)$$

Cependant ceci reste sans intérêt tant que les coefficients de diffusion binaire $\mathcal{D}_{ij}$ couplent les deux sommes sur i et j . On introduit alors l'expression approchée des coefficients de diffusion afin de séparer les deux sommations :

$$-\frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \overline{M} \left(\frac{\mathbf{j}_i F_i}{M_i} \sum_{j \neq i}^n \frac{\omega_j F_j}{M_j D^{ref}} - \frac{\omega_i F_i}{M_i} \sum_{j \neq i}^n \frac{\mathbf{j}_j F_j}{M_j D^{ref}} \right) \quad (2.86)$$

On introduit artificiellement dans la sommation le terme nul $\left(\frac{\omega_i F_i}{M_i}\right)^2 - \left(\frac{\omega_i F_i}{M_i}\right)^2$, afin d'écrire l'équation (2.86) sous la forme équivalente :

$$-\frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \overline{M} \left(\frac{\mathbf{j}_i F_i}{M_i} \sum_{j=1}^n \frac{\omega_j F_j}{M_j D^{ref}} - \frac{\omega_i F_i}{M_i} \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{j}_j F_j}{M_j D^{ref}} \right) \quad (2.87)$$

On multiplie alors chaque terme par $\frac{M_i}{F_i}$ et on somme sur i :

$$-\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{F_i} \frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \overline{M} \sum_{i=1}^n \left(\mathbf{j}_i \sum_{j=1}^n \frac{\omega_j F_j}{M_j D^{ref}} - \omega_i \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{j}_j F_j}{M_j D^{ref}} \right) \quad (2.88)$$

$$-\frac{1}{\overline{M}} \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{F_i} \frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \sum_{i=1}^n \mathbf{j}_i \sum_{j=1}^n \frac{\omega_j F_j}{M_j D^{ref}} - \sum_{i=1}^n \omega_i \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{j}_j F_j}{M_j D^{ref}} \quad (2.89)$$

En utilisant les conditions (2.85), on obtient finalement :

$$\frac{1}{\overline{M}} \sum_{i=1}^n \frac{M_i}{F_i} \frac{\nabla P_i}{\mathcal{RT}} = \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{j}_j F_j}{M_j D^{ref}} \quad (2.90)$$

En réinjectant cette expression dans l'équation de départ (2.87), celle-ci devient :

$$-\frac{1}{M} \frac{\nabla P_i}{RT} = \frac{\mathbf{j}_i F_i}{M_i} \sum_{j=1}^n \frac{\omega_j F_j}{M_j D^{ref}} - \frac{\omega_i F_i}{M_i} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^n \frac{M_j}{RT F_j} \nabla P_j \quad (2.91)$$

Il ne reste alors qu'un seul flux $\mathbf{j}_i$ que l'on peut exprimer en fonction des gradients des pressions partielles :

$$\mathbf{j}_i = \frac{D^{ref}}{RTM} \frac{(\omega_i - 1) \frac{M_i}{F_i} \nabla P_i + \omega_i \sum_{j \neq i}^n \frac{M_j}{F_j} \nabla P_j}{\sum_{j=1}^n \frac{\omega_j F_j}{M_j}} \quad (2.92)$$

Cette expression du flux diffusif peut être exprimée sous une forme fickienne :

$$\mathbf{j}_i = - \sum_{j=1}^n D_{ij} \nabla P_j \quad (2.93)$$

où les coefficients de multidiffusion D_{ij} valent :

$$\begin{cases} D_{ij} = -\omega_i \frac{M_j}{RT F_j} \frac{D^{ref}}{\sum_{l=1}^n x_l F_l} & \text{si } i \neq j \\ D_{ii} = (1 - \omega_i) \frac{M_i}{RT F_i} \frac{D^{ref}}{\sum_{l=1}^n x_l F_l} & \text{si } i = j \end{cases} \quad (2.94)$$

On peut vérifier que la somme des flux diffusifs $\mathbf{j}_i$ est nulle, quelles que soient les valeurs prises par les masses molaires M_i , les facteurs de diffusion F_i , les fractions massiques ω_i et les pressions partielles P_i . En réalité, le fait que la somme des fractions molaires ou massiques vaut 1 n'est utilisé que pour simplifier l'expression et n'est en soi pas nécessaire à l'obtention de la relation explicite (2.91).

2.7 Traitement du milieu poreux

L'ensemble des équations présentées ci-dessus ne tient pas compte de la présence du milieu poreux pour l'infiltration chimique en phase vapeur. Dans cette partie, nous présenterons les spécificités attachées à ce type de milieu.

2.7.1 Ecoulement visqueux

En présence d'un milieu poreux, il est nécessaire de vaincre les forces de viscosité et de frottement. La loi phénoménologique de Darcy exprime alors la vitesse moyenne en fonction du gradient de pression [72] :

$$\mathbf{v} = -\frac{K}{\mu} \nabla P \quad (2.95)$$

K est la perméabilité du milieu poreux qui caractérise son aptitude à laisser passer le fluide. La perméabilité a la dimension d'une surface. $\mathbf{v}$ est la vitesse de filtration.

Forchheimer a apporté une correction à cette loi, mais celle-ci ne s'applique que pour les vitesses convectives relativement importantes [92], et donc des gradients de pression à l'intérieur du milieu poreux conséquents, ce qui peut être le cas en CVI forcée, mais pas en CVI isobare. La loi de Darcy peut être introduite sous la forme d'un terme correctif dit de Brinkman dans les équations de Navier-Stokes [93].

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho \mathbf{v} \mathbf{v}}{\epsilon} + p \mathbf{I} \right) - \mu_{eff} \Delta \mathbf{v} + \mu \frac{\epsilon \mathbf{v}}{K} = \sum_{k=1}^n \rho_k g_k \quad (2.96)$$

Toutes les grandeurs dans cette équation sont moyennées sur l'ensemble des deux phases du milieu poreux (phase gazeuse et phase solide). La porosité ϵ représente la fraction de volume libre sur le volume occupé par le milieu poreux. La viscosité effective au sein du milieu poreux μ_{eff} fait l'objet d'études quant à la définition de sa forme. En fonction de la valeur de la perméabilité, on tend soit vers un régime d'écoulement libre, soit vers un écoulement de Darcy. L'avantage d'une telle approche est de pouvoir traiter les écoulements dans les deux milieux avec le même formalisme. Cependant sa validité pour les régimes intermédiaires reste discutée.

2.7.2 Transport effusif : diffusion de Knudsen

L'expression du flux molaire total d'une espèce gazeuse dans un milieu poreux s'exprime sous la forme :

$$\mathbf{J} = -\frac{K^{eff}}{\mathcal{R}T} \nabla P \quad (2.97)$$

Cette équation présente une forme similaire à l'équation de Darcy.

Knudsen a montré expérimentalement [94] que la perméabilité effective K^{eff} était une fonction linéaire de la pression, ce qui est en accord avec l'expression de Darcy, mais présentait un écart à cette loi pour des pressions suffisamment faibles.

La loi de Darcy repose sur l'hypothèse d'un écoulement visqueux avec une condition de non-glissement pour le gaz à la surface du milieu poreux. Pour un gaz à faible pression, cette condition de non-glissement peut ne pas être vérifiée ; il apparaît un flux supplémentaire connu sous le nom de flux effusif ou flux de Knudsen (ou encore effet Klippenberg ou "Slip-Flow"). Ce phénomène s'apparente à un flux diffusif, mais contrairement à la diffusion classique où les transferts de quantité de mouvement sont dûs à des chocs

intermoléculaires, il s'agit ici de chocs entre molécule et paroi. Sa nature microscopique est donc ballistique ou radiative. Le flux de Knudsen s'exprime sous la forme :

$$J^K(z) = -\frac{D^K}{\mathcal{R}T} \frac{\partial P(z)}{\partial z} \quad (2.98)$$

En appliquant ces relations, on peut écrire sous forme différentielle une expression pour le flux total :

$$J(z)\mathcal{R}T = -\frac{K}{\mu}P(z)\frac{\partial P(z)}{\partial z} - D^K\frac{\partial P(z)}{\partial z} \quad (2.99)$$

Après intégration le long du milieu poreux, on obtient :

$$J = -\frac{\Delta P}{L} \left(\frac{K}{\mu} \frac{P_0 + P_L}{2} + D^K \right) \frac{1}{\mathcal{R}T} \quad (2.100)$$

On introduit la pression moyenne dans le milieu poreux $\bar{P}$:

$$\bar{P} = \frac{P_0 + P_L}{2} \quad (2.101)$$

La perméabilité effective K^{eff} peut se développer sous la forme :

$$K^{eff} = D^K + \frac{K}{\mu} \bar{P} \quad (2.102)$$

Cette équation est parfois appelée équation de Cárman. En traçant la perméabilité effective K^{eff} en fonction de la pression moyenne $\bar{P}$, on obtient une droite dont la pente donne la perméabilité visqueuse K et dont l'ordonnée à l'origine donne le coefficient de diffusion de Knudsen.

En fait, le coefficient de diffusion de Knudsen varie légèrement avec la pression. Knudsen a déterminé une relation empirique pour la perméabilité effective K^{eff} qui devient :

$$K^{eff} = D^K \frac{\pi^1}{\pi^2} \left(\frac{1 + \frac{\bar{P}}{\pi^1}}{1 + \frac{\bar{P}}{\pi^2}} \right) + \frac{K}{\mu} \bar{P} \quad (2.103)$$

2.7.3 Le “Dusty-Gas Model”

Au transport visqueux et effusif vient s'ajouter la diffusion multicomposants. Pour décrire l'ensemble des trois dans un milieu poreux, Mason et Malinauskas [55] ont développé un modèle dit “Dusty-Gas Model” (Modèle de gaz poussiéreux). L'hypothèse essentielle de ce modèle est de considérer le milieux poreux comme une espèce chimique supplémentaire. Celle-ci, très lourde, serait maintenue immobile.

On applique ces conditions aux équations de Stefan-Maxwell. Appelons p cette espèce milieu poreux. Il faut également considérer que tout l'espace n'est plus disponible pour le transport des espèces chimiques, car une partie du volume est occupée par le milieu

poreux. Toutes les équations de diffusion doivent être donc pondérées par la porosité ϵ du milieu poreux.

$$\epsilon \sum_{j \neq i}^{n+p} \frac{c_i c_j}{c^2 \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j^D - \mathbf{v}_i^D) = \nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla (\ln P) \quad (2.104)$$

On sépare alors le terme milieu poreux de la somme :

$$\epsilon \sum_{j \neq i}^n \frac{c_i c_j}{c^2 \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j^D - \mathbf{v}_i^D) + \epsilon \frac{c_i c_p}{c^2 \mathcal{D}_{ip}} (\mathbf{v}_p^D - \mathbf{v}_i^D) = \nabla x_i + (x_i - \omega_i) \nabla (\ln P) \quad (2.105)$$

On a $\mathbf{v}_p^D = 0$ et $\omega_i \ll x_i$

$$\epsilon \sum_{j \neq i}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j^D - \mathbf{v}_i^D) - \epsilon \frac{x_i x_p}{\mathcal{D}_{ip}} (\mathbf{v}_i^D) = \nabla x_i + x_i \nabla (\ln P) \quad (2.106)$$

Exprimons cette relation en termes de flux **molaires** $\mathbf{J}_i^D$:

$$\epsilon \sum_{j \neq i}^n \frac{1 - \delta_{ij}}{\mathcal{D}_{ij}^0} (x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D) - \epsilon \frac{x_p (1 - \delta_{ip})}{\mathcal{D}_{ip}^0} (\mathbf{J}_i^D) = \frac{\nabla P_i}{\mathcal{R}T} \quad (2.107)$$

On pose

$$\epsilon \frac{x_p (1 - \delta_{ip})}{\mathcal{D}_{ip}^0} = \frac{1 - \delta_{ip}}{D_i^{K0}} = \frac{1}{D_i^K} \quad (2.108)$$

D_i^K est le coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i .

Le terme correctif $1 - \delta_{ip}$ intervient en fait à faible pression. Il peut se mettre sous la forme :

$$1 - \delta_{ip} = \frac{1 + \frac{\pi_i^1}{P}}{1 + \frac{\pi_i^2}{P}} \quad (2.109)$$

2.8 Coefficients de transport en milieu poreux

2.8.1 Coefficient de diffusion binaire

De quelle manière les coefficients de diffusion binaire sont ils affectés par la présence d'un milieu poreux ? Reprenons le raisonnement tenu par Mason et Malinauskas.

On considère un parallépipède de surface S et de longueur L

Ce bloc contient un pore circulaire de rayon r , tortueux de longueur effective L_{eff} avec $L_{eff} \geq L$.

En accord avec une loi de Fick, le flux dans un pore s'écrit :

$$J_1^D = -c\mathcal{D}_{12} \frac{\partial x_1}{\partial z_{eff}} \quad (2.110)$$

Sur l'ensemble du bloc parallépipédique on a donc :

$$J_1^D = -\frac{\pi r^2}{S} c\mathcal{D}_{12} \frac{\partial x_1}{\partial z_{eff}} \quad (2.111)$$

On introduit alors la porosité $\epsilon = \frac{\pi r^2 L_{eff}}{SL}$. On effectue également le changement de variable : $z_{eff} = z \frac{L_{eff}}{L}$.

$$J_1^D = -\frac{\pi r^2}{S} \frac{L}{L_{eff}} c\mathcal{D}_{12} \frac{\partial x_1}{\partial z} \quad (2.112)$$

On obtient alors :

$$J_1^D = -\frac{\epsilon}{\eta_b} c\mathcal{D}_{12} \frac{\partial x_1}{\partial z} \quad (2.113)$$

On définit ainsi la tortuosité η_b par $\eta_b = \left(\frac{L_{eff}}{L}\right)^2$. Les coefficients de diffusion binaire doivent donc être pondérés par $\frac{\epsilon}{\eta_b}$ pour tenir compte du volume réel disponible pour le gaz, comme cela avait déjà été introduit dans le “Dusty-Gas Model” et de la tortuosité du milieu poreux.

2.8.2 Perméabilité

Le flux visqueux s'exprime selon la loi de Darcy :

$$v = -\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2.114)$$

Pour estimer la perméabilité K , considérons un écoulement incompressible dans un tube de rayon R et de longueur L .

On obtient alors comme profil de vitesse (loi de Hagen-Poiseuille) :

$$v_z = \frac{R^2}{4\mu} \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \frac{\Delta P}{L} \quad (2.115)$$

On intègre ce profil de vitesse suivant r pour obtenir la vitesse moyenne $\langle v_z \rangle$.

$$\langle v_z \rangle = \frac{R^2}{8\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (2.116)$$

Par identification on en déduit que pour un pore cylindrique rectiligne de rayon R , la perméabilité géométrique vaut :

$$K = \frac{R^2}{8} \quad (2.117)$$

Tout comme pour les coefficients de diffusion binaire, la perméabilité doit être pondérée pour prendre en compte la porosité et la tortuosité. Avec un raisonnement similaire, on obtient :

$$K = \frac{\epsilon}{\eta_v} \frac{\bar{R}^2}{8} \quad (2.118)$$

La tortuosité η_v est définie pour la perméabilité, et n'est pas la même que la tortuosité η_b définie pour la diffusion binaire. $\bar{R}$ est un rayon moyen de pore. On peut l'estimer par la formule de Satterfield [95] :

$$\bar{R} = \frac{2\epsilon}{\sigma_v} \quad (2.119)$$

où σ_v est la surface volumique.

2.8.3 Coefficient de diffusion de Knudsen

Le coefficient de diffusion de Knudsen a été défini à partir des coefficients de diffusion binaire dans le "Dusty-Gas Model" :

$$\frac{1}{D_i^K} = \frac{1 - \delta_{ip}}{D_i^{K0}} = \frac{x_p(1 - \delta_{ip})}{\mathcal{D}_{ip}^0} \quad (2.120)$$

En développant l'expression de $\mathcal{D}_{ip}$ on arrive à une expression de la forme :

$$D_i^K = \frac{\mathcal{D}_{ip}^0}{x_p(1 - \delta_{ip})} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi \mathcal{R} T}{2 M_i}} \frac{1}{n_p S_p \Omega_{ip} (1 - \delta_{ip})} \quad (2.121)$$

n_p est le nombre de "particules poussières", S_p est une constante géométrique. L'intégrale de collision Ω_{ip} dépend du mode de diffusion des molécules et vaut 1 en cas de réflexion spéculaire. Cependant, dans le cas général, cette expression du coefficient de diffusion de Knudsen est peu pratique à employer.

Une alternative est l'utilisation de la définition des coefficients de diffusion par la théorie cinétique des gaz (dans l'approximation de sphères rigides) :

$$\mathcal{D}_{ij}^0 = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (2.122)$$

Dans le régime de diffusion dit de Knudsen, les collisions n'ont pas lieu entre molécules, mais entre molécule et paroi du milieu poreux. Autrement dit, le diamètre hydraulique moyen est plus petit que le libre parcours moyen des molécules. On a dans ce cas :

$$D^{K0} = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{d}_h \quad (2.123)$$

Nous appelons diamètre hydraulique moyen la distance moyenne d'un point de la surface de milieu poreux à un autre point en vis à vis direct. La corde ainsi définie passe

uniquement par le milieu libre.

Calculons à titre d'exemple le diamètre hydraulique moyen dans le cas d'un pore cylindrique rectiligne de rayon R .

On prend une molécule en un point de la surface du pore. Dans un repère sphérique local, celui-ci va se déplacer dans une direction définie par les angles θ ($\theta \in [0, \pi]$) et φ ($\varphi \in [0, \pi]$), jusqu'à rencontrer à nouveau la paroi du pore. Notons l la distance parcourue. Cette distance l vaut :

$$l = \frac{R\sqrt{2(1 - \cos(2\theta))}}{\sin\varphi} \quad (2.124)$$

Le diamètre hydraulique moyen sera alors :

$$\bar{d}_h = \frac{\int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} l \sin\varphi d\theta d\varphi}{\int_{\varphi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin\varphi d\theta d\varphi} \quad (2.125)$$

Après intégration, on obtient :

$$\bar{d}_h = 2R \quad (2.126)$$

Ainsi, dans un pore cylindrique rectiligne, le diamètre hydraulique moyen s'identifie à son diamètre réel.

Tout comme précédemment, le coefficient de diffusion de Knudsen doit être pondéré par $\frac{\epsilon}{\eta_K}$. En introduisant l'expression de la vitesse moyenne moléculaire $\bar{v}$, on obtient la relation suivante pour le coefficient de diffusion de Knudsen :

$$D_i^K = \frac{\epsilon}{\eta_K} \frac{1}{3} \bar{v} \bar{d}_h = \frac{\epsilon}{\eta_K} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \frac{2R}{1 - \delta_{ip}} \quad (2.127)$$

La tortuosité η_K est *a priori* différente des deux autres tortuosités définies précédemment.

Milieux poreux anisotropes

Toutes les expressions présentées ci-dessus sont valables pour des milieux poreux isotropes. Elles restent cependant valides pour des milieux anisotropes à condition d'introduire des grandeurs tensorielles d'ordre 2 pour la perméabilité et les tortuosités [51].

2.9 Application de la méthode de bifurcation à la diffusion en milieu poreux

Avec le modèle de "gaz poussiéreux", les équations de Stefan-Maxwell en milieu poreux deviennent :

$$\sum_{j \neq i}^n \frac{x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} = \frac{\nabla P_i}{\mathcal{R}T} \quad (2.128)$$

Comme les facteurs de diffusion F_i calculés pour les coefficients de diffusion binaire $\mathcal{D}_{ij}$ sont proportionnels à la racine carrée de la fraction molaire (cf. 2.6.3), ces mêmes facteurs peuvent être utilisés pour approximer les coefficients de diffusion de Knudsen (cf. 2.127).

On écrit donc le coefficient de diffusion de diffusion de Knudsen sous la forme :

$$D_i^K = \frac{D^{ref}}{F_i F_K} \quad (2.129)$$

F_i et D^{ref} sont les facteurs de diffusion et coefficient de diffusion de référence calculés à partir des coefficients de diffusion binaire. F_K englobe tous les facteurs liés à la géométrie et à la structure du milieu poreux. Contrairement aux véritables facteurs de diffusion F_i qui sont des constantes scalaires, le terme F_K est un champ éventuellement tensoriel décrivant le milieu poreux en chaque point.

On recherche maintenant une relation explicite pour les flux, sans à avoir à inverser le système de Stefan-Maxwell.

On somme les équations 2.128 sur l'ensemble des espèces i :

$$\sum_{i=1}^n \left(\sum_{j \neq i}^n \frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} (x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D) - \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} \right) = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla P_i}{\mathcal{R}T} \quad (2.130)$$

Cette relation se simplifie et on obtient :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{J}_i^D}{D_i^K} = -\frac{\nabla P}{\mathcal{R}T} \quad (2.131)$$

Récrivons les équations 2.128 et 2.131 en introduisant la bifurcation :

$$\sum_{j \neq i}^n (x_i \mathbf{J}_j^D - x_j \mathbf{J}_i^D) F_i F_j - \mathbf{J}_i^D F_i F_K = D^{ref} \frac{\nabla P_i}{\mathcal{R}T} \quad (2.132)$$

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i^D F_i F_K = -D^{ref} \frac{\nabla P}{\mathcal{R}T} \quad (2.133)$$

On introduit dans 2.132 le terme nul :

$$x_i \mathbf{J}_i^D F_i F_i - x_i \mathbf{J}_i^D F_i F_i \quad (2.134)$$

et on développe l'équation 2.132 :

$$x_i F_i \sum_{j=1}^n \mathbf{J}_j^D F_j - \mathbf{J}_i^D F_i \sum_{j=1}^n x_j F_j - \mathbf{J}_i^D F_i F_K = D^{ref} \frac{\nabla P_i}{\mathcal{R}T} \quad (2.135)$$

On introduit alors 2.133 dans 2.135 :

$$-D^{ref} \frac{\nabla P_i}{\mathcal{R}T} - x_i F_i D^{ref} \frac{\nabla P}{\mathcal{R}T} = \mathbf{J}_i^D F_i \left(\sum_{j=1}^n x_j F_j + F_K \right) \quad (2.136)$$

En passant aux flux massiques plutôt qu'aux flux molaires, on a finalement :

$$\mathbf{j}_i^D = - \frac{D^{ref} M_i}{\mathcal{R}T F_i} \frac{\nabla P_i + \frac{x_i F_i}{F_K} \nabla P}{\sum_{j=1}^n x_j F_j + F_K} \quad (2.137)$$

Tout comme en milieu libre, les flux massiques peuvent s'exprimer sous une forme fickienne :

$$\mathbf{j}_i^D = - \sum_{j=1}^n D_{ij} \nabla P_j \quad (2.138)$$

Les coefficients de multidiffusion D_{ij} en milieu poreux valent :

$$\begin{cases} D_{ij} = \frac{D^{ref} M_i}{\mathcal{R}T F_K} \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n x_j F_j + F_K} & \text{si } i \neq j \\ D_{ii} = \frac{D^{ref} M_i}{\mathcal{R}T F_K} \frac{x_i + \frac{F_K}{F_i}}{\sum_{j=1}^n x_j F_j + F_K} & \text{si } i = j \end{cases} \quad (2.139)$$

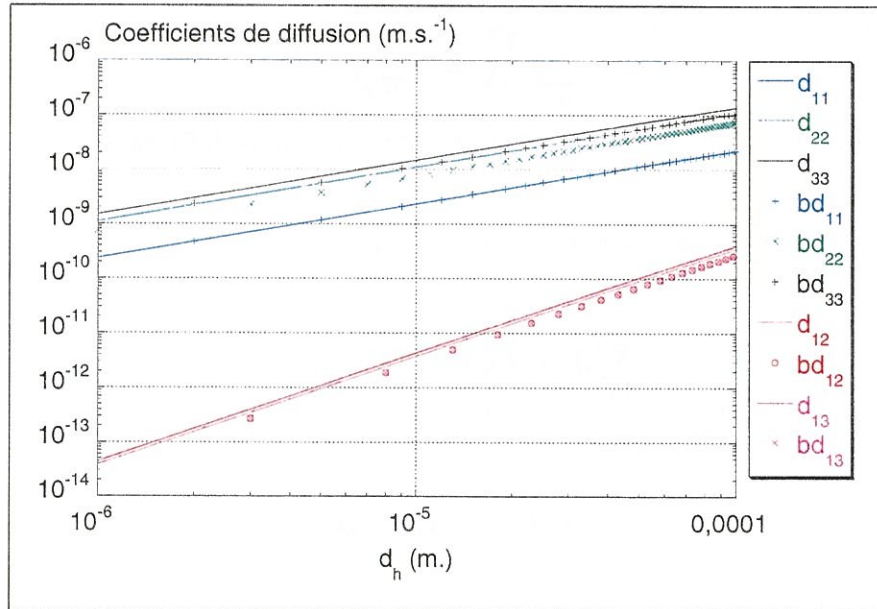


Fig. 2.5 – Coefficients de multidiffusion en fonction du diamètre de pore dans le cas d'un mélange ternaire ($x(C_3H_8) = 0.3$, $x(C_6H_6) = 0.6$, $x(C_{10}H_8) = 0.1$); d_{ij} : par inversion directe du "Dusty-Gas Model", bd_{ij} : par la méthode de bifurcation

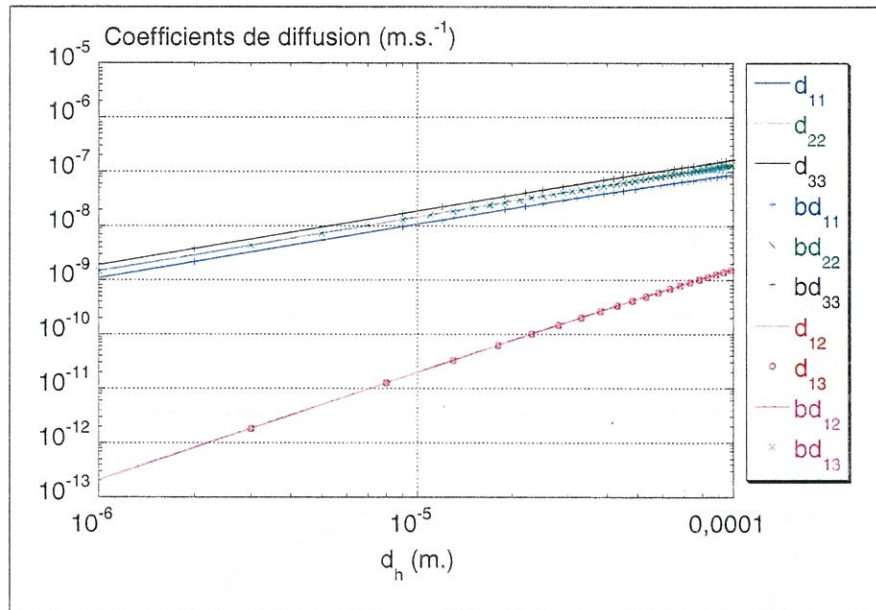


Fig. 2.6 – Coefficients de multidiffusion en fonction du diamètre de pore dans le cas d'un mélange ternaire ($x(H_2) = 0.6$, $x(C_3H_8) = 0.3$, $x(C_6H_6) = 0.1$); d_{ij} : par inversion directe du "Dusty-Gas Model", bd_{ij} : par la méthode de bifurcation

Les figures 2.5 et 2.6 présentent la comparaison entre les coefficients de multidiffusion obtenus par inversion directe du système de Stefan-Maxwell et par la méthode de bifurcation en fonction du diamètre moyen de pore. Dans le premier cas les erreurs sont relativement importantes et conduisent à une surestimation de l'ordre de 20 % des coefficients de multidiffusion diagonaux et de l'ordre de 30 % pour les coefficients de multidiffusion hors diagonale. Ceci est vraisemblablement à mettre sur le compte de H_2 , car dans le second cas, les erreurs relatives ne dépassent pas 1 %. Dans ce cas, on obtient systématiquement une surestimation des coefficients de multidiffusion, car le coefficient diagonal de multidiffusion de H_2 , d_{11} , a été choisi comme coefficient de diffusion de référence D^{ref} . La méthode pour le calcul approché des coefficients de multidiffusion en milieu poreux proposée ici conduit à de bons résultats s'il n'y a pas trop d'espèces avec un faible poids moléculaire.

2.9.1 Effet de la température

Les coefficients de diffusion binaire et le coefficient de diffusion de Knudsen n'ont pas la même dépendance en température, ni en pression. Dans les équations 2.139, le coefficient de diffusion de référence est calculé pour une température et une pression donnée. Si l'on tient compte de la dépendance des coefficients de multidiffusion en fonction de la température et de la pression, les équations 2.139 deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{ij} = \frac{D^{ref} M_i}{\mathcal{R} T F_K \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \sum_{j=1}^n x_j F_j \left(\frac{P^\circ}{P} \right) \left(\frac{T}{T^\circ} \right)^{1.25} + F_K} x_i \quad \text{si } i \neq j \\ D_{ii} = \frac{D^{ref} M_i}{\mathcal{R} T F_K \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \sum_{j=1}^n x_j F_j \left(\frac{T}{T^\circ} \right)^{1.25} \left(\frac{P^\circ}{P} \right) + F_K} x_i + \frac{F_K}{F_i} \left(\frac{T}{T^\circ} \right)^{-1.25} \quad \text{si } i = j \end{array} \right. \quad (2.140)$$

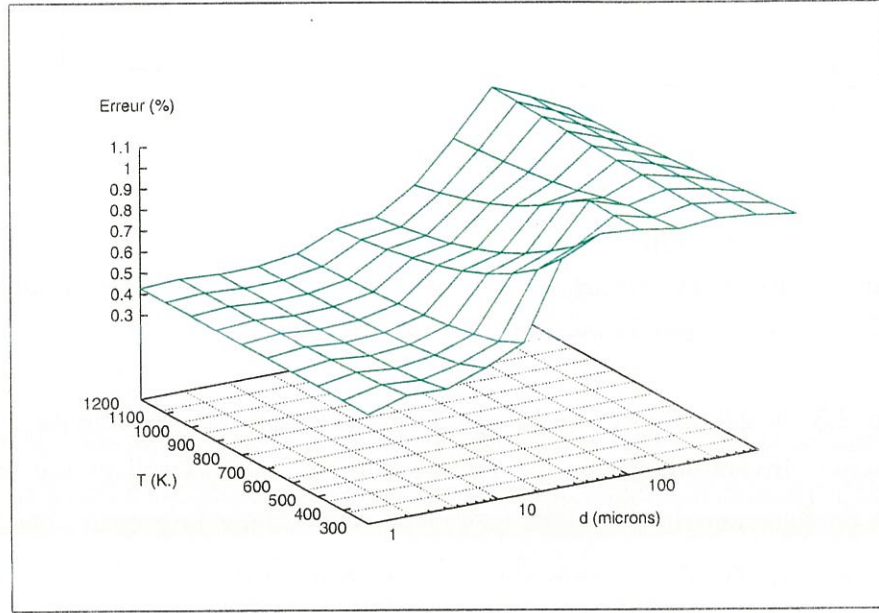


Fig. 2.7 – Erreur moyenne sur les coefficients de multidiffusion obtenus par la méthode de bifurcation en fonction de la température et du diamètre moyen de pore

La figure 2.7 montre que la méthode de bifurcation est peu sensible à la température et que l'erreur relative moyenne commise par rapport à l'expression exacte des coefficients de multidiffusion reste inférieure à 1 %.

2.10 Production chimique dans le milieu poreux

Tout comme pour les transports visqueux et diffusif, la production chimique en phase homogène est pondérée par la porosité ϵ . A cela il faut rajouter la présence des réactions hétérogènes. Si en CVD celles-ci revêtent un aspect particulier et ne relèvent que des conditions aux limites, ce n'est plus le cas dans le milieu poreux. En effet, celles-ci sont traitées par homogénéisation d'une manière similaire aux réactions en phase gazeuse. La seule différence vient du fait que le facteur de pondération qui intervient est la surface spécifique σ_v offerte par le milieu poreux. Par surface spécifique, on n'entend pas surface par unité de masse, mais surface développée par unité de volume. La surface spécifique σ_v a donc pour unité des m^{-1} .

2.11 Evolution structurale du milieu poreux

La préforme poreuse est un milieu complexe, qui est décrit d'un point de vue structural par sa porosité ϵ , sa surface volumique σ_v , ainsi que par les tortuosités. Du fait de la densification, la structure du milieu poreux évolue au cours du temps, il est donc nécessaire de décrire cette évolution.

Ainsi, une relation peut être écrite pour la porosité qui lie sa variation temporelle avec la vitesse de dépôt chimique :

$$-\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = v_\rho \sum_i \nu_\rho k_h \prod_j C_j^{\nu_{j,r}} \quad (2.141)$$

Dans cette relation, v_ρ représente le volume molaire du dépôt, k_h les constantes de vitesses des réactions hétérogènes de dépôt et ν_ρ la stoechiométrie associée. Outre la vitesse de dépôt, cette relation fait également intervenir la surface volumique. Dans le cas de certains milieux poreux modèles, il existe une relation explicite entre porosité et surface volumique, aussi peut on se ramener à une équation différentielle en ϵ .

$$-\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = f(\epsilon, C_i) \quad (2.142)$$

La surface volumique et les tortuosités peuvent alors être déduites de la porosité.

2.12 Conclusion

L'ensemble des équations de conservation ainsi que les formules permettant d'obtenir les coefficients de transport ont été présentées pour les milieux poreux et libre. Ces équations de conservation sont valides quel que soit le procédé CVI envisagé, isotherme-isobare (I-CVI), forcée (F-CVI), à gradient de température (TG-CVI), pulsée (P-CVI). Les différences et similitudes entre les formulations des lois de transport en milieu poreux et milieu libre ont été mises en avant. Nous nous sommes en particulier attachés à travailler avec des relations rigoureuses pour le traitement de la diffusion multicomposants. En effet, dans le cas du dépôt du pyrocarbone, les approximations classiquement utilisées en CVD pour les coefficients de multidiffusion ne sont plus justifiées car il n'y a plus de diluant et une espèce localement majoritairement présente peut être quasiment absente ailleurs.

Pour achever la description mathématique du problème à résoudre, il faut en outre spécifier la continuité entre les deux milieux. On doit avoir continuité des variables d'une part, et continuité d'autre part pour les flux associés. L'expression des conditions aux limites étant fortement liée au choix des variables utilisées pour la résolution numérique, nous reportons leur discussion au chapitre 3.

Implémentation numérique

3.1 Stratégie générale

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté l'ensemble des équations à résoudre pour mener à bien une modélisation globale du procédé d'infiltration chimique en phase vapeur. Sur cette base, deux travaux de codage numérique ont été entrepris avec deux objectifs distincts.

Le premier vise à mettre en évidence une stratégie générale de résolution du problème de CVI. Ne s'agissant que d'en montrer la faisabilité, il se limite à une résolution dans le cadre d'une géométrie 2D-axisymétrique et avec un modèle chimique simplifié à l'extrême et a été réalisé en éléments finis, dans le cadre du logiciel Flux-Expert®.

Le deuxième est un code monodimensionnel permettant d'étudier des systèmes chimiques relativement complexes, mais en l'absence de milieu poreux et de réactions hétérogènes.

Ce chapitre sera consacré à la description de ces deux codes. Plus spécifiquement pour le premier, nous nous consacrerons à la mise en œuvre pratique de la résolution des équations de conservation. Le traitement de l'interface entre les milieux libre et poreux, et les difficultés que peut engendrer ce type de discontinuité, seront discutés.

3.2 Méthodes numériques (principes)

Les équations présentées précédemment n'admettent de solution analytique que dans des cas extrêmement simples. Dans le cas général, on ne peut obtenir qu'une solution numérique approchée. Celle-ci nécessite la discrétisation du domaine de calcul et des équations différentielles. On transforme donc un système d'équations aux dérivées partielles en un système algébrique que l'on peut résoudre par une méthode classique.

En fonction de la forme de la discrétisation du problème, Il existe plusieurs méthodes numériques pour résoudre des équations aux dérivées partielles telles que celles ren-

contrées en modélisation de la CVD ou de la CVI. Les plus répandues sont :

- Les différences finies
- Les volumes finis
- Les éléments finis

3.2.1 Les différences finies

Il s'agit essentiellement d'une approximation des dérivées par des développements de Taylor à l'ordre 1, comme par exemple :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\Phi_{i+1} - \Phi_{i-1}}{2 \delta x} \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\Phi_{i+1} + \Phi_{i-1} - 2\Phi_i}{\delta x^2} \quad (3.2)$$

C'est la méthode la plus aisée à mettre en œuvre, mais pas la plus performante.

3.2.2 Les volumes finis

La méthode est basée sur l'intégration sur un volume de contrôle des équations différentielles, et se ramène donc à l'écriture d'un bilan local. Le principal avantage de cette méthode est sa mise en œuvre relativement aisée. La méthode assure en particulier la continuité des flux entre volumes de contrôle. Les méthodes de volumes finis sont généralement utilisées pour traiter des problèmes de mécanique des fluides. Initialement utilisées sur des maillages structurés, elles sont à l'heure actuelle également appliquées sur d'autres types de maillages.

On pourra se référer à Patankar [25] dont le livre constitue une bonne introduction à la résolution des équations de Navier-Stokes et aux équations de convection-diffusion. Pour sa mise en œuvre appliquée à la CVD on pourra se reporter à Kleijn et Werner [19].

Dans le cas monodimensionnel, les méthodes de volumes finis et de différences finies sont strictement semblables.

3.2.3 Les éléments finis

La méthode des éléments finis se différencie nettement des techniques volumes finis ou différences finies. Cette méthode a rencontré ces dernières années beaucoup de succès en magnétodynamique, en mécanique des fluides, en thermique et surtout en mécanique du solide. Néanmoins les bases mathématiques sur lesquelles repose la méthode sont plus complexes que pour les deux précédentes. Pour une présentation mathématiquement rigoureuse de la méthode, on pourra consulter Luquin et Pironneau [96].

Nous présentons ci-après les bases de la méthode.

Le système à résoudre peut être condensé de la manière suivante :

$$\begin{cases} \Gamma(\Phi) = 0 \text{ sur } \Omega \\ f(\Phi) = 0 \text{ sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (3.3)$$

La première ligne de 3.3 correspond au système différentiel Γ d'inconnues Φ sur le domaine de calcul Ω . La deuxième ligne correspond aux conditions aux limites sur le bord du domaine de calcul $\partial\Omega$.

On suppose que l'opérateur Ω est physiquement acceptable, c'est à dire qu'il est suffisamment dérivable. Généralement, il comporte des termes dissipatifs d'ordre 2.

L'équation (3.3) est appelée forme forte du système.

Mathématiquement, on peut montrer que ce problème peut être mis sous une forme équivalente correspondant à la minimisation d'une fonctionnelle.

La solution Φ doit vérifier :

$$\int_{\Omega} \Gamma(\Phi)\phi = 0 \quad (3.4)$$

pour toute fonction ϕ infiniment dérivable. ϕ est appelée fonction de pondération ou fonction test. L'équation (3.4) est appelée forme faible associée au système (3.3). Toute solution de (3.4) n'est pas forcément solution de (3.3). La formulation finale donnant la solution est dite formulation variationnelle faible.

Discretisation

Cette formulation faible est discrétisée par la méthode de Galerkin. On écrit :

$$\Phi = \sum_i \alpha_i \Phi_i \quad (3.5)$$

où les Φ_i sont les valeurs de l'inconnue aux points i . Les fonctions α_i sont telles que

$$\begin{cases} \alpha_i(\Phi_i) = 1 \\ \alpha_j(\Phi_{j \neq i}) = 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

De même, les fonctions-tests sont discrétisées sur cette base de fonctions :

$$\phi = \sum_i \alpha_i \phi_i \quad (3.7)$$

En injectant (3.5) et (3.7) dans (3.4), on obtient :

$$\int_{\Omega} \Gamma(\sum_i \alpha_i \Phi_i) \sum_j \alpha_j \phi_j = \sum_j \alpha_j \phi_j \int_{\Omega} \Gamma(\sum_i \alpha_i \Phi_i) = 0 \quad (3.8)$$

Comme cette équation doit être vérifiée quelle que soit la fonction ϕ , on a finalement :

$$\int_{\Omega} \Gamma(\sum_i \alpha_i \Phi_i) \alpha_j = 0 \quad (3.9)$$

Après linéarisation, on obtient un système algébrique.

Traitement des conditions aux limites en éléments finis

Le système linéaire obtenu est singulier, tant que les conditions aux limites n'ont pas été traitées.

Il en existe essentiellement trois types :

- Les conditions de Dirichlet correspondent à des valeurs de l'inconnue fixées en un point donné. Le traitement des conditions de Dirichlet ne pose pas de problème particulier. L'inconnue est remplacée par sa valeur et la dimension du système diminue.
- Les conditions de Neumann homogène correspondent à un flux nul sur le bord du domaine de calcul.
- Les conditions de Fourier correspondent à un flux non nul imposé.

Le traitement des conditions de Neumann ou de Fourier requiert quelques commentaires. Notons tout d'abord que l'existence de telles conditions pour le problème implique que l'opérateur Γ est d'ordre 2. Considérons un exemple simple, celui de l'opérateur laplacien Δ et supposons que le bord du domaine de calcul présente les trois types de conditions aux limites.

On a alors

$$\begin{cases} \Delta(\Phi) = 0 \text{ sur } \Omega \\ \Phi = \Phi_0 \text{ sur } \partial\Omega_1 \\ \nabla\Phi \cdot \vec{n} = 0 \text{ sur } \partial\Omega_2 \\ \nabla\Phi \cdot \vec{n} = f \text{ sur } \partial\Omega_3 \end{cases} \quad (3.10)$$

L'équation $\int_{\Omega} \Delta(\Phi) \phi d\omega$ est intégrée par parties en utilisant la formule de Green.

$$\int_{\Omega} \Delta(\Phi) \phi d\omega = - \int_{\Omega} \nabla\Phi \nabla\phi d\omega + \int_{\partial\Omega} \nabla\Phi \cdot \vec{n} \phi d\gamma \quad (3.11)$$

On voit que l'on a fait apparaître les conditions de Neumann sur le bord dans le dernier terme de droite. Les conditions de Neuman homogènes disparaissent dans la formulation, et seules subsistent les conditions de Neumann non homogènes (ou de Fourier).

$$\int_{\Omega} \nabla\Phi \nabla\phi d\omega = - \int_{\partial\Omega_3} \nabla\Phi \cdot \vec{n} \phi d\gamma \quad (3.12)$$

C'est l'une des raisons qui fait que la méthode des éléments finis est bien adaptée aux problèmes elliptiques. Ce traitement des conditions aux limites sera également à la base de la stratégie générale de modélisation de la CVI.

3.3 Une approche 2D-axisymétrique en éléments finis pour le problème global de la CVI

3.3.1 Couplage des équations

Les équations générales gouvernant la CVD et la CVI, présentées dans le chapitre précédent, sont des équations couplées entre elles et fortement non linéaires.

La figure 3.1 présente les principaux couplages mis en jeu. Ceux-ci sont en fait de deux types :

- Les couplages directs dus au fait qu'une inconnue apparaît simultanément dans plusieurs équations du système. C'est par exemple le cas de chacune des composantes de la vitesse qui apparaissent dans les deux équations de conservation de la quantité de mouvement selon les deux axes de calcul. La vitesse est également présente dans les équations de conservation de la masse, des espèces et l'équation de la chaleur.
- Une autre forme de couplage est le couplage indirect, par l'intermédiaire en particulier des propriétés de transport, qui peuvent être des variables principales. C'est le cas de la température ou de la composition du mélange gazeux.

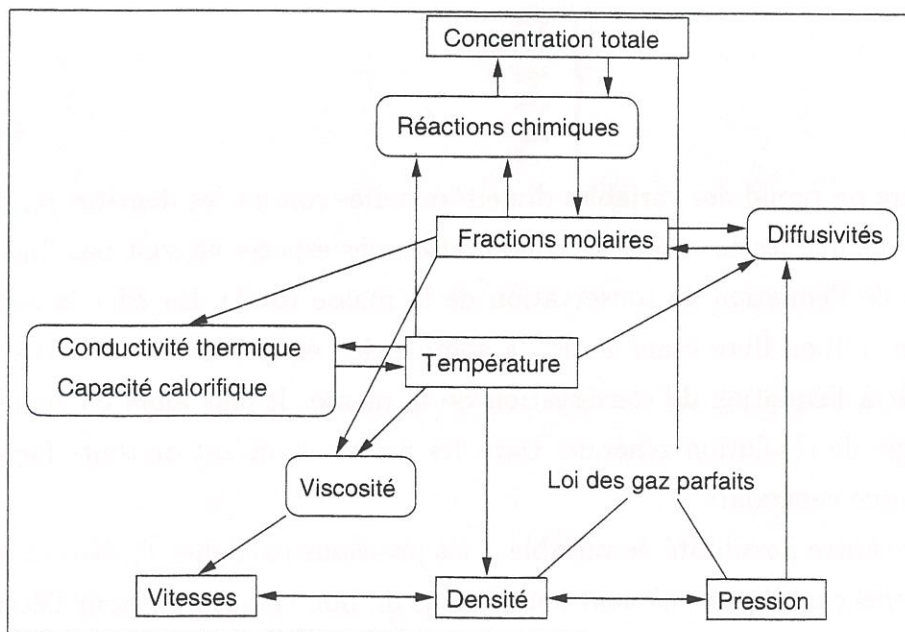


Fig. 3.1 – Principaux couplages entre variables

A ce stade deux problèmes se posent. Comment appréhender ces couplages et ces non-linéarités ? Quelles variables choisir, et donc quelles formulations ?

Du fait du nombre important de phénomènes physico-chimiques mis en jeu, le choix des variables pour chaque équation à résoudre est délicat.

Pour les équations de Navier-Stokes, on a le choix entre les variables conservatives ρv_r et ρv_z et les variables primaires v_r et v_z . Nous avons préféré utiliser les variables primaires. En effet, les composantes de la vitesse intervenant dans de nombreux termes du fait des couplages, obtenir directement la vitesse paraît plus aisé pour la suite des calculs. D'autre part, l'expression des équations de Navier-Stokes en termes de quantité de mouvement n'est pas plus simple qu'en termes de vitesse, en particulier du fait des contraintes visqueuses. Celles-ci peuvent être prépondérantes en CVD-CVI, où les régimes d'écoulement sont tels que les nombres de Reynolds sont faibles.

Pour la conservation de l'énergie, si on se limite à une formulation du type équation de la chaleur, une résolution en terme de température ne pose aucune difficulté.

C'est certainement pour la conservation des espèces que le choix est le plus difficile, car beaucoup de variables sont possibles. D'une manière générale, les variables massiques (densités ρ_i ou fractions massiques ω_i) se prêtent bien au couplage avec la mécanique des fluides et en particulier avec la convection. Les termes molaires (concentrations C_i ou fractions molaires x_i) sont plus adaptés pour traiter les termes de diffusion et les termes sources chimiques. Dans les deux cas il est possible d'opter pour des variables adimensionnelles (fractions) ou non. Dans le cas des variables adimensionnelles, celles-ci sont associées à une contrainte qui doit être vérifiée :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^n x_i = 1 \\ \sum_{i=1}^n \omega_i = 1 \end{array} \right. \quad (3.13)$$

Si par contre on prend des variables dimensionnelles comme les densités ρ_i , il ne faut pas perdre de vue que les équations de conservation des espèces ne sont pas linéairement indépendantes de l'équation de conservation de la masse totale. En effet la somme des flux diffusifs en milieu libre étant nulle, la somme des équations de conservations des espèces conduit à l'équation de conservation de la masse. Il faut alors en tenir compte dans la stratégie de résolution générale. Dans les deux cas, on est de toute façon obligé de satisfaire à une contrainte.

Il existe une autre possibilité de variables : les pressions partielles P_i . Nous avons opté pour ces dernières car elles constituent à notre avis un bon compromis pour l'écriture des équations de conservation des espèces.

En effet, le terme de convection s'écrit simplement :

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{v} P_i}{\mathcal{R}T} \right) \quad (3.14)$$

Si on néglige la thermodiffusion (ce qui est une première approximation raisonnable pour les réacteurs à parois chaudes utilisés en CVI), le moteur principal de la diffusion est le gradient de fraction molaire ∇x_i . Comme on est en régime isobare, on a simplement :

$$\nabla x_i = \frac{1}{P} \nabla P_i \quad (3.15)$$

où P est la pression totale dans le réacteur. Le flux diffusif s'exprime donc simplement en fonction des pressions partielles. En ce qui concerne, la production chimique, on a juste à tenir compte des facteurs $\frac{1}{\mathcal{R}T}$ pour passer des concentrations C_i aux pressions partielles P_i dans les lois cinétiques. Cependant, comme pour les autres variables, les pressions partielles sont soumises à une contrainte :

$$\sum_{i=1}^n P_i = P \quad (3.16)$$

L'une des raisons principales qui a motivé notre choix des pressions partielles est le fait qu'en milieu poreux, le flux de diffusion de Knudsen ne peut pas s'exprimer en fonction de grandeurs sans dimension telles que les fractions molaires ou massiques. Pour s'en convaincre, il suffira de se rappeler la diffusion de Knudsen existe, même pour une espèce pure.

Finalement, le choix de nos variables est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{ll} v_r & \text{vitesse radiale} \\ v_z & \text{vitesse axiale} \\ T & \text{température} \\ P & \text{pression totale} \\ P_i & \text{pressions partielles} \end{array} \right. \quad (3.17)$$

En ce qui concerne le couplage des équations, il est *a priori* possible de résoudre le système dans son intégralité. Si n espèces sont mises en jeu, on a donc un système faisant intervenir $n+3$ inconnues à chaque point de calcul. Les systèmes obtenus après assemblage sont donc lourds mais également mal conditionnés, non-linéaires et dissymétriques, si bien que l'on est limité à des méthodes de résolution numérique telles que l'algorithme de Gauss-Jordan. Un tel algorithme fait appel à un nombre d'opérations élémentaires qui varie en puissance 3 du nombre d'inconnues. Ceci peut donc devenir rapidement prohibitif en temps de calcul.

Une alternative à cette difficulté est ce qu'on appelle le couplage faible. Il s'agit de découper le système complet en plusieurs sous-systèmes plus faciles à résoudre. Chacun

des sous-systèmes est résolu alternativement jusqu'à la convergence de l'ensemble. Les inconnues d'un sous-système deviennent les paramètres des autres. Une telle procédure ne conduira à la convergence que si le couplage, c'est à dire l'interaction entre les variables séparées, est suffisamment faible.

Le découplage des variables peut donc s'effectuer naturellement en considérant les couplages indirects, moins forts que les couplages directs.

Ainsi, les équations de Navier-Stokes doivent être résolues en même temps que la pression. En effet, même si le procédé est isobare, de faibles gradients de pression sont les moteurs de l'écoulement. C'est en fait l'équation de continuité qui est associée à l'inconnue pression. La pression n'apparaît pas explicitement dans l'équation de conservation de la masse, mais numériquement, elle est introduite par une méthode de pénalisation.

La température n'apparaît pas directement dans l'équation de Navier-Stokes, mais seulement par l'intermédiaire de la loi d'état pour le calcul de la densité. Néanmoins, les effets de dilatation des gaz peuvent être importants ; aussi est-il préférable de résoudre les équations de conservation de la quantité de mouvement en même temps que l'équation de conservation de l'énergie.

La vitesse intervient également dans les équations de conservation des espèces. Cependant, la composition du mélange gazeux ne modifie que les propriétés de transport. Dans un problème de CVD classique où les réactifs sont généralement dilués dans un gaz porteur, ces modifications doivent être limitées, aussi peut-on considérer que la composition gazeuse aura une influence relativement faible sur le champ de vitesse. Ceci ne sera peut-être pas justifié pour la CVD du pyrocarbone, où le réactif entre pur et est complètement dissocié, ce qui implique donc des variations conséquentes de densité dans l'enceinte du réacteur.

Nous proposons donc de diviser le problème en deux sous-systèmes. Le premier sous-système traite les équations de conservation de la quantité de mouvement de la masse totale et de l'énergie, permettant d'obtenir le comportement hydrodynamique global d'un mélange gazeux non-homogène. Le deuxième, traitant de la conservation des espèces (convection et diffusion d'espèces et réactions chimiques) permet d'obtenir les compositions locales du mélange gazeux. La pression a un double aspect chimique et mécanique qui peut être délicat à gérer.

3.3.2 Couplage spatial

Les modélisations numériques de la CVI s'attachent généralement à décrire soit le milieu poreux seul, soit le milieu libre seul avec une approche de type CVD. Comment donc traiter ces deux milieux différents, dans le cadre d'une modélisation globale de la CVI ? Dans le premier cas, le milieu poreux est considéré sans interaction avec le milieu

libre. Les expériences montrent toutefois que de telles approches peuvent être limitées, en particulier lorsque, d'une part, les réactions chimiques jouent un rôle important en milieu libre et, d'autre part, la convection est relativement faible. C'est en particulier le cas pour la CVI du pyrocarbone où la maturation des gaz peut jouer un rôle capital.

Ceci nous a amené à considérer le processus de CVI dans son ensemble, les milieux poreux et libre étant décrits de manière tout à fait similaire, afin de les traiter numériquement simultanément et en faisant abstraction de l'interface entre les deux.

Il est donc nécessaire que les équations mises en jeu présentent le même formalisme dans les deux cas. Ceci ne constitue *a priori* pas une difficulté fondamentale en soi. Les différences entre les deux milieux ont déjà été évoquées dans le chapitre précédent.

Même si les équations de Darcy et de Navier-Stokes sont fort différentes, on peut unifier leur écriture par l'adjonction d'un terme pénalisant de Brinkman aux équations de Navier-Stokes.

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho \mathbf{v} \mathbf{v}}{\epsilon} + p \mathbf{I} \right) - \mu_{eff} \Delta \mathbf{v} + \mu \frac{\epsilon \mathbf{v}}{K} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{g}_k \quad (3.18)$$

De même, les équations de convection-diffusion pour la conservation des espèces n'ont que leur terme de production chimique modifié. On ajoute à celui-ci la contribution des réactions hétérogènes. Le milieu poreux ayant été homogénéisé, les réactions homogènes et hétérogènes en milieu poreux sont traitées de la même manière. Il faut cependant tenir compte de la perte de masse due aux réactions hétérogènes dans l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = -\dot{\rho} \quad (3.19)$$

La principale modification à apporter est le calcul des coefficients de multidiffusion. Comme il s'agit d'une propriété de transport, cela ne change *a priori* pas le formalisme du problème. En outre d'éventuelles discontinuités de propriétés de transport ne posent pas de difficultés en éléments finis.

Il peut donc sembler judicieux d'essayer de traiter les deux milieux simultanément, puisque le même formalisme peut être employé. Les conditions de continuité de champs et de flux seraient alors directement vérifiées.

Nous avons donc mis en place un algorithme de résolution faisant appel à un découplage des variables et à un couplage spatial.

On calcule les champs de vitesse et de température pour un gaz donné. Ces champs sont alors récupérés comme paramètres pour les équations de conservation des espèces. Une fois ces dernières résolues, on calcule les propriétés de transport (viscosité de mélange μ , capacité calorifique de mélange C_p , et conductivité thermique de mélange λ) comme cela a été indiqué en 2.5. Outre les propriétés de transport, il est nécessaire de récupérer

la masse molaire moyenne du gaz de mélange en chaque point. Ceci est nécessaire pour évaluer la densité du gaz selon la loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{P\overline{M}}{\mathcal{R}T} \quad (3.20)$$

où P est la pression total fixée dans le réacteur et $\overline{M}$ la masse molaire moyenne. La quantité $P\overline{M}$ est calculée à partir des pressions partielles obtenues :

$$P\overline{M} = \sum_{i=1}^n P_i M_i \quad (3.21)$$

Ceci permet de tenir compte de la contrainte 3.16 sur les pressions partielles, car rien dans les équations de conservation des espèces ne l'implique. Physiquement, ceci se traduit par un effet d'accélération des gaz sous l'effet de l'augmentation du nombre de moles car on est en réacteur ouvert.

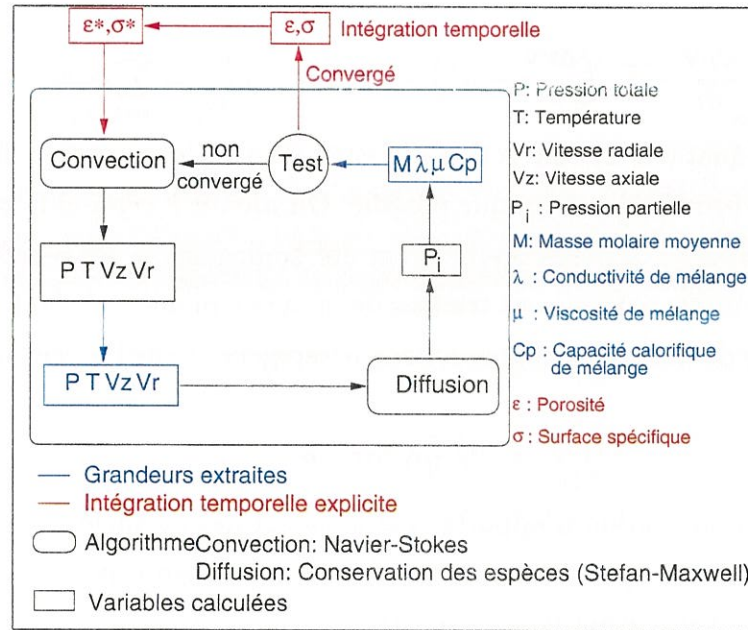


Fig. 3.2 – Principe de résolution découplée convection/diffusion

La figure 3.2 résume le principe de calcul.

Toutes les équations de conservations sont résolues en faisant l'hypothèse que l'état stationnaire est atteint. Les seules variations temporelles interviennent pour l'intégration des propriétés structurales. En effet, l'échelle de temps associée aux modifications du milieu poreux est beaucoup plus longue que celle associée aux réactions chimiques et au régime aérodynamique. Comme l'a montré Fédou [37], l'équilibre chimique au sein d'un milieu poreux est rapidement atteint, et l'on peut envisager une approche quasistationnaire pour étudier la densification d'un milieu poreux.

Cet algorithme a été mis en œuvre pour le cas d'un dépôt direct de carbure de silicium à partir de méthyltrichlorosilane (MTS). Nous avons constaté un comportement étrange

de la pression en milieu poreux. En effet, si la pression totale restait globalement constante en milieu libre, elle diminuait fortement en milieu poreux. Ceci est paradoxal dans la mesure où même si la réaction de dépôt hétérogène de *MTS* conduit à une consommation massique, il y a augmentation du nombre de moles, car il y a formation de *HCl*, et l'on s'attendrait plutôt à une augmentation de pression.

Ce phénomène, non physique, est d'autant plus marqué que la perméabilité du milieu poreux est faible comme l'indique la figure 3.3.

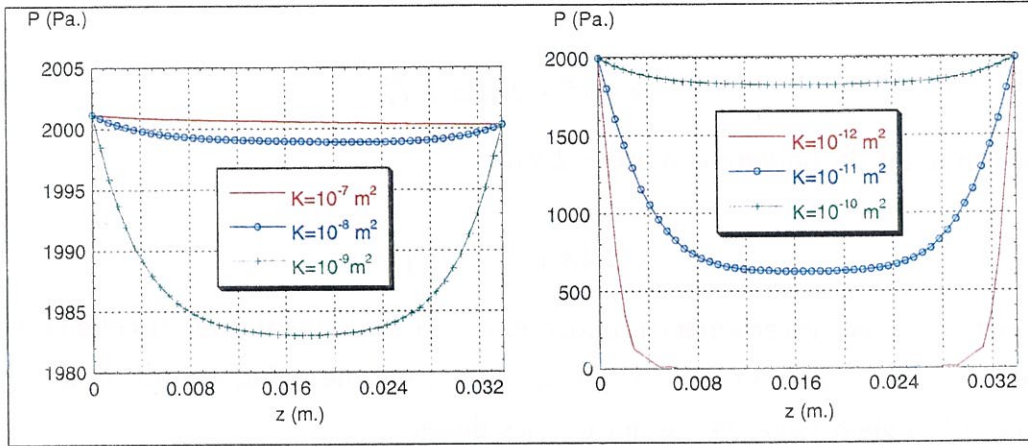


Fig. 3.3 – Effet de la perméabilité sur la pression totale au sein du milieu poreux

Pour essayer de comprendre ce phénomène nous avons repris les équations pour les traiter si possible analytiquement dans un cas monodimensionnel.

L'équation de continuité en milieu poreux s'écrit (3.19) :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = -\dot{\rho} \quad (3.22)$$

On fait apparaître la pression dans la densité ρ en utilisant (3.20). La vitesse est calculée avec la loi de Darcy (2.95). La conservation de la masse le long du milieu poreux s'écrit donc :

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P \bar{M}}{\mathcal{R} T} \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = -\dot{\rho} \quad (3.23)$$

On intègre cette équation en P une première fois :

$$P \frac{\partial P}{\partial x} = \alpha x + \beta \quad (3.24)$$

Cette équation est équivalente à :

$$\frac{\partial P^2}{\partial x} = 2\alpha x + 2\beta \quad (3.25)$$

On intègre une deuxième fois :

$$P^2 = \alpha x^2 + 2\beta x + \gamma \quad (3.26)$$

On utilise comme conditions aux limites :

$$\begin{cases} P = P_0 & \text{pour } x = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial x} = 0 & \text{pour } x = L \end{cases} \quad (3.27)$$

On a donc finalement :

$$P^2 = \alpha x^2 - 2\alpha Lx + P_0^2 \quad (3.28)$$

Le discriminant du polynôme d'ordre 2 vaut :

$$\Delta = 4\alpha(\alpha L^2 - P_0^2) \quad (3.29)$$

La constante α est inversement proportionnelle à la perméabilité. Si celle-ci est trop faible, le discriminant Δ peut devenir positif, ce qui signifie qu'au sein du milieu poreux la quantité P^2 devient négative, ce qui n'a pas de sens.

Il est donc nécessaire d'impliciter le terme de consommation massique par rapport à la pression.

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = -P \frac{\partial \dot{\rho}}{\partial P} \quad (3.30)$$

La nouvelle équation n'a pas de solution analytique, mais les calculs numériques ont montré que lorsque la perméabilité diminuait, la pression P tend vers 0 sur l'ensemble du milieu poreux. En dessous d'un certain seuil de perméabilité, il peut apparaître une frontière libre. C'est le cas par exemple pour une perméabilité de $10^{-12} m^2$ comme le montre la figure. Ceci se traduit par des instabilités numériques près de cette frontière libre, puisque la pression oscille et devient même négative. Les différents tests réalisés ont en fait montré qu'il ne s'agissait ni d'un problème mathématique ni d'un problème numérique, mais bien d'un problème physique.

La perméabilité est un levier trop faible pour permettre à un flux convectif suffisant de s'établir afin de compenser les pertes de masses. Pour rééquilibrer, un flux massique positif doit compenser les pertes de masse, c'est à dire, en accord avec la loi de Darcy, un gradient de pression négatif doit s'établir. La pression étant fixée au bord du milieu poreux, elle diminue au sein de la préforme. Cette diminution est d'autant plus marquée que la perméabilité est faible. En fait, dans l'équation de continuité nous avons négligé le terme de diffusion de Knudsen. L'expression correcte est :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} + \mathbf{j}^K) = -\dot{\rho} \quad (3.31)$$

où $\mathbf{j}^K$ est le flux diffusif massique de Knudsen. On a vu précédemment que ce flux de Knudsen revêtait un aspect particulier dans la mesure où mathématiquement il s'exprime avec une loi analogue à une loi de diffusion, tout en présentant physiquement un aspect convectif (non visqueux) puisqu'il contribue au déplacement du centre de masse. Ce flux initialement négligé est vraisemblablement le mode de transport de masse principal. Avec la loi de Darcy on reporte sur la pression totale des effets qui en fait ne jouent que sur les pressions partielles avec la diffusion de Knudsen. Ceci implique donc un fort couplage en milieu poreux entre les équations de conservation des espèces et l'équation de continuité, et par conséquent la nécessité de les résoudre simultanément.

L'approche de couplage spatial/découplage des variables présente une difficulté supplémentaire. Si l'on a n espèces chimiques, le système que l'on doit résoudre est de dimension $n + 3$: n espèces, les deux composantes de la vitesse (ou de la quantité de mouvement), la température (ou l'énergie). L'approche proposée consiste alors à résoudre d'un côté les équations de Navier-Stokes, de continuité et de l'énergie (soit un système de dimension 4) puis les équations de conservation des espèces. Le dernier système fait intervenir n espèces ; cependant, celles-ci ne sont pas indépendantes, car la somme des flux diffusifs en milieu libre est nulle. L'équation de continuité fait double emploi avec les équations de conservation des espèces.

La conservation de la masse totale a déjà été résolue par l'intermédiaire de l'équation de continuité, puisqu'on ne peut pas se passer de cette dernière pour résoudre les équations de Navier-Stokes car elle permet d'accéder aux pertes de charges liées à l'écoulement. Il s'agit donc a priori de résoudre un système de dimension $n - 1$. Par contre, en milieu poreux, la dégénérescence du système de Stefan-Maxwell est levée du fait de l'existence du flux de Knudsen. Si l'on souhaite résoudre les équations de conservation des espèces simultanément dans les deux milieux, il faut que ces dernières y aient la même dimension. Nous nous sommes donc proposé d'introduire pour le milieu libre une équation pour la

n^{ieme} espèce, par exemple $P_n = P - \sum_{i=1}^{n-1} P_i$. Pour le calcul des coefficients de multidiffusion,

la contribution de la dernière espèce est éliminée en utilisant également $\mathbf{j}_n = - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{j}_i$.

Le système ainsi écrit pour la diffusion en milieu libre, on a $n - 1$ équations aux dérivées partielles et une équation algébrique. La méthode a été testée mais n'a pas conduit à des résultats probants. En effet, à l'interface entre le milieu poreux et le milieu libre, une discontinuité sur les pressions partielles est apparue, ainsi que des oscillations du côté du milieu libre, comme l'indique la figure 3.4.

En outre, cette méthode a l'inconvénient de particulariser une espèce chimique par rapport aux autres. Il est à noter que si les équations de diffusion sont écrites telles que la somme des flux diffusifs soit nulle, rien dans leur écriture n'implique que la contrainte

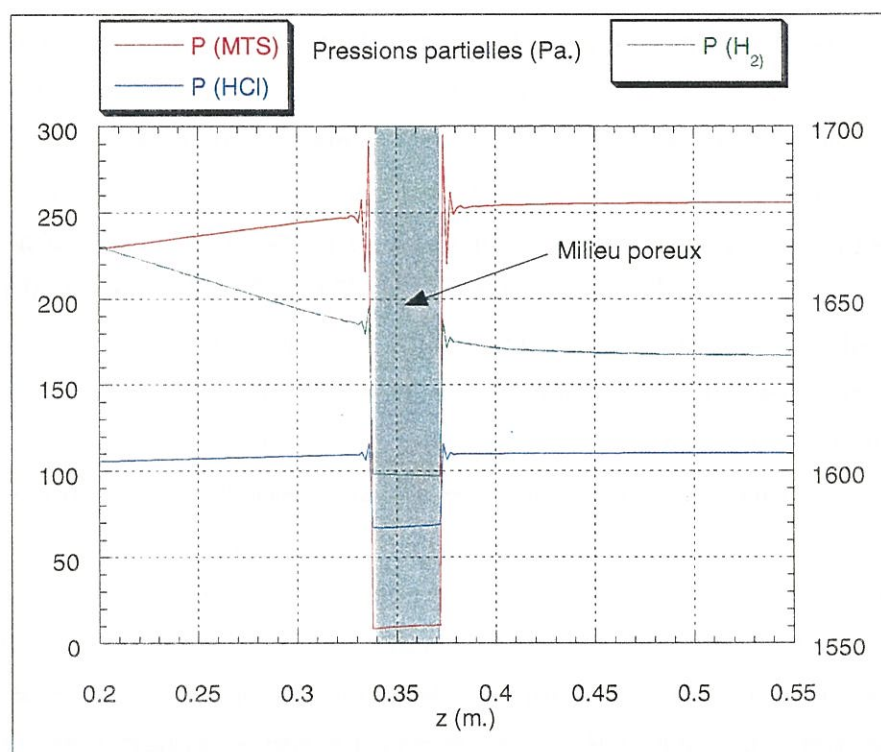


Fig. 3.4 – Oscillations des pressions partielles à l'interface entre le milieu libre et le milieu poreux

$\sum_{i=1}^n x_i = 1$ soit vérifiée pour des valeurs réalistes des fractions molaires ($0 \leq x_i \leq 1$).

Généralement, en CVD ou en combustion, les lois de diffusion utilisées sont des lois approchées, aussi, les problèmes de singularité ne se posent pas, et toutes les espèces chimiques sont traitées à l'identique. Les coefficients (ou les vitesses) de diffusion sont corrigés après coup pour assurer la nullité du flux total de diffusion. Nous avons constaté que du fait de la dégénérescence des équations de diffusion, la résolution des équations de conservation des espèces peut s'avérer impossible si les coefficients de multidiffusion vérifient strictement les lois de Stefan-Maxwell. Giovangigli [97] souligne que ceci peut arriver lorsque la convection est négligeable par rapport à la diffusion, en particulier près des points d'arrêt de l'écoulement. Lorsqu'on emploie la méthode de bifurcation, au lieu d'avoir un jacobien nul aux points d'arrêt, on a un jacobien de faible valeur absolue; la résolution est donc mauvaise à la fois en termes de convergence et de propriétés. Pour contourner ce problème de singularité, nous avons adapté la méthode de Giovangigli [97]. Le principe est le suivant : pour lever la dégénérescence des équations de transport, un terme artificiel β est ajouté à tous les termes de la matrice de multidiffusion. Ceci permet aux espèces chimiques de diffuser dans le sens du gradient de la pression totale. Dans le cas d'un écoulement libre, ce gradient doit être proche de zéro. En outre, durant le calcul, la pression totale est déduite de la somme des pressions partielles, si bien que tant que la convergence n'est pas atteinte, elle peut différer de la pression totale imposée dans le

procédé.

$$\mathbf{j}_i^D = - \left(\sum_{j=1}^n (D_{ij} \nabla P_j) + \beta \sum_{j=1}^n (\nabla P_j) \right) \frac{1}{\mathcal{R}T} \quad (3.32)$$

Cette technique assure une convergence rapide et précise, car le système n'est plus singulier. Les gradients de pression totale qui peuvent apparaître au cours des calculs disparaissent naturellement. La relation 3.32 revient à laisser se propager la condition isobare imposée sur le bord du domaine de calcul vers l'ensemble du domaine. Par diffusion, les gradients de pression totale tendent à diminuer, si bien qu'à terme, le facteur supplémentaire dans l'équation 3.32 s'annule, alors que l'on retrouve l'expression exacte des flux diffusifs.

La figure 3.5 montre les résultats obtenus dans un cas de décomposition homogène d'un réactif dans un réacteur tubulaire avec et sans correction [98] :

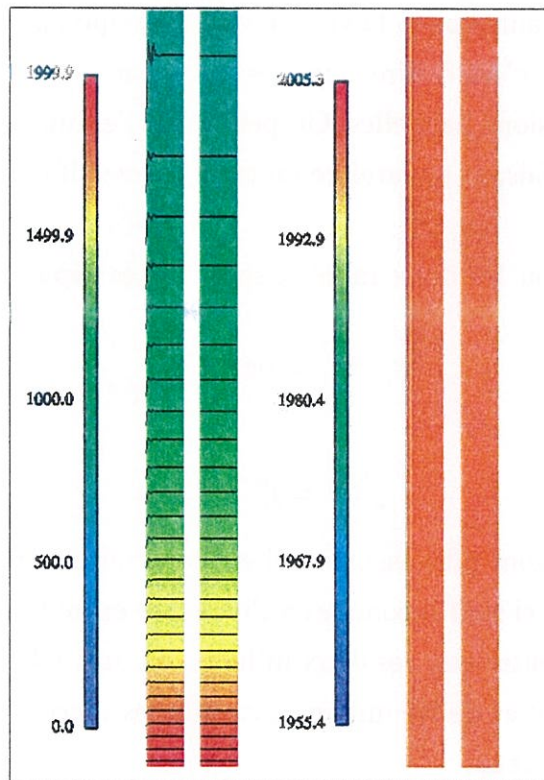


Fig. 3.5 – Effet de la correction des coefficients de multidiffusion sur la convergence : Pression partielle du réactif (Pa.) à gauche et pression totale (Pa.) à droite

3.3.3 Découplage spatial

Face aux problèmes rencontrés avec l'approche couplage spatial/découplage des variables, une deuxième méthode a été proposée, basée à la fois sur un découplage des variables, mais aussi sur un découplage spatial.

Nous avons choisi trois sous-systèmes :

- système convectif en milieu libre
- système diffusion-convection-réaction en milieu libre
- système milieu poreux

Le système convectif en milieu libre correspond à la résolution des équations de continuité, de Navier-Stokes et de l'énergie, conduisant aux champs de vitesse et de température.

Le système diffusion-convection-réaction en milieu libre comprend les équations de conservation des espèces et permet de déterminer la composition du mélange gazeux.

Le système en milieu poreux résout le "Dusty-Gas Model". En fait, on a découplage des inconnues seulement en milieu libre. Pour le milieu poreux, on ne résout pas d'équation de continuité. Ceci n'est pas nécessaire pour deux raisons : d'une part, le système du "Dusty-Gas Model" n'étant pas singulier, les équations de conservation sont résolues pour toutes les espèces. D'autre part, la vitesse visqueuse qui apparaît dans ces équations obéit à une loi de Darcy, c'est à dire que c'est une fonction de la pression totale, ou encore des inconnues pressions partielles. On peut donc l'éliminer de la formulation de la conservation des espèces, faisant apparaître un terme correctif fonction de la perméabilité et la viscosité.

A partir du moment où les deux milieux sont traités séparément, les conditions de continuité de champs :

$$P_i^{libre} = P_i^{poreux} \quad (3.33)$$

et de flux

$$\mathbf{j}_i^{libre} = \mathbf{j}_i^{poreux} \quad (3.34)$$

entre les deux milieux ne sont plus assurées. Il est donc nécessaire de les spécifier explicitement ; cependant, celles-ci sont inconnues à l'interface entre les milieux libre et poreux. Pour faire communiquer entre eux ces deux milieux, on utilise les conditions aux limites. Les conditions de Dirichlet et de Neumann sont utilisées successivement, jusqu'à ce qu'il y ait conformité entre les deux.

1. On suppose initialement que le milieu libre n'est pas perturbé par la présence d'un milieu poreux : ceci signifie que les espèces chimiques n'interagissent pas avec ce dernier, ou tout du moins ne diffusent pas en son sein. Le milieu poreux peut alors être considéré comme un obstacle dense impénétrable.
2. On obtient un champ de pressions partielles dans l'ensemble du milieu libre. Ces pressions partielles sont interpolées à l'interface.
3. On considère maintenant le milieu poreux. Celui-ci est plongé dans un réacteur, les pressions partielles sur son pourtour étant celles interpolées en 2. On recherche

alors les pressions partielles dans le milieu poreux. Remarquons que la plupart des modélisations de la CVI se limitent à l'un des deux cas 1 ou 3.

4. Intuitivement, on peut assimiler le milieu poreux à une éponge qui aspire et rejette les espèces chimiques. En effet, les profils de pressions partielles ont dans le cas idéal la forme d'une chaînette, avec un fort gradient en entrée de milieu poreux. L'existence de ce gradient implique l'existence d'un flux de matière continu entre le milieu poreux et le milieu libre. Ce flux est calculé sur l'interface.
5. On refait le calcul des pressions partielles en milieu libre, mais cette fois-ci, on ne le considère pas sans interaction avec le milieu poreux, puisqu'on tient compte de l'existence du flux calculé précédemment.

La figure 3.6 présente la méthode pour calculer les pressions partielles des espèces chimiques en milieu libre et poreux tout en assurant leur continuité ainsi que celle des flux entre les deux.

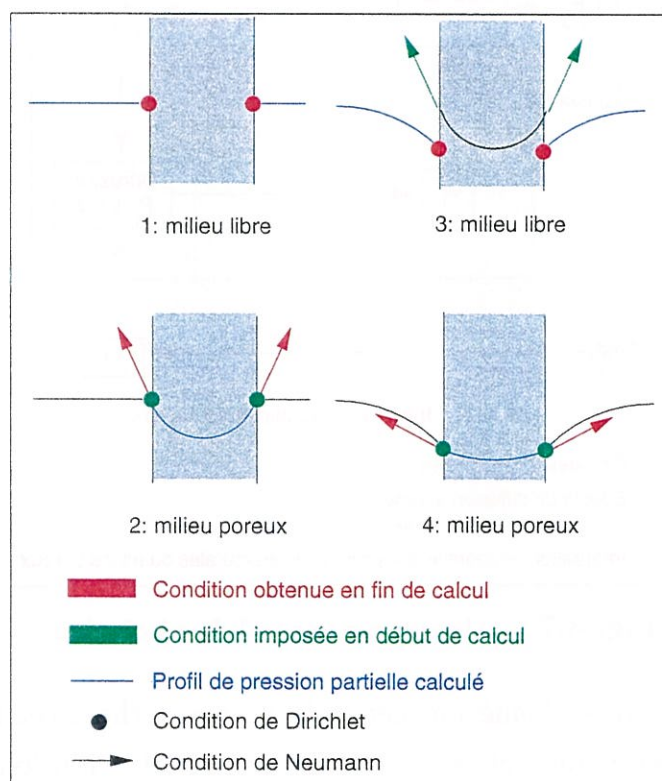


Fig. 3.6 – Principe de l'échange d'informations à l'interface entre milieu poreux et milieu libre

D'un point de vue numérique, il n'y a aucune difficulté pour traiter le milieu poreux. Les conditions imposées en son bord sont des conditions de Dirichlet classiques. En ce qui concerne le milieu libre, les flux existant à l'interface sont imposés sous forme de condition de Neumann. Rappelons qu'en éléments finis, la conservation de l'espèce i s'écrit :

$$\int_{\Omega} \Phi \nabla \cdot \mathbf{j}_i d\omega = \int_{\Omega} \Phi \dot{\rho}_i d\omega \quad (3.35)$$

En intégrant par parties, on fait apparaître les conditions aux limites $\mathbf{j}_i^{\partial\Omega}$, calculées à l'interface :

$$\int_{\Omega} \Phi \nabla \cdot \mathbf{j}_i d\omega = - \int_{\Omega} \nabla \Phi \mathbf{j}_i d\omega + \int_{\partial\Omega} \Phi \mathbf{j}_i^{\partial\Omega} d\gamma + \int_{\Omega} \Phi \dot{\rho}_i d\omega \quad (3.36)$$

L'algorithme général est représenté à la figure 3.7.

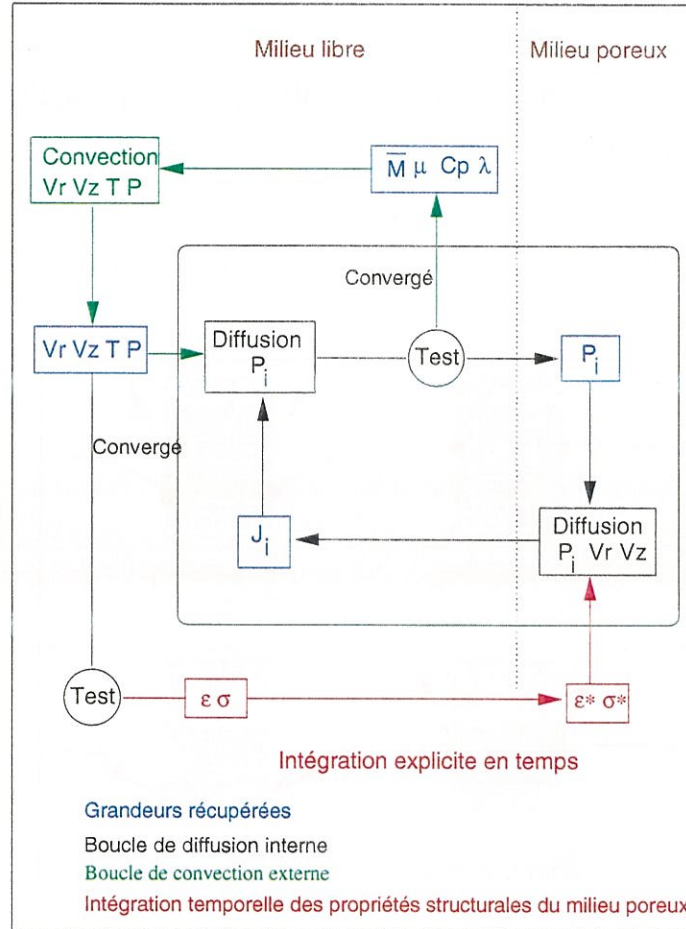


Fig. 3.7 – Algorithme général de résolution

Pour un champ de vitesse donné, on cherche à obtenir un champ de pressions partielles cohérent entre le milieu poreux et le milieu libre (boucle de diffusion). Une fois que ce champ a été obtenu, les nouvelles propriétés de transport du fluide sont calculées, et un nouveau champ de vitesse dans le réacteur peut être estimé (boucle de convection). Celui-ci influe *a priori* sur les champs des pressions partielles : on doit donc retourner dans la boucle de diffusion pour déterminer ces nouveaux champs. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que les champs de pressions partielles en milieu libre et en milieu poreux et les champs de vitesse soient stabilisés. On peut alors avoir une estimation de la vitesse de densification du milieu poreux, et déterminer par une intégration explicite en temps l'évolution de ses propriétés structurales.

3.4 Conditions aux limites

3.4.1 Types de conditions aux limites

Les conditions aux limites peuvent être divisées en deux groupes :

- Les conditions aux limites externes, qui concernent le bord extérieur du domaine de calcul. Ces conditions ne concernent que le milieu libre et s'apparentent aux conditions aux limites classiques que l'on rencontre en CVD.
- Les conditions aux limites internes, qui ne concernent que l'interface entre le milieu libre et le milieu poreux qui sont spécifiques à notre approche.

3.4.2 Conditions aux limites externes

Pour les calculs de convection, on impose un profil de vitesse parabolique en entrée de réacteur. Sur les parois du réacteur, on fait des hypothèses de non-glissement, ce qui conduit à prendre une composante tangentielle de la vitesse nulle. Du fait des réactions de dépôt sur les parois du réacteur, la composante perpendiculaire de la vitesse n'est pas nulle (flux de Stefan). Toutefois, elle est généralement d'un ordre de grandeur suffisamment faible pour être négligée [30]. En sortie de réacteur, on fait l'hypothèse que les gradients de vitesse sont nuls.

La température est imposée en entrée et sur la paroi du réacteur. Le gradient de température est supposé nul en sortie.

La pression totale est fixée à une valeur de référence P_{ref} en sortie de réacteur. Dans la pratique, la résolution de l'équation de continuité porte sur la variable $\Delta P = P - P^{ref}$, qui est donc nulle en sortie de four.

Les pressions partielles sont imposées en entrée de réacteur (conditions de Dirichlet). Sur les parois réactives, on utilise des conditions de Neumann non homogènes, car si une espèce réagit ou se forme à la surface, il existe un flux non nul égal à la vitesse de production surfacique.

Tout comme pour la vitesse et la température, on suppose que les gradients de pressions partielles sont nuls en sortie de réacteur.

3.4.3 Conditions aux limites internes

Pour le milieu poreux, on n'a pas d'équation différentielle à résoudre pour le champ de température (supposé isotherme), ni pour le champ de vitesses, puisque celui-ci découle de la connaissance des champs de pressions partielles. Les seules conditions aux limites pour le milieu poreux sont les pressions partielles imposées sur le bord de la préforme (condition de Dirichlet), ces pressions ayant été calculées en milieu libre.

Pour le milieu libre, il existe un flux convectif à l'interface avec le milieu poreux. Celui-ci est déterminé à partir du calcul des flux totaux au sein du milieu poreux. Les vitesses ainsi calculées servent de conditions de Dirichlet pour le calcul de convection en milieu libre.

Pour les pressions partielles, conformément à la méthode présentée précédemment, on doit vérifier la continuité des flux d'espèces. En éléments finis, ce type de condition aux limites est traité par une intégration par parties : on utilise la relation 3.36, le flux à l'interface ayant été calculé à partir de la connaissance des champs de pressions partielles dans le milieu poreux.

D'un point de vue physico-chimique, la situation est relativement plus complexe que la seule considération d'un seul flux à l'interface.

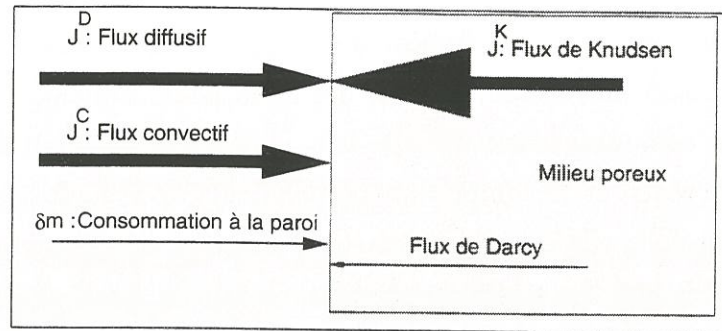


Fig. 3.8 – Flux à l'interface avec le milieu poreux

La figure 3.8 montre que le flux convectif, le flux diffusif et la consommation chimique à la paroi doivent évaluer le flux de Knudsen et le flux de Darcy. En CVI isobare, ce dernier est généralement négligeable par rapport au flux de Knudsen.

L'intégration par parties nécessaire à la prise en compte des conditions aux limites doit être effectuée sur le flux total incluant flux convectif et flux diffusif. Or les opérateurs de convection sont des opérateurs d'ordre 1 : il n'est pas possible d'intégrer ces termes. Cependant, il ne faut pas oublier que pour le calcul de conservation des espèces, on utilise un champ de vitesses pour lequel on a déjà tenu compte de l'existence d'un flux convectif à l'interface. Finalement, l'intégration ne porte donc que sur le flux diffusif.

Quelle est la forme du terme vectoriel $\int_{\partial\Omega} \Phi \mathbf{j}_i^{\partial\Omega} d\gamma$, terme correspondant à la condition aux limites que l'on doit imposer ? Tout comme pour les parois du réacteur, il faut tenir compte des réactions chimiques à la surface du milieu poreux. L'expression est identique, à la différence près que la surface n'est pas pleine, et qu'il faut donc pondérer les termes de réactions de surface par $(1 - \epsilon)$ où ϵ est la porosité du milieu poreux.

Une autre contribution à rajouter est celle du flux de Knudsen. Or, comme le montre la figure 3.8, celui-ci se "transforme" non seulement en flux convectif mais également en flux diffusif. Pour avoir la réelle contribution au flux diffusif, il ne faut pas prendre le flux

de Knudsen tel qu'il a été calculé, mais le flux de Knudsen par rapport à un référentiel barycentrique. L'opérateur de diffusion devient donc :

$$\iint_{\Omega} \Phi \nabla \cdot \mathbf{j}_i^D d\omega = - \iint \nabla \Phi \mathbf{j}_i^D d\omega + \int_{\partial\Omega} \Phi \dot{\rho}_i d\gamma + \int_{\partial\Omega} \Phi \left(\mathbf{j}_i^K - \sum_{j=1}^n \mathbf{j}_j^K \right) d\gamma \quad (3.37)$$

3.4.4 Convergence

Une hypothèse forte pour que l'algorithme proposé ci-dessus fonctionne, est que les interactions entre chaque sous-système ne soient pas trop importantes. Nous nous sommes en particulier heurté à certaines difficultés pour obtenir une convergence correcte pour la boucle de diffusion, entre pressions partielles dans le milieu libre et dans le milieu poreux.

La figure 3.9 montre l'évolution du profil de pression partielle d'un réactif consommé au sein du milieu poreux en fonction du nombre de boucles itératives.

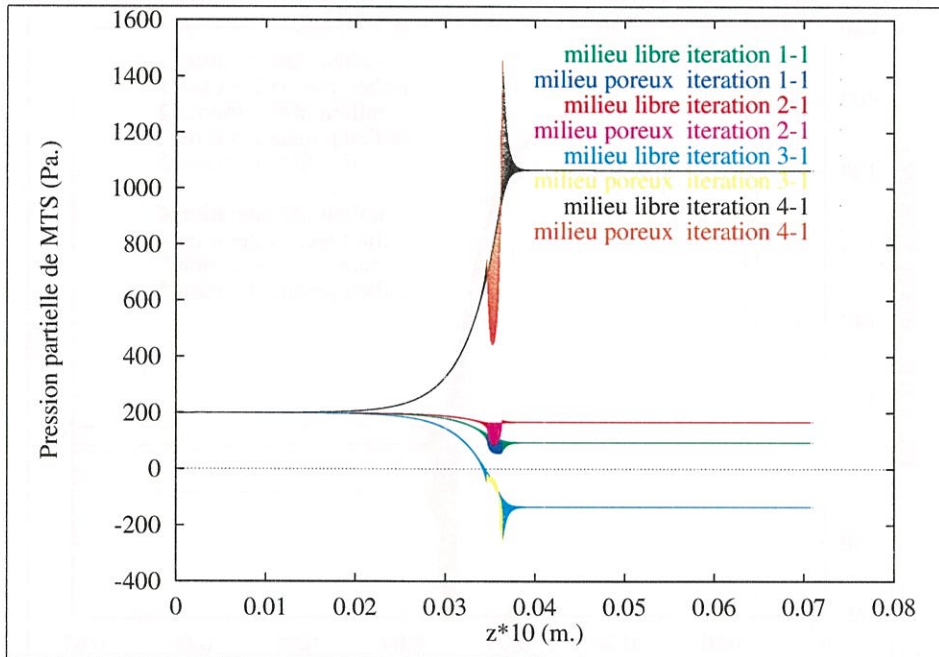


Fig. 3.9 – Divergence du champ de pression partielle au cours d'un calcul découplé

Si la consommation de l'espèce réactive au sein du milieu poreux est trop importante, les flux et donc les gradients à l'interface entre le milieu poreux et le milieu libre seront également importants. Les champs de pressions partielles étant dictés par des conditions de Dirichlet en entrée et de Neuman ailleurs, rien n'empêche les pressions partielles de prendre des valeurs physiquement absurdes pour pouvoir satisfaire à ces conditions. Dans le cas présenté à la figure 3.9, la pression partielle du réactif devient négative par endroits, compromettant ainsi la suite du calcul. C'est pour cette raison que les profils obtenus en milieu poreux sont inversés par rapport à ceux du milieu libre.

Afin de pallier cette difficulté, une technique classique de calcul numérique a été employée. Entre chaque calcul, les champs de pressions partielles ont été sous-relaxés : il s'agit de "ralentir" les calculs en disant que les champs que l'on cherche à obtenir sont quelque part entre les champs de départ et les champs suivants. Pour toutes les pressions partielles, on calcule donc :

$$P_I^{n+1} = \alpha P_I^n + (1 - \alpha) f(P_I^n) \quad (3.38)$$

Le paramètre α est le coefficient de relaxation, compris entre 0 et 2. S'il vaut 0, on considère toujours le champ initial. Entre 0 et 1, on sous-relaxe. Plus on est proche de 0, plus la convergence est lente, mais plus les risques de divergence sont limités. Pour α égal à 1, on ne relaxe pas. Pour des valeurs supérieures à 1, on sur-relaxe, c'est à dire que l'on extrapole les pressions partielles obtenues pour accélérer la convergence.

Le calcul précédent a été refait en prenant un coefficient de sous relaxation de 0,5.

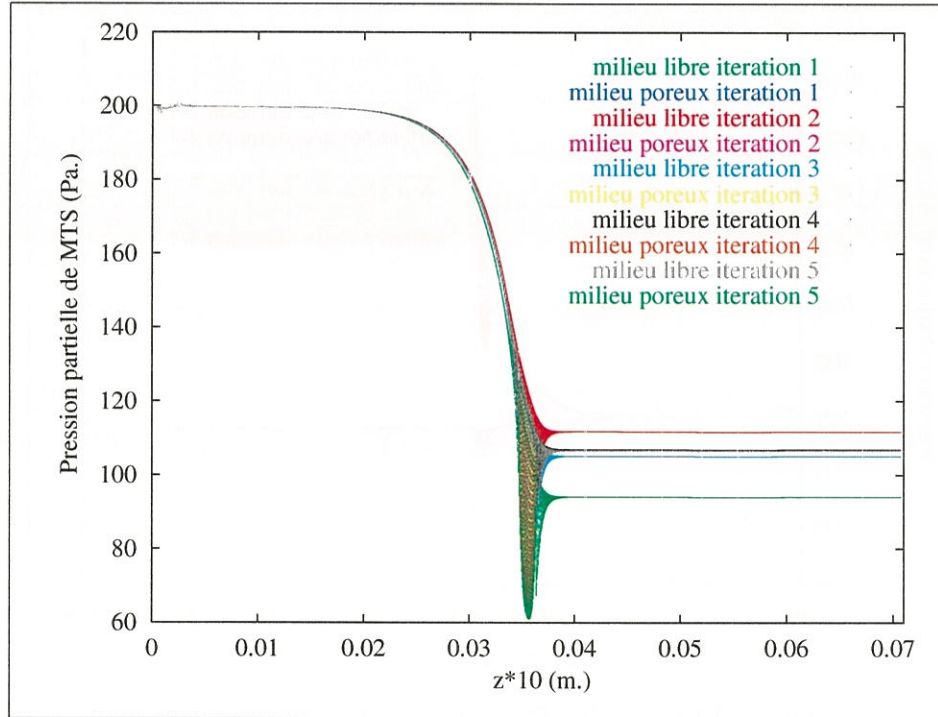


Fig. 3.10 – Convergence du champ de pression partielle au cours d'un calcul découplé

La convergence reste malgré tout délicate. Pour l'améliorer, il est souhaitable que le point de départ du calcul ne soit pas trop éloigné de la solution finale. On peut prendre comme estimation grossière pour les flux à l'interface l'expression analytique obtenue pour les modèles monodimensionnels :

$$J_i^D = -\frac{\epsilon D_{por} \Phi \tanh(\Phi)}{L} \frac{P_i}{RT} \quad (3.39)$$

où Φ est le module de Thiele :

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k\sigma_v}{\epsilon D_{por}}} \quad (3.40)$$

On considère que la diffusion et la convection dans le milieu libre créent une couche limite de diffusion d'épaisseur δ autour de la préforme. On peut alors écrire une relation entre la concentration à l'interface C_i , concentration dans le milieu libre C_b , et le flux à l'interface J^{int} :

$$-D_l \frac{C_b - C_I}{\delta} = J^{int} \quad (3.41)$$

où D_l est le coefficient de diffusion effectif en milieu libre.

Dans le milieu poreux d'épaisseur $2L$, les équations 3.39 et 3.40 donnent une autre expression pour le flux en fonction de C_I si l'on suppose que le flux de Darcy est négligeable. Echanger les conditions aux limites de Neuman (flux fixés) et de Dirichlet (concentrations fixées) est alors équivalent à un schéma itératif dynamique :

$$f : C_I^n \longrightarrow C_I^{n+1} = C_b - \frac{\delta}{L} \frac{\epsilon D_{por}}{D_l} \Phi \tanh(\Phi) \cdot C_I^n \quad (3.42)$$

D'après la théorie élémentaire des suites itérées, ce schéma converge si et seulement si $p = \left| \frac{\partial C_I^{n+1}}{\partial C_I^n} \right| < 1$. Physiquement, ceci est réalisé lorsque :

- Le module de Thiele est faible : cinétique lente comparée à la diffusion (généralement à basse température)
- Le rapport convection sur diffusion (nombre de Peclet massique) est élevé en milieu libre
- Le nombre de Knudsen $Kn = \frac{D_l}{D_{por}}$ est élevé, ce qui correspond à une faible pression, une température élevée ou un diamètre de pore réduit.

En l'occurrence, ces cas correspondent à des conditions de CVI très peu satisfaisantes. Une valeur limite optimale pour α serait $\frac{p-1}{p+1}$.

3.4.5 Implémentation sous Flux-Expert®

Les équations de conservation ayant été écrites sous leur forme faible, celles-ci ont été codées dans Flux-Expert®. Il s'agit de déclarer toutes les inconnues du problème, ainsi que toutes les propriétés nécessaires à sa résolution. Toutes les relations sur ces propriétés sont codées dans des sous-routines en FORTRAN. Il faut également décrire au logiciel chacun des termes d'intégration intervenant dans la formulation faible, ainsi que que la structure de la matrice à assembler pour la résolution.

3.5 Un code monodimensionnel, différences finies pour les problèmes chimiques

3.5.1 Hypothèses

Pour étudier la pyrolyse d'un mélange gazeux dans les conditions du four du LCTS dans lequel de nombreuses expériences ont été menées [37, 71, 99], un code numérique a été spécifiquement développé. Etant donné que le but de ce code est d'étudier les mécanismes homogènes, nous avons choisi de décrire le réacteur par une géométrie simple. En outre, du fait de son faible diamètre (3.6 cm), on peut raisonnablement estimer qu'il n'y a pas d'effets radiaux, c'est-à-dire que la composition gazeuse est homogène à une cote donnée. Le réacteur sera alors considéré comme étant monodimensionnel. Il ne sera cependant pas traité comme un réacteur piston puisqu'il y a possibilité de transfert de matière par diffusion. Les équations à résoudre sont les équations de conservation des espèces. On recherche leur solution à l'état stationnaire : cependant, du fait de la raideur des équations, celles-ci ont été traitées en gardant le terme instationnaire. Comme hypothèse simplificatrice, on a considéré que le champ de température était fixé : on a négligé d'une part l'effet des réactions chimiques sur l'énergie du système, et d'autre part, l'effet du champ de vitesse sur celui de la température. La température est donc imposée le long du four et correspond aux mesures expérimentales. Les coefficients de multidiffusion sont calculés selon la méthode présentée au chapitre précédent ; comme le domaine de calcul ne présente pas de point stagnant, il n'y a pas de difficulté numérique liée à la diffusion.

3.5.2 Méthode numérique

Nous avons choisi de discrétiser les équations de conservation par une méthode de différences finies. Comme notre problème est monodimensionnel, celle-ci est globalement équivalente à une méthode de volumes finis ¹. Les techniques de résolution en volumes finis [19, 25] s'appliquent donc.

En particulier, pour le terme de transport diffusif, un schéma centré a été utilisé, alors que pour le terme convectif, un schéma décentré "upwind" a été pris.

Ce système est résolu par l'algorithme de Newton-Raphson (*cf.* annexe C), ce qui nécessite de calculer la jacobienne de F . Les contributions de la convection et des termes de production chimique à la jacobienne sont calculés analytiquement, alors que celle de la multidiffusion, plus complexe car dépendant de la composition, est estimée numériquement. Une fois le système linéarisé, on obtient un système tridiagonal par blocs.

L'algorithme de calcul est résumé à la figure 3.11.

¹L'intégration conduit seulement à la présence d'une constante multiplicative que l'on peut simplifier

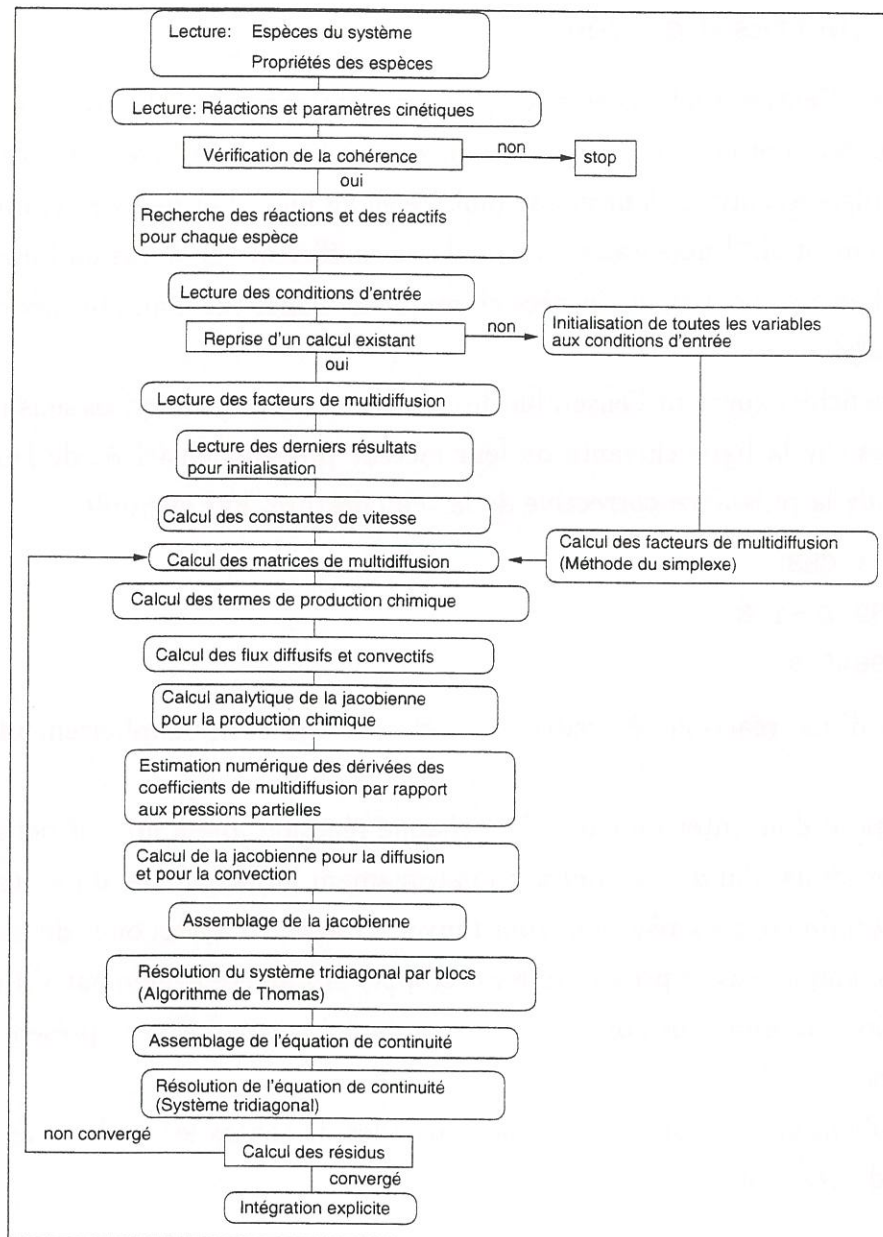


Fig. 3.11 – Algorithme pour le code de calcul monodimensionnel

Une fois discrétisé, on obtient un système de la forme $F(P_i) = 0$, de dimension égale au nombre d'espèces considérées, qu'il faut résoudre en chacun des points du réacteur considérés. La taille de chaque bloc est conditionnée par le nombre d'espèces qui peuvent se déplacer. Le nombre de bloc dépend du nombre de points de calculs considérés dans le réacteur.

Pour résoudre ce système tridiagonal par blocs, l'algorithme de Thomas a été employé (cf. annexe D).

3.5.3 Paramètres d'entrée

Deux fichiers d'entrée sont nécessaires pour le fonctionnement du code monodimensionnel. Le premier contient une base de donnée avec le nom de l'ensemble des espèces chimiques considérées, suivi de leur masse molaire en kg.mol^{-1} et de leur volume molaire de diffusion en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ nécessaire au calcul des coefficients de diffusion binaire par la méthode de Fuller [85]. Le nom de l'espèce chimique est constitué d'au plus dix caractères exclusivement alphanumériques.

Le deuxième fichier contient l'ensemble des réactions chimiques écrites sous une forme explicite, suivies sur la ligne suivante de leur facteur préexponentiel A, de leur énergie d'activation et de la puissance corrective de la température. Par exemple :

```
C3H8 - C2H5 + CH3
7.9e22 3.7082e5 -1.8
7.8e12 2.7196e5 0
```

Dans le cas d'une réaction réversible, celle-ci doit être écrite explicitement dans les deux sens.

Le code dispose d'un interpréteur qui lit chaque réaction une à une, et détermine les réactifs et les produits afin de calculer automatiquement la jacobienne du système.

Le code détermine si deux réactions sont l'inverse l'une de l'autre, ou si deux réactions sont identiques, auquel cas le programme est stoppé. Il s'arrête également s'il rencontre dans une réaction chimique un nom ne correspondant à aucune espèce présente dans la base de données.

En fin de calcul, on obtient les pressions partielles de toutes les espèces, ainsi que la vitesse le long du réacteur.

3.6 Conclusion

Si l'approche de modélisation que nous avons employée peut sembler tout à fait classique par rapport aux travaux numériques sur la modélisation de la CVD [12, 14, 19, 26, 100], les difficultés que nous avons rencontrées sont tout à fait spécifiques au procédé d'infiltration chimique en phase vapeur et notamment à l'interaction du milieu poreux avec le fluide qui l'entoure. A notre connaissance, aucun travail traitant de la CVI n'a essayé de traiter ce problème rigoureusement. En effet la quasi-totalité des travaux de modélisation de la CVI sont focalisés sur la description des phénomènes physico-chimiques à l'intérieur du milieu poreux, que ce soit pour la CVI isobare-isotherme [36, 37, 42, 51, 52, 53, 54, 57, 101, 102] ou pour la CVI forcée [69, 103, 104, 105, 106]. L'étude numérique avec découplage spatial a permis de mettre en évidence la complexité

des échanges dont l'interface est le siège.

Pyrolyse du propane dans un réacteur de CVD-CVI

4.1 Introduction

L'étude du dépôt de carbone pour l'élaboration de matériaux composites carbone-carbone a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [67, 71, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115]. Un certain nombre de ces travaux se sont intéressés à la composition de la phase gazeuse lors de la pyrolyse des hydrocarbures précurseurs [116, 117, 118, 119, 120, 121], mais la plupart se focalisent sur la caractérisation microstructurale du carbone déposé et sur ses conditions d'obtention. Néanmoins, peu de travaux de modélisation lui ont été consacrés [67, 116, 117, 118, 119, 122]. Cela tient d'une part à la complexité des phénomènes hydrodynamiques, phénomènes qui ont été décrits en détail dans le chapitre II, et d'autre part à la complexité chimique de la pyrolyse des hydrocarbures et plus encore à la difficile description du dépôt carboné. De fait, les microstructures du matériau pyrocarbone sont encore relativement mal connues et restent un large champ ouvert aux recherches. Le lien entre propriétés microstructurales et conditions opératoires pour l'élaboration du matériau relève souvent de connaissances heuristiques. De nombreux auteurs (*cf.* [71]) soutiennent que la microstructure du dépôt de pyrocarbone pourrait être liée à la nature même des espèces formées dans la phase homogène. Les effets de maturation, c'est à dire notamment de temps de résidence, joueraient alors un rôle capital. Néanmoins, il existe une grande part d'ombre sur de nombreux points : comment relier la composition de la phase gazeuse réactive locale à la microstructure ? Comment expliquer les transitions microstructurales ? Comment s'opère le dépôt lui-même ? S'agit-il de physisorption ou de chimisorption ?

Nous ne prétendons pas donner une réponse définitive à ces questions. Cependant une compréhension du mécanisme de dépôt du pyrocarbone ne sera pas possible sans

une connaissance préalable de la chimie homogène de la pyrolyse des précurseurs gazeux. C'est ce qui est abordé dans cette partie. Dans un premier temps, une étude bibliographique a été conduite. Celle-ci présente d'abord un rappel sur quelques-unes des structures du carbone déposé. Dans une seconde partie de l'étude bibliographique, quelques-unes des voies envisagées pour la formation d'espèces aromatiques et polyaromatiques seront présentées. Puis, une étude numérique sera construite sur la base de données cinétiques tirées de la littérature. Le mécanisme réactionnel de référence obtenu (modèle A) sera étudié et comparé aux résultats obtenus expérimentalement. Dans un deuxième temps, diverses techniques de réduction de mécanisme ont été mises en œuvre : pour limiter la taille du système afin d'obtenir des temps de calcul raisonnables, et pour identifier les voies principales de formation des espèces chimiques susceptibles d'intervenir dans le dépôt de pyrocarbone. Un modèle relativement réduit (modèle B) a ainsi été obtenu. Dans un troisième temps, ce modèle réduit (modèle B) a été complété, afin d'obtenir une meilleure corrélation entre théorie et expérience (modèle C). En dernière partie, à partir des résultats obtenus en phase homogène, un possible mécanisme de dépôt sera discuté.

L'ensemble de cette stratégie a été résumée dans le tableau 4.1.

Procédure	Mécanisme	Validation	Analyse	Portée du modèle
Bibliographie	A 61 espèces 746 réactions	Comparaison qualitative avec IRTF	Etude des tendances	Pertinent pour les espèces légères
Taux de consommation	B1 40 espèces 390 réactions	Erreurs % modèle A	Taux de réactions	cohérent avec le modèle A
Analyse en composantes principales	B2 40 espèces 136 réactions	Erreurs % modèle A	Identification de séquences réactionnelles	cohérent avec le modèle A
Bibliographie	C 53 espèces 205 réactions	Comparaison qualitative avec IRTF	Analyse des flux réactionnels	Pertinent pour les espèces lourdes
Langmuir	D 53 espèces 209 réactions	Comparaison avec étude cinétique		Tentative de corrélation

Tab. 4.1 – Stratégie pour l'étude de la pyrolyse du propane.

4.2 Synthèse bibliographique

4.2.1 Les microstructures du pyrocarbone

Outre les structures organisées de carbone que sont le diamant et le graphite, il existe des variétés de carbone moins bien organisées et dérivant du graphite connues sous le nom de pyrocarbone.

Un pyrocarbone est constitué de couches de graphène agencées de façon plus ou moins régulière. L'écart entre l'empilement des plans de graphène et un empilement graphitique parfait est appelé caractère turbostratique. La taille des couches de graphène, la régularité de leur empilement, le degré d'anisotropie, la présence de défauts, la densité sont autant de paramètres pour caractériser le type microstructural d'un pyrocarbone. Bokros, en étudiant le dépôt de carbone dans des lits fluidisés [107], distingue trois types microstructuraux pour le pyrocarbone :

1. Granulaire
2. Isotrope
3. Laminaire

La transition entre ces trois types est obtenue en modifiant les conditions expérimentales, c'est à dire la concentration en méthane (gaz précurseur) et en particulier la température.

Le pyrocarbone granulaire est une variété obtenue à haute température, présentant une densité élevée et des domaines de cohérence relativement larges. Aux températures intermédiaires, il se forme du pyrocarbone dit isotrope, avec une faible anisotropie. Pour les températures plus faibles ($T < 1200$ K), on obtient du pyrocarbone laminaire, anisotrope, avec une densité plus élevée que le pyrocarbone isotrope et des cristallites de petite taille.

Lieberman et Pierson [123] ont également étudié la microstructure du pyrocarbone en fonction des conditions de dépôt. Ils distinguent en particulier deux variétés pour le pyrocarbone baptisées laminaire lisse et laminaire rugueux.

Les structures laminaire rugueuse (LR), laminaire lisse (LL) et isotrope (I) se distinguent par microscopie optique en lumière polarisée. Celle-ci révèle en particulier une anisotropie plus importante pour le laminaire rugueux que pour le laminaire lisse, alors que l'isotrope n'a pas d'activité optique.

Loll [110] a établi un diagramme d'existence de ces diverses structures, et a confirmé les résultats de Lieberman et Pierson, notamment la séquence de transition LL-LR-I pour des températures et des concentrations croissantes. Loll *et al.* [124] soulignent l'intérêt de l'utilisation des acronymes LL, LR, I, car sous un même nom correspondant à des

propriétés optiques, ces microstructures présentent des caractéristiques similaires que ce soit sur le plan mécanique, thermique, électrique ou magnétique.

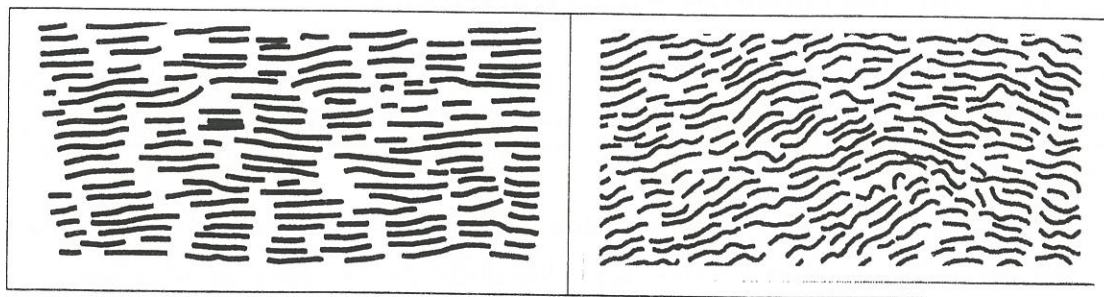


Fig. 4.1 – Représentations schématiques des structures LR (à gauche) et LL (à droite)

La figure 4.1 montre une vue schématique des structures laminaires rugueuse et lisse. Pour les applications structurales, le laminaire rugueux est souvent préféré au laminaire lisse. Le laminaire rugueux a une densité plus importante que le laminaire lisse et l'isotrope. Par traitement à haute température, le laminaire rugueux a une bonne aptitude à la graphitisation, alors que le laminaire lisse n'est que partiellement graphitable, et que l'isotrope n'est pas du tout graphitable.

4.2.2 Modes de croissance du pyrocarbone

Pour expliquer les transitions structurales en fonction des conditions de dépôt, divers modèles qualitatifs ont été proposés.

L'un des modèles les plus évoqués est celui des "gouttelettes". Ce modèle est associé au nom de Grisdale [125] et trouve ses racines en partie dans l'observation de brouillard au sein des fours de pyrolyse. Grisdale considère que des "gouttelettes" nucléent en phase homogène, lesquelles peuvent se déposer sur un substrat. Les variations d'anisotropie s'expliqueraient alors par les différences de viscosité de ces "gouttelettes" qui permettraient plus ou moins aux plans aromatiques de s'aligner lors du dépôt à la surface.

Ce modèle peut être opposé à celui de Tesner [112]. Celui-ci envisage un dépôt direct des molécules à la surface, dans des conditions telles que les réactions en phase homogène sont négligeables, pour différentes espèces. Il a pu déterminer les énergies d'activation apparentes pour le dépôt de divers types d'espèces :

- Espèces saturées : méthane (272 kJ.mol^{-1}), éthane (268 kJ.mol^{-1}), propane (264 kJ.mol^{-1})
- Espèces insaturées : éthylène (155 kJ.mol^{-1}), propène (151 kJ.mol^{-1}), butadiène (142 kJ.mol^{-1}), acétylène (138 kJ.mol^{-1})
- Espèces aromatiques : benzène (230 kJ.mol^{-1}), naphthalène (222 kJ.mol^{-1}), anthracène (218 kJ.mol^{-1})

Entre ces deux propositions, il existe un grand nombre d'approches intermédiaires. De nombreux auteurs proposent l'existence de deux modes de croissance différents conduisant au laminaire lisse et au laminaire rugueux.

Ainsi Bokros [107, 108] a repris le modèle de Grisdale et l'a modifié en proposant que les complexes plans, plutôt que de nucléer en phase homogène sous forme de "gouttelettes", pouvaient se déposer directement à la surface, ce qui rejoint la théorie avancée par Tesner. Un tel mode de croissance du pyrocarbone serait alors favorisé par des surfaces de dépôt importantes. Ceci empêcherait la sursaturation nécessaire à la formation des "gouttelettes" et expliquerait l'absence de brouillard dans la proximité des surfaces de dépôt qui a pu être observée expérimentalement. Au contraire, lorsque les surfaces sont relativement faibles, des températures ou des pressions partielles importantes favorisent les réactions et la nucléation en phase homogène. Lorsque la nucléation homogène est trop favorisée (fortes pressions partielles et température, faible surface de dépôt), il peut se former des "gouttelettes" dont l'incorporation dans le dépôt conduit à une baisse de la densité et de l'anisotropie. La figure 4.2, tirée des travaux de Bokros, montre comment la composition de la phase gazeuse pourrait commander la microstructure du dépôt.

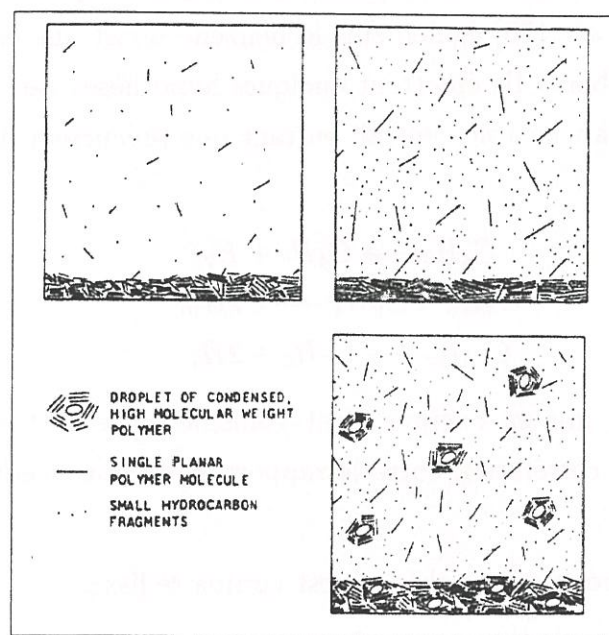


Fig. 4.2 – Modèle schématique pour le dépôt de pyrocarbone d'après Bokros [107]

Kaae [126] a également proposé un modèle similaire, mais en s'affranchissant de la notion de "gouttelettes".

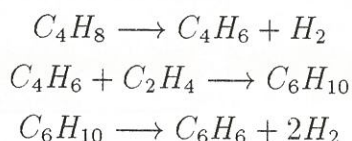
Le modèle élaboré par Bokros et ceux qui en dérivent ont été repris en détail par Diefendorf [109]. Ce dernier arrive à la conclusion que pour les très faibles pressions partielles de précurseurs, il se forme des plans de graphite bien organisés par croissance latérale. Lorsque les pressions partielles augmentent, les réactions en phase homogène deviennent prépondérantes, ce qui permet la nucléation de germes à la surface. D'après

Diefendorf, c'est cette germination incohérente qui confère son caractère turbostratique au pyrocarbone. Tout comme dans le modèle de Bokros ou de Kaae, des pressions partielles plus élevées conduisent à des matériaux dont le dépôt fait diminuer la densité. Diefendorf insiste sur la nécessité de générer des germes de croissance à la surface et suggère que des molécules polyaromatiques comme l'anthracène ou le naphthalène adsorbées à la surface pourraient jouer ce rôle.

Certains auteurs, en se limitant à l'aspect cinétique du dépôt, privilégient une espèce plutôt qu'une autre. Ainsi Murphy et Carroll [122], tout comme Frenklach [127] mettent en avant l'acétylène dans le dépôt de carbone. Les modèles faisant intervenir de telles molécules sont généralement des modèles de croissance latérale de plans de graphène plutôt que de croissance colonnaire.

Intuitivement le benzène occupe une place particulière, car on peut considérer que c'est l'unité structurale de base la plus petite possible pour la formation d'un plan de graphène. Hüttinger *et al.* [116, 117, 118], après avoir envisagé le dépôt CVD de carbone à partir de plusieurs espèces (méthane, acétylène, éthylène, 1,3-butadiène, propylène, benzène) concluent que le benzène est le précurseur majeur de pyrocarbone.

Pour Fau-Canillac *et al.* [120] également, le benzène serait une espèce préférentielle pour le dépôt de pyrocarbone. Ils émettent quelques hypothèses sur la pyrolyse du propane. Le butadiène jouerait un rôle central, en tant que précurseur du benzène selon la voie :



Lieberman avait déjà mis en exergue l'antagonisme entre acétylène et benzène en mettant en évidence une corrélation entre le rapport R de la concentration de benzène sur celle de l'acétylène :

1. Pour $R < 5$, la microstructure obtenue est laminaire lisse.
2. Pour $5 < R < 20$, la microstructure obtenue est laminaire rugueuse.
3. Pour $R > 20$, la microstructure obtenue est isotrope.

Palmer et Cullis soulignaient en 1965 que la plupart des modèles évoqués pour le dépôt de pyrocarbone restaient essentiellement qualitatifs [114].

Pour le dépôt de pyrocarbone en CVI, les modèles se limitent souvent à une seule réaction globale hétérogène, dont les paramètres cinétiques ont été déterminés à partir des vitesses de dépôt mesurées expérimentalement [67].

Dans le cas de procédés CVD de carbure de silicium [128] ou de dépôts épitaxiaux de diamant [129] les modèles chimiques sont généralement plus élaborés et font intervenir des

étapes élémentaires. Pour ce type de procédé, la maturation des gaz en phase homogène reste limitée, il est relativement aisé de limiter la description des mécanismes réactionnels à de petites molécules hydrocarbonées comportant au maximum deux atomes de carbone. En outre, dans le cas de substrats cristallins, l'état de surface peut être relativement bien décrit. L'écriture d'un schéma réactionnel hétérogène peut s'appuyer sur des modèles de croissance de type Langmuir-Hinshelwood, et sur la connaissance que l'on peut avoir des sites réactionnels de surface.

Cependant, le dépôt chimique en phase vapeur de pyrocarbone est d'une autre nature. Tout d'abord, les taux de conversion sont élevés et la maturation de la phase gazeuse relativement importante.

Chen et Back [130] ont étudié la pyrolyse du méthane à des températures et des pressions relativement modérées (1118 K, 307 torr). Les principales espèces observées sont l'éthylène, le benzène, l'acétylène, le propylène, le toluène et le styrène. L'espèce détectée la plus large est le fluoranthène. Les auteurs soutiennent la thèse des "gouttelettes". Ils mettent en évidence une relation exponentielle entre le nombre d'atomes de carbone et le temps nécessaire à la formation d'une certaine quantité de la molécule. Ceci pourrait justifier une proportionnalité de la vitesse de croissance avec le nombre d'atomes de carbone et donc la possibilité de formation de polyaromatiques par addition bimoléculaire du type :



Lucas et Marchand [111] ont analysé les espèces polyaromatiques lors de la pyrolyse du méthane et ont essentiellement détecté du naphtalène, de l'acénaphthylène, du phénanthrène, de l'anthracène, du fluoranthène, du pyrène. Ils attribuent la croissance de pyrocarbone à ces espèces.

Féron [71] a également étudié la pyrolyse du propane dans un réacteur CVD. Il met en avant deux mécanismes de dépôt parallèles conduisant aux structures LL et LR. Les effets de maturation et donc la composition de la phase homogène conditionneraient le mode de dépôt, comme le montre la figure 4.3. Dans ces études récentes, la notion de "gouttelettes" a disparu, et l'on évoque plutôt des molécules polyaromatiques suffisamment larges (de la section d'une unité structurale de base) pour expliquer le dépôt de laminaire rugueux.

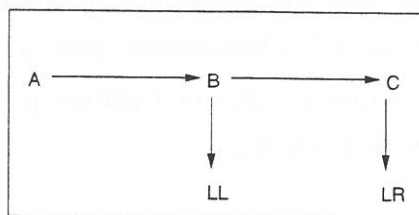


Fig. 4.3 – Modèle schématique pour le dépôt de pyrocarbone

Il se dégage de cette étude bibliographique sur le dépôt de carbone que plusieurs

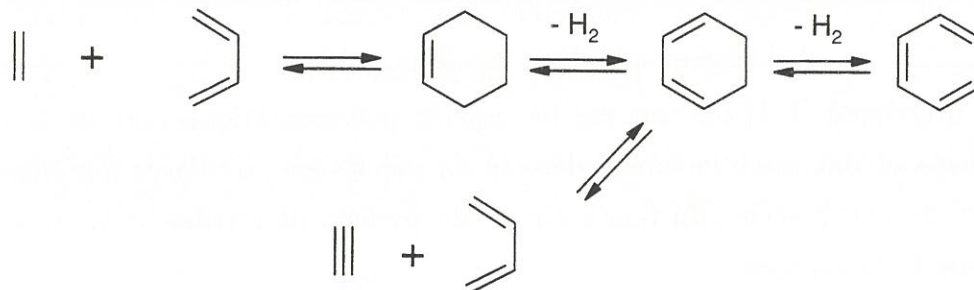
espèces semblent être privilégiées dans la croissance du pyrocarbone : ce sont l'acétylène, le benzène et les hydrocarbures polyaromatiques. Aussi la deuxième partie de cette étude bibliographique sera t'elle consacrée aux principaux mécanismes de formation du benzène et des hydrocarbures polyaromatiques.

4.2.3 Formation du benzène

De nombreuses voies ont été proposées pour expliquer la formation du benzène et des hydrocarbures polyaromatiques.

Ces mécanismes font souvent intervenir l'acétylène. De ce fait, et du fait de sa quantité relativement importante obtenue lors de la pyrolyse du propane, l'acétylène constitue vraisemblablement une espèce-clef pour le dépôt de pyrocarbone par CVI. De même de nombreux auteurs soulignent l'importance de l'acétylène et des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans la formation des suies en combustion [131, 132]

Dès 1866, Berthelot [133] proposait une polymérisation de C_2H_2 conduisant à C_6H_6 . Les premiers modèles suggérés étaient des mécanismes moléculaires, comme par exemple des additions de Diels-Alder : formation de cyclohexène par réaction de l'éthylène avec le 1,3-butadiène [134, 135] ou de cyclohexadiène par réaction de l'acétylène avec le 1,3-butadiène [136] suivie par une déshydrogénation.



Badger [137] a sur le même principe suggéré que le 1,3-butadiène pouvait se dimériser en styrène :



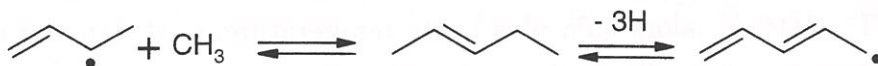
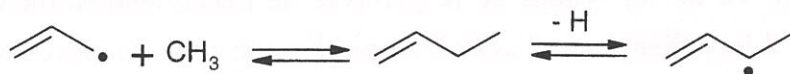
Plus récemment, plusieurs voies radicalaires ont été proposées. L'addition d'un radical sur une liaison π peut conduire au 1,3,5-hexatriène, puis au benzène par cyclisation moléculaire et déshydrogénation. Ainsi, Kinney et Crowley [138] ont envisagé l'addition de 1- C_4H_5 (1,3-butadien-1-yl) sur de l'éthylène :



ainsi que l'addition de C_2H_3 sur le 1,3-butadiène, voie reprise par Weisman et Benson [139, 140] :



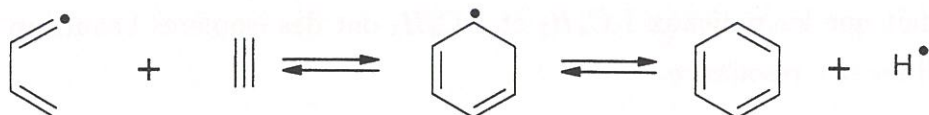
Le 1,3,5-hexatriène peut également être formé suivant une voie dite " CH_3 ", consistant en une succession d'addition de radicaux méthyl sur des radicaux allyl [141] :



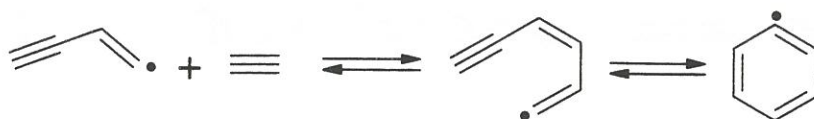
De façon similaire à l'addition du radical vinyl sur le 1,3-butadiène, l'addition de vinyl sur le vinylacétylène donnant du cyclohexadiényl a été considéré par Colket [142] :



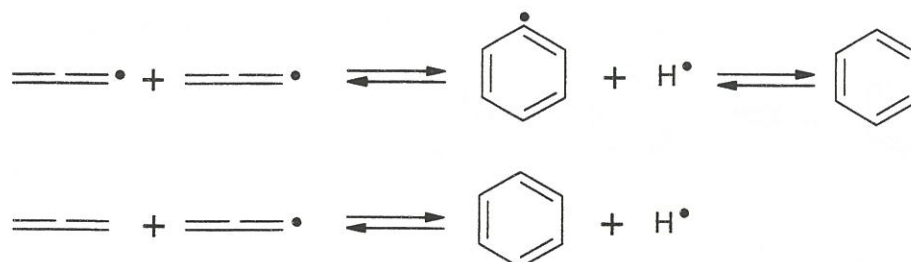
Les voies les plus évoquées pour expliquer la formation du benzène sont les voies radicalaires dites C4 et C3, faisant intervenir des radicaux respectivement en C4 et C3. Ainsi en étudiant des flammes de butadiène à basse pression, Cole [143] a proposé le 1,3-butadiényl comme précurseur du benzène :



Une réaction homologue avec le 1-butèn-3-ynyl conduisant au phényl a été proposée par Stehling *et al.* [144] et testée avec un apparent succès par Frenklach *et al.* [127] pour la pyrolyse de l'acétylène à haute température ($T < 1700$ K.) et haute pression ($T > 500$ kPa.) :



La voie radicalaire en C3 a été suggérée par les travaux de Kern *et al.* [145] sur la pyrolyse de l'allène et du butadiène, et fait intervenir le radical propargyl, soit par recombinaison, soit par addition sur l'allène :



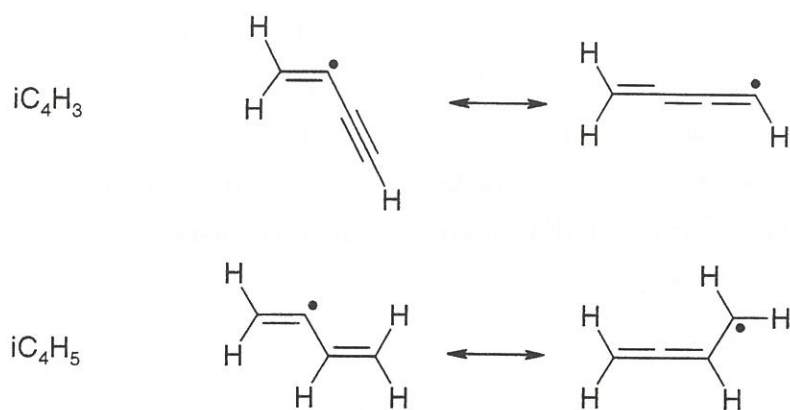
Ces deux voies ont été abondamment discutées, chacun des auteurs clamant que la voie qu'il propose est la plus vraisemblable.

D'après Colket [142], au vu de ses études de la pyrolyse de l'acétylène et du vinylacétylène, l'addition de 1,3-butadiényl sur l'acétylène prédomine pour la pyrolyse de l'acétylène à $T < 1500$ K, celle du vinyl sur le vinylacétylène prédomine pour la pyrolyse du vinylacétylène à $T < 1600$ K, alors qu'à plus haute température, c'est dans les deux cas l'addition de 1-butèn-3-ynyl sur l'acétylène qui prédomine.

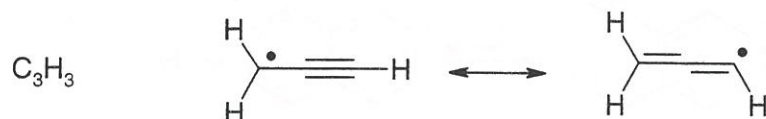
Westmoreland *et al.* [146] soutiennent la thèse de la voie en C4, et considèrent que la cyclisation et le déplacement des atomes H des produits de la recombinaison du propargyl comme de sérieux obstacles à la formation du benzène.

La comparaison des structures de flammes de méthane, d'éthane et de propane par Senkan et Castaldi [147], en particulier la quantité relativement faible de benzène dans la flamme d'éthane par rapport aux deux autres flammes incite ces auteurs à mettre en avant le rôle important que pourraient jouer les espèces comportant un nombre impair d'atome de carbone, en particulier les radicaux méthyl et propargyl. Une certaine similarité entre les profils de l'allène et du benzène dans les différentes flammes semble également abonder dans ce sens.

De leur côté, Miller et Melius [148] privilégient également la voie radicalaire en C3. Ils soulignent le fait que les radicaux $1-C_4H_5$ et $1-C_4H_3$ ont des isomères beaucoup plus stables, car stabilisés par résonance :



Ces radicaux semblent peu propres à une cyclisation, car la présence de deux atomes d'hydrogènes sur le même carbone en bout de chaîne oblige à un déplacement d'hydrogène pour former le benzène. Si l'on considère que seuls les radicaux nC_4H_3 et nC_4H_5 peuvent donner lieu à une cyclisation, leur faible abondance ne favorise pas cette voie réactionnelle comme étant un mode privilégié de formation du benzène. Au contraire, si les radicaux iC_4H_3 et iC_4H_5 peuvent également donner lieu à une cyclisation, celle-ci elle est alors tout aussi probable pour le propargyl, pouvant être présent en quantité importante, car lui aussi est stabilisé par résonance :



En outre, la recombinaison des ces radicaux est *a priori* beaucoup plus rapide que l'addition d'un radical 1- C_4H_3 ou 1- C_4H_5 sur C_2H_2 , donnant lieu à une vitesse de formation beaucoup plus importante.

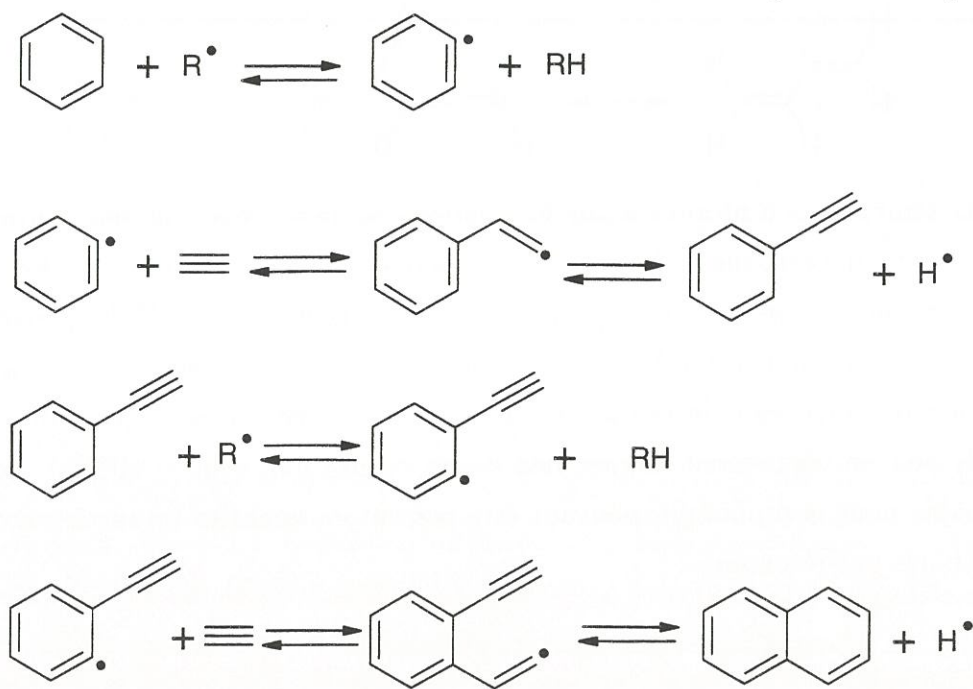
Conclusion

Il existe un grand nombre de possibilités pour expliquer la formation du benzène. Néanmoins, ces dernières années, ce sont les voies passant par des radicaux stabilisés par résonance qui sont le plus évoquées. Ces voies peuvent faire intervenir la dimérisation de radicaux propargyl C_3H_3 (voie C3) ainsi que l'addition sur des radicaux C_4H_5 ou C_4H_3 (voie C4). Ces deux voies ont été abondamment discutées dans des travaux sur la formation d'espèces polyaromatiques lors de la combustion d'hydrocarbures. Ces deux voies entrent en concurrence, mais il est difficile de dire si l'une est plus efficace que l'autre, car leur importance relative est vraisemblablement fonction des conditions opératoires.

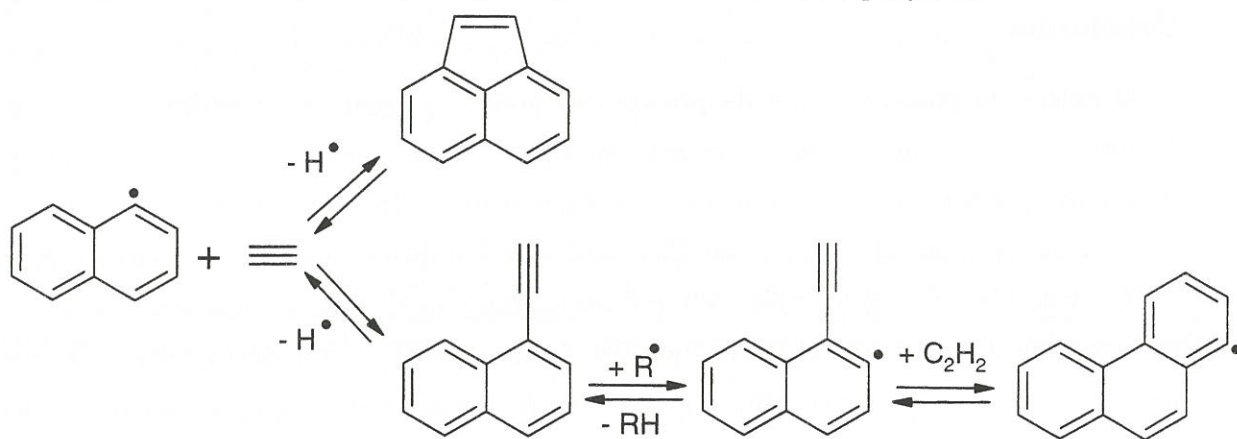
4.2.4 Formation des espèces polyaromatiques

Les travaux concernant la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont relativement moins nombreux que ceux sur la formation du benzène.

L'un des modèles réactionnels le plus évoqué est celui de Frenklach *et al.* [149]. Il s'agit d'un mécanisme de croissance séquentiel à partir d'un noyau aromatique. Le noyau aromatique est activé par arrachage d'un proton, lequel est suivi par l'addition d'une molécule d'acétylène. Un deuxième proton est arraché en ortho du groupement éthyne, ce qui permet la cyclisation et la formation d'un nouveau noyau aromatique :



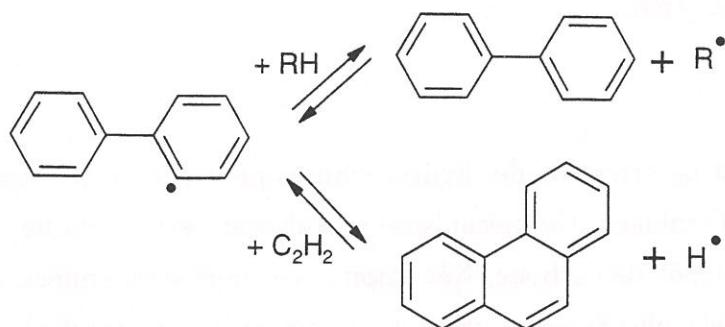
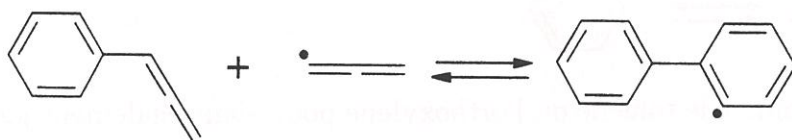
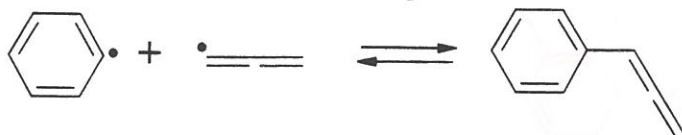
Ce mécanisme, appelé mécanisme HACA (pour Hydrogen Abstraction, Condensation of Acetylene), permet d'expliquer la formation d'espèces polyaromatiques plus lourdes comme l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène. Il permet également d'expliquer la formation d'espèces aromatiques à cycles pentagonaux comme l'acénaphthylène :



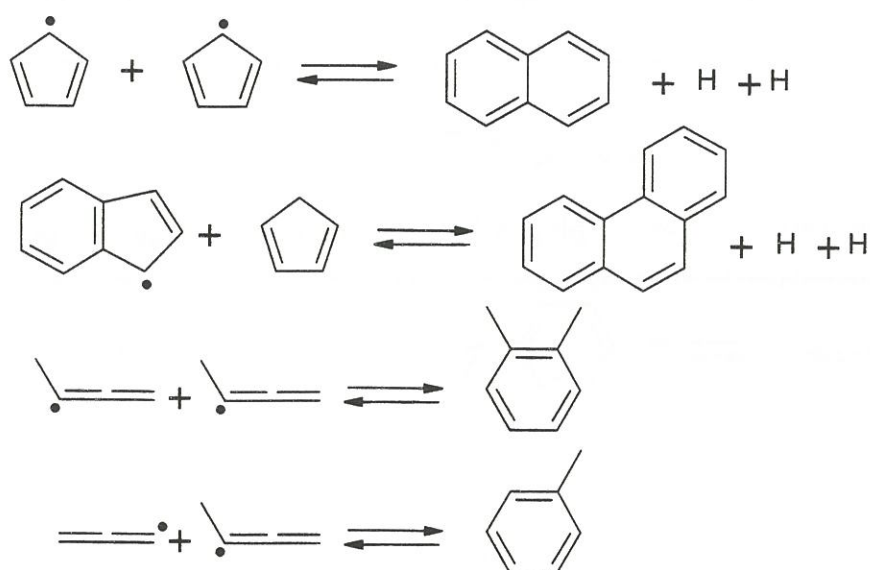
Colket et Seery [142] estiment cependant, que le mécanisme HACA n'est pas suffisamment rapide pour expliquer les vitesses de formation des espèces polyaromatiques observées expérimentalement. Ils suggèrent plutôt l'existence, tout comme pour le benzène, de voies réactionnelles faisant intervenir des radicaux libres stabilisés par résonance, en particulier le benzyl et le propargyl :



Outre le naphthalène, cette voie peut expliquer la formation d'autres espèces polyaromatiques comme le biphenyl et le phénanthrène :



D'Anna *et al.* [150], comme Marinov *et al.* [151] soutiennent également cette voie. Ces derniers suggèrent d'autres radicaux stabilisés par résonance comme le cyclopentadiényl, ou le méthylallényl. La recombinaison de radicaux cyclopentadiényl pourrait conduire au naphthalène [152], et de manière similaire à la recombinaison du propargyl, celle du méthylallényl avec lui-même ou avec le propargyl pourrait conduire respectivement à l'orthoxylène et au toluène.



Les espèces subsituées comme le toluène ou l'orthoxylène pourraient également jouer un rôle dans la formation d'espèces polycycliques telles que l'indène ou le naphthalène comme l'ont indiqué Emdee *et al.* [153].

Conclusion

L'une des voies majeures pour la formation des hydrocarbures polyaromatiques est le mécanisme HACA proposé par Frenklach. Ce mécanisme a également été appliqué à la formation des suies ainsi qu'au dépôt de carbone. Néanmoins, ces dernières années, des voies alternatives et éventuellement plus rapides, passant par des radicaux stabilisés par résonance, ont été évoquées pour la formation des premiers hydrocarbures polyaromatiques. Ces voies radicalaires pourraient jouer un rôle prédominant.

4.3 Modèle chimique

Essentiellement trois domaines de recherche conduisent à l'étude de la pyrolyse d'espèces hydrocarbonées et à la formation d'espèces carbonées de haut poids moléculaire :

1. Le craquage des hydrocarbures
2. La formation de suies lors de la combustion d'hydrocarbures
3. Le dépôt de carbone en CVD ou CVI

En ce qui concerne les études sur le dépôt de pyrocarbone par CVI ou CVD, et comme cela a déjà été dit, l'essentiel des travaux est focalisé sur les conditions d'obtention et sur les différents types de microstructure. Les modélisations y font intervenir des mécanismes chimiques relativement simples et finalement peu de données quantitatives sont directement exploitables. La composition de la phase gazeuse lors de la pyrolyse a

apparemment suscité moins d'intérêt. Par contre, les nombreux travaux effectués concernant les réactions des hydrocarbures, que ce soit sur leur craquage [154, 155, 156], ou sur leur combustion [141, 143, 147, 148, 149, 151, 157, 158], ont conduit à des mécanismes réactionnels dont on peut se servir pour étudier la pyrolyse dans un réacteur de CVD-CVI du carbone.

Les mécanismes réactionnels intervenant lors de leur pyrolyse sont relativement bien connus lorsque les taux de conversion restent limités, car le nombre de composés chimiques présents en phase gazeuse reste raisonnable. Pour des taux de conversion relativement importants, lorsque des espèces d'un poids moléculaire élevé sont déjà formées, la connaissance des mécanismes réactionnels est plus limitée.

La formation des hydrocarbures polyaromatiques lors de la combustion des hydrocarbures a été depuis quelques années l'objet d'études intensives, en particulier aux Etats-Unis, où un amendement règlemente les rejets industriels d'effluents gazeux toxiques, notamment d'hydrocarbures aromatiques polycycliques. Dans cette optique, la formation des hydrocarbures polyaromatiques ainsi que des suies a été étudiée dans des flammes de diverses natures.

Notre point de départ pour l'étude de la pyrolyse du propane a été les travaux de Dente et Ranzi [156, 159], et ceux d'Edelson et Allara [155]. Les données cinétiques recueillies ont été complétées par des valeurs plus récentes, tirées en particulier des bases de données établies par Tsang [160, 161, 162, 163, 164] et Baulch [165, 166] pour les mécanismes faisant intervenir des molécules avec moins de quatre atomes de carbone. Pour les espèces plus lourdes, ou conduisant à la formation d'espèces aromatiques, nous nous sommes basés sur les travaux de Marinov *et al.* [151], de Westmoreland [146], de Dean [167], d'Hidaka [168] et de Frenklach [149]. Côme *et al.* ont développé plusieurs outils pour la génération et le calcul de données cinétiques et thermochimiques (*EXGAS*, *KINGAS*, *THERGAS*) pour l'étude de la combustion [169, 170]. Ainsi, une partie des données cinétiques et thermodynamiques a été aimablement fournie par Fournet [171, 172].

En ce qui concerne les données thermodynamiques, nécessaires pour le calcul des constantes de vitesse inverse (*cf.* chapitre II), nous avons utilisé les tables JANAF [173] et les données de Barin *et al.* [174]. De nombreux travaux mentionnent des propriétés thermodynamiques comme par exemple ceux de Marinov *et al.* [151]. En l'absence de telles valeurs, les grandeurs thermodynamiques ont été estimées par la méthode de contribution de groupe de Benson [86, 87, 175].

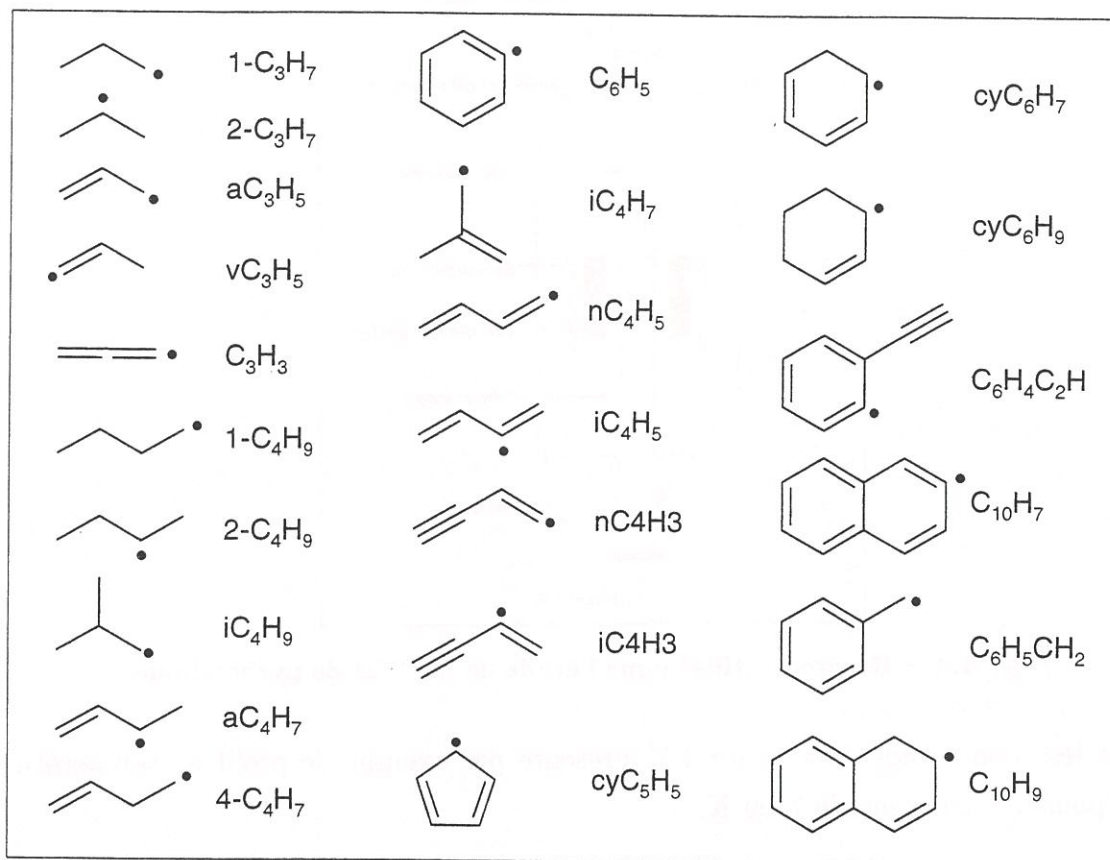
Le premier modèle de référence (modèle A) comporte 61 espèces, dont 30 sont des espèces moléculaires et 31 des espèces radicalaires. Le tableau 4.2 liste les espèces moléculaires comportant plus de deux atomes de carbones ainsi que leurs formules semi-développées.

	C_3H_8		C_4H_2		cyC_6H_{10}
	C_3H_6		C_6H_{10}		cyC_6H_8
	aC_3H_4		C_5H_8		C_6H_6
	pC_3H_4		C_4H_4		$C_6H_5CH_3$
	C_4H_{10}		cyC_5H_6		$C_{10}H_8$
	$1-C_4H_8$		cyC_5H_8		$C_6H_5C_2H$
	$2-C_4H_8$		$MecyC_5H_7$		$C_{10}H_{10}$
	iC_4H_8		$MecyC_5H_5$		
	$1,3-C_4H_6$				
	$1,2-C_4H_6$				

Tab. 4.2 – Espèces moléculaires comportant plus de deux atomes de carbone pour le mécanisme A

Le modèle A inclut également comme espèces le dihydrogène H_2 , le méthane CH_4 , l'éthane C_2H_6 , l'éthylène C_2H_4 et l'acétylène C_2H_2 . Pour le choix de ces espèces, notre point de départ a été le travail de Tomlin *et al.* sur le craquage du propane [156]. Ce travail de modélisation et de réduction de la pyrolyse du propane est basé sur le mécanisme cinétique développé par Dente et Ranzi [159]. Celui-ci consiste en une base de 48 espèces et de 422 réactions. C'est pour cette raison que notre modèle A tient compte d'espèces *a priori* peu importantes comme le méthylcyclopentène et le méthylcyclopentadiène. Elles ont cependant été laissées dans le mécanisme car les conditions de calcul de Tomlin *et al.* correspondent à des conditions de craquage (haute pression et très grand débit) tout à fait différentes de celles rencontrées en CVI du pyrocarbone. Par ailleurs, Dente et Ranzi soulignent l'importance que pourraient avoir des espèces à cycle pentagonal dans la formation des espèces aromatiques [159].

Le tableau 4.3 liste les espèces radicalaires de plus de deux carbones utilisées pour ce modèle. A ces espèces il faut rajouter le radical H , le méthyl CH_3 , l'éthyl C_2H_5 et le vinyl C_2H_3 . Nous avons également inclus dans notre modèle les radicaux CH , C_2H , et les états singulets sCH_2 et triplet tCH_2 , car ce sont des espèces souvent prises en compte



Tab. 4.3 – Espèces radicalaires comportant plus de deux atomes de carbone pour le mécanisme A

dans les calculs de combustion ou de dépôt CVD de diamant [129].

Nous avons également inclus dans ce mécanisme le naphthalène $C_{10}H_8$ ainsi que les espèces intermédiaires susceptibles d'intervenir dans sa formation : le phénylacétylène $C_6H_5C_2H$, l'éthynylphényl $C_6H_4C_2H$, le naphthyl $C_{10}H_7$ et le dihydronaphtalène $C_{10}H_{10}$.

Le modèle de départ A comprend donc 61 espèces (comportant au maximum deux cycles) et prend en compte 746 réactions.

4.4 Résultats du modèle de référence A

4.4.1 Conditions de calcul

Les calculs ont été réalisés dans des conditions aussi proches que possible des conditions expérimentales utilisées par Féron [71] et Lavenac [176]. La figure 4.4 représente une vue schématique du réacteur expérimental sur lequel nous nous sommes basés.

Le précurseur utilisé est du propane, injecté pur à 2000 Pa : Le profil de température a été déterminé expérimentalement sur l'ensemble de la zone chaude, et extrapolé à 300

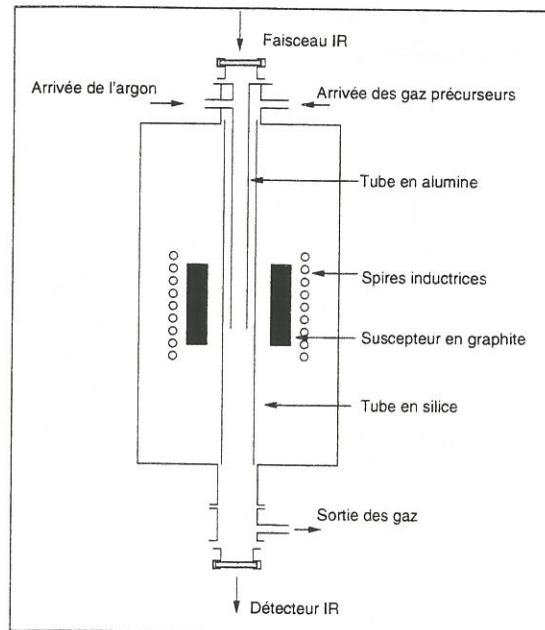


Fig. 4.4 – Réacteur utilisé pour l'étude de la CVD de pyrocarbone

K pour les zones froides. La figure 4.5¹ présente par exemple le profil de température utilisé pour une consigne de 1300 K.

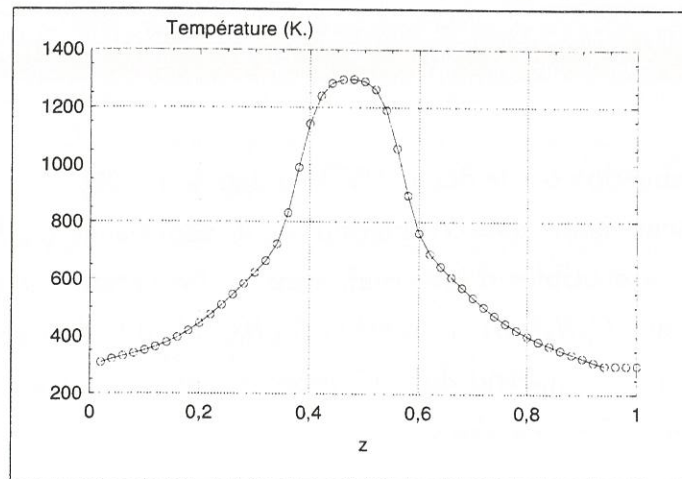


Fig. 4.5 – Profil de température utilisé pour une consigne de 1300 K

Outre la composition du gaz d'entrée, la pression et la température, les conditions d'élaboration du pyrocarbone sont caractérisées par le débit ou le temps de séjour. La relation suivante est utilisée :

$$t_s = \frac{V_r}{Q^\circ} \frac{T}{T^\circ} \frac{P^\circ}{P} \quad (4.1)$$

Q° est le débit dans les conditions standard ($T^\circ=298$ K, $P^\circ=100$ kPa). V_r est le volume de la zone réactionnelle; dans notre cas, celle-ci a été limitée à une longueur de

¹Dans l'ensemble des figures suivantes, z représente la position axiale adimensionnelle dans le réacteur.

10 cm.

4.4.2 Première analyse de la répartition des espèces

La figure 4.6 montre les profils de pressions partielles des espèces majoritaires dans l'enceinte du four. Le propane entre pur (à gauche) avec une pression de 2000 Pa. Trois zones distinctes apparaissent dans le four. Une zone amont où les pressions restent sensiblement les mêmes qu'en entrée. La zone chaude, au milieu du four où les gaz réagissent, et une zone aval où il ne se passe plus rien et les produits sont emportés par convection.

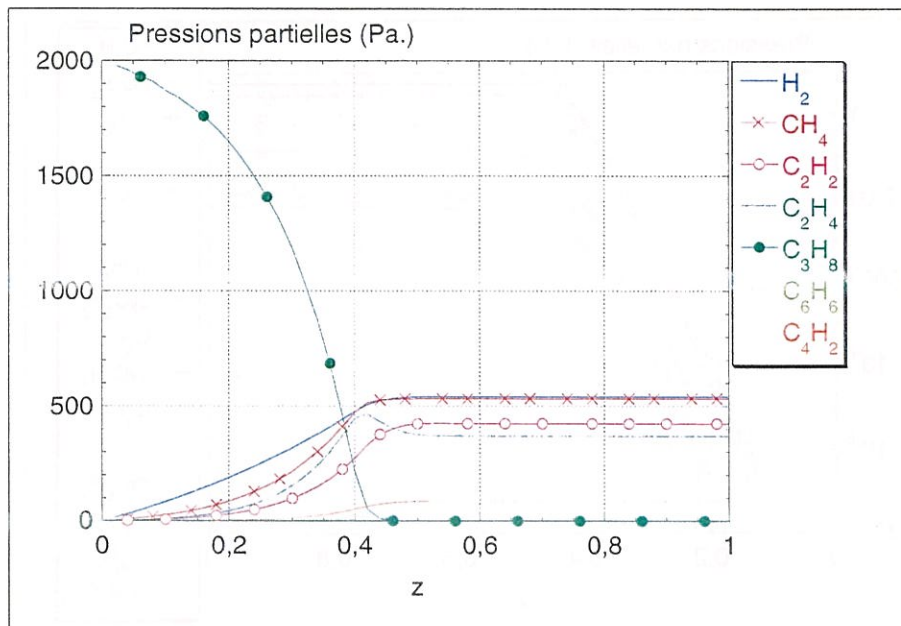


Fig. 4.6 – Pressions partielles des espèces majoritaires le long du four. $T=1300$ K, $P=1200$ Pa, $t_s=0,23$ s.

Le propane fortement réactif est totalement décomposé en sortie de four. Cette décomposition s'effectue sur une zone relativement étroite, car au premier tiers du réacteur, la concentration de propane n'est quasiment pas affectée, alors qu'au centre, elle est quasi-nulle. On observe donc un fort gradient pour la pression partielle de propane. Parallèlement, il se forme du dihydrogène, de l'éthylène et du méthane. Sur une courte zone (vers $z=0,35$) méthane et éthylène ont un profil confondu, puis la quantité d'éthylène continue à croître plus rapidement que celle du méthane. Il apparaît alors en zone chaude une légère quantité d'éthane, celui-ci atteignant rapidement un maximum relatif avant de se décomposer. Ceci laisse suggérer une décomposition d'une partie du méthane pour donner de l'éthane. L'éthylène présente également un maximum relatif tout en restant une des espèces majoritairement présentes dans le réacteur. Ce maximum relatif pourrait s'expliquer par la formation d'acétylène à partir de l'éthylène. L'acétylène avec une pression partielle de l'ordre de 200 Pa. en sortie de réacteur est la quatrième espèce majo-

ritaire. On observe également, mais en quantité beaucoup plus limitée, du vinylacétylène et du diacétylène. L'allure des courbes peut indiquer que le l'éthylène et le méthane sont des produits primaires de la décomposition du propane, alors que l'acétylène (et l'éthane) sont des produits secondaires. Cependant, une quantité non négligeable de dihydrogène est présente en amont de la zone chaude. Il serait alors possible que le dihydrogène soit un produit de décomposition primaire du propane, auquel cas on devrait observer des espèces hydrocarbonées comme le propène C_3H_6 , ce qui n'est pas le cas. Il est plus logique de considérer que le dihydrogène est un produit secondaire, mais que compte tenu de sa faible masse il rétrodiffuse plus aisément vers l'entrée du réacteur.

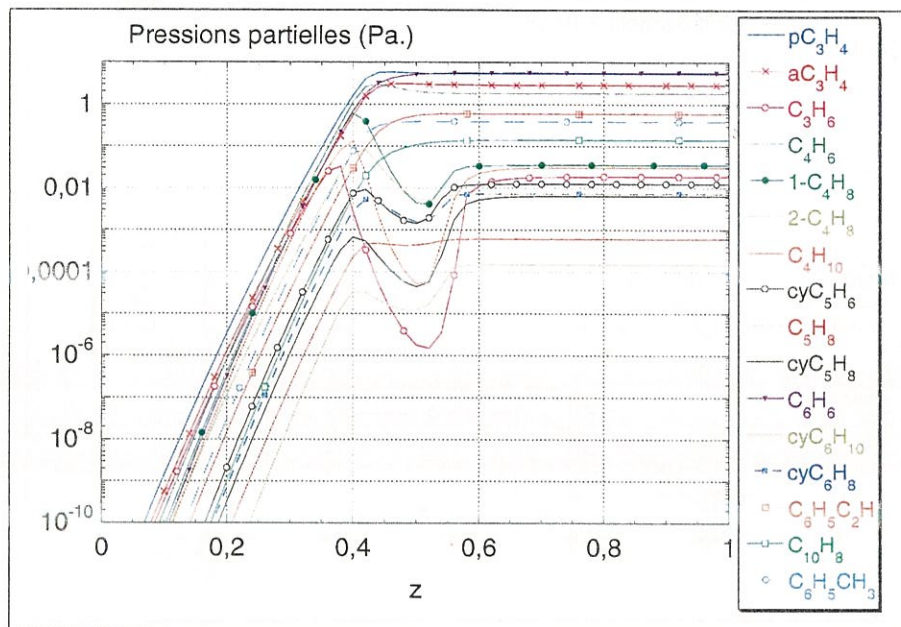


Fig. 4.7 – Pressions partielles des espèces minoritaires le long du four. $T=1300\text{ K}$, $P=1200\text{ Pa}$, $t_s=0,23\text{ s}$.

Il peut être intéressant d'observer les espèces présentes en quantité moins importante. C'est ce que montre la figure 4.7, grâce à l'utilisation d'une échelle logarithmique en ordonnée.

Quatre espèces ont des pressions partielles de l'ordre du pascal : l'allène (aC_3H_4), le propyne (pC_3H_4), le benzène et le 1,3-butadiène. Excepté le benzène, ces espèces présentent un maximum relatif, mais il est plus marqué pour le butadiène que pour les deux autres espèces. Un ordre de grandeur en dessous, trois dérivés du benzène sont présents : le toluène, le phénylacétylène et le naphthalène. Les espèces qui suivent sont des espèces minoritaires, mais présentant généralement un profil similaire : elles présentent un maximum relatif pour les températures intermédiaires, d'autant plus marqué qu'elles se décomposent à haute température, ce qui se manifeste par la présence d'un minimum en zone chaude. A la sortie de celle-ci, les espèces sont à nouveau formées pour des températures moyennes. C'est par exemple le cas du butane (C_4H_{10}), des isomères du

butène ($1-C_4H_8$ et $2-C_4H_8$), du propène (C_3H_6), du cyclopentène (cyC_5H_8), du cyclopentadiène (cyC_5H_6), ou encore du cyclohexadiène (cyC_6H_8).

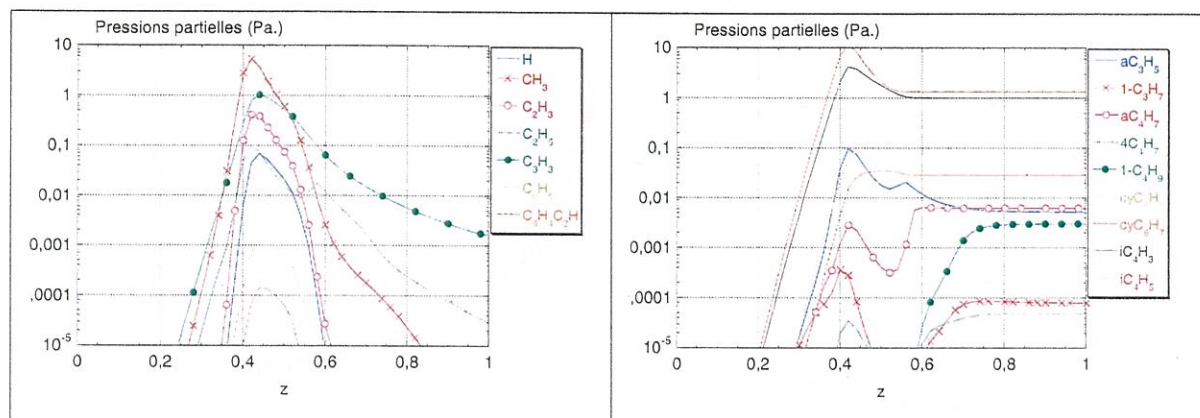


Fig. 4.8 – Profils de pressions partielles de quelques radicaux. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

La figure 4.8 montre les profils de pressions partielles de quelques radicaux. Deux comportements différents se distinguent. D'une part, certains radicaux très réactifs n'apparaissent qu'en zone chaude où leur concentration est maximale. Ce sont des petits radicaux tels que H ou CH_3 . D'autres semblent avoir une stabilité plus importante (figure 4.8 à droite) car contrairement aux premiers, leur pression partielle reste constante en aval de la zone chaude. Ordre de grandeur mis à part, les profils observés s'apparentent à ceux des espèces majoritaires. Ces radicaux peuvent être des radicaux stabilisés par résonance, comme le cyclopentadiényl cyC_5H_5 .

4.4.3 Analyse de la vitesse : effet du temps de séjour

La figure 4.9 met en regard l'allure des vitesses pour deux débits différents, et celle de la température dans le réacteur. Globalement, l'accélération observée est liée aux variations de température, et dans une moindre mesure à l'expansion des gaz du fait des réactions chimiques. Ainsi les gaz vont ils deux fois plus vite en sortie qu'en entrée de four, montrant ainsi que le nombre de moles de gaz a été multiplié par 2. On note également que lorsque la vitesse du gaz en entrée est importante, la vitesse normalisée reste faible dans la partie amont du four, mais est plus importante dans la zone chaude. Lorsque le gaz est injecté avec un fort débit, celui-ci n'a pas le temps de se décomposer et ne présente pas de variation de masse molaire moyenne en amont de la zone chaude. Arrivé en zone chaude, le gaz se décompose rapidement, avec une forte augmentation de la vitesse. Au contraire, un gaz précurseur injecté avec un faible débit a le temps de mûrir : on observe une accélération même pour les températures intermédiaires. Pour le maximum de température, le gaz étant déjà en partie décomposé, l'accélération est plus limitée. Si le gaz précurseur est injecté avec une vitesse importante (1 m.s.^{-1}), celui-ci

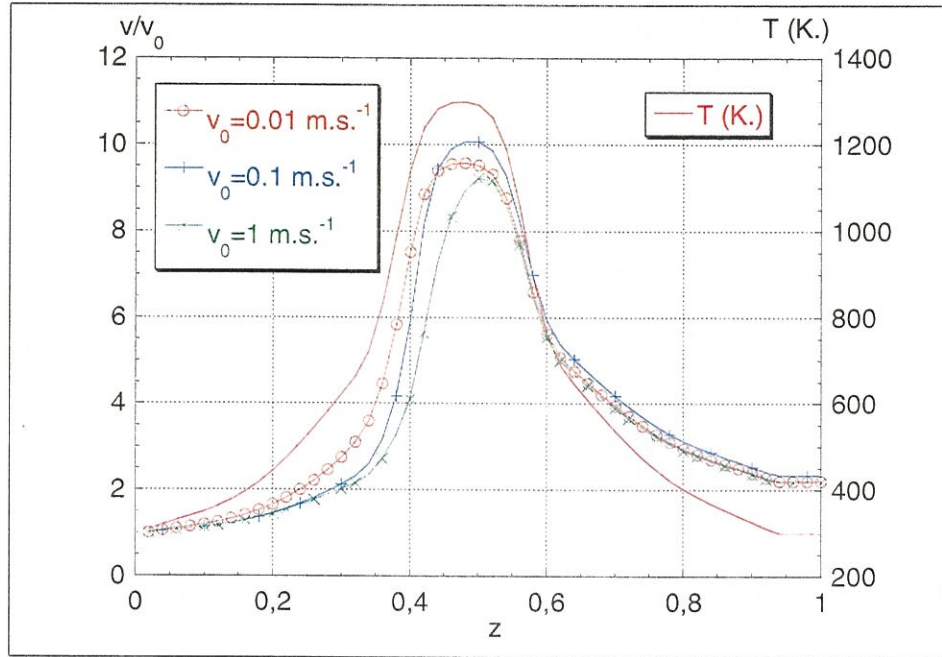


Fig. 4.9 – Vitesses normalisées dans le four. T : 1300 K.

n'a pas le temps de se décomposer ni en amont, ni au centre de la zone chaude, le rapport v/v_0 est donc plus faible.

4.4.4 Analyse des flux diffusifs

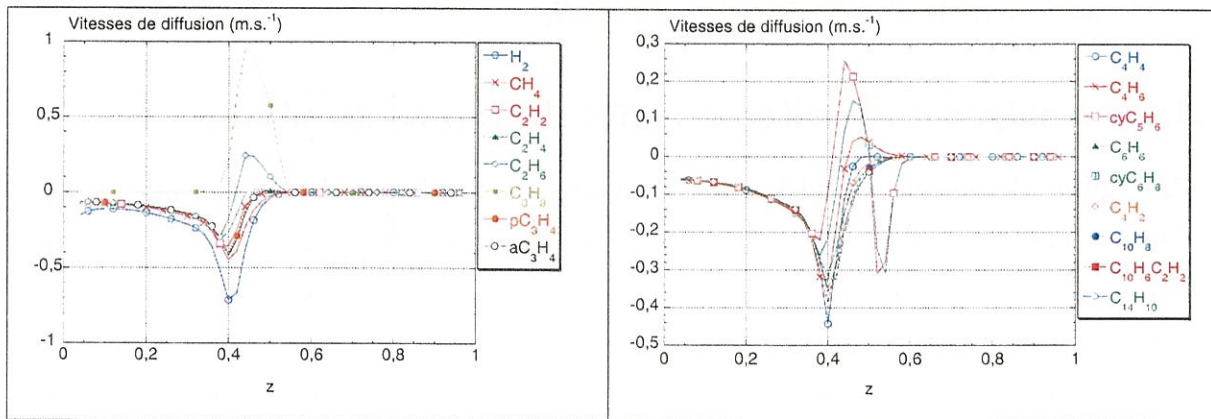


Fig. 4.10 – Vitesses de diffusion pour différentes espèces moléculaires dans le réacteur

Les figures 4.10 et 4.11 montrent les vitesses de diffusion pour différentes espèces, calculées à partir des flux de multidiffusion. On constate que ces vitesses peuvent être largement supérieures à la vitesse de convection, en particulier pour les espèces les plus légères. Pour l'ensemble des espèces, on observe une même vitesse de diffusion négative en entrée de réacteur, indiquant que les espèces rétrodiffusent à la même vitesse depuis la zone réactionnelle. Seul le propane fait exception, car c'est le précurseur injecté pur et il diffuse vers la zone réactionnelle. Les vitesses de diffusion sont maximales pour $z=0,4$,

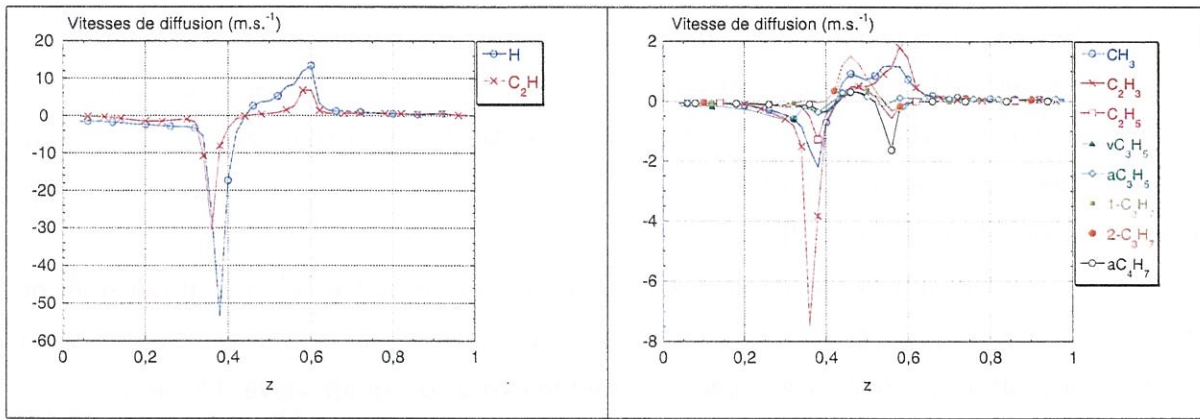


Fig. 4.11 – Vitesses de diffusion pour différentes espèces radicalaires dans le réacteur

indiquant que les gradients y sont importants.

Il est important de noter que le réacteur modélisé, du fait de son caractère non isotherme, est loin de s'apparenter à un réacteur piston idéal.

4.4.5 Comparaison avec l'expérience

Féron [71] et Lavenac [176] ont étudié l'influence du temps de séjour et de la température sur la concentration de quelques espèces importantes pour la pyrolyse du propane. Pour ceci les aires des pics d'absorption caractéristiques des molécules considérées en IRTF (Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier) ont été tracées pour diverses conditions expérimentales, en fonction du temps de séjour et pour diverses températures. Le montage expérimental est tel que l'aire des pics mesurée correspond à une absorption du rayonnement infrarouge sur la moitié inférieure du réacteur. Selon la loi d'absorption de Beer-Lambert, l'absorption doit être proportionnelle à l'intégrale de la concentration de l'espèce absorbante sur la distance considérée, en supposant que l'absorption est suffisamment faible. C'est ici le cas : les concentrations des espèces considérées sont suffisamment faibles, car l'on travaille à basse pression.

$$Abs = \epsilon_{\lambda} C_i dl \quad (4.2)$$

Les résultats obtenus numériquement montrent que les pressions partielles sont globalement constantes dans la partie aval du réacteur. En intégrant la loi de Beer-Lambert sur la partie aval, on a alors :

$$Aire_{abs} = \int_l \epsilon_{\lambda} C_i dl = \int_l \epsilon_{\lambda} \frac{P_i}{RT} dl \propto P_i \quad (4.3)$$

Cette linéarité a été vérifiée sur quelques espèces (méthane, éthylène, propylène, acétylène) par Féron [71]. Il est donc logique de comparer les aires d'absorption mesurées expérimentalement aux pressions partielles calculées en sortie de réacteur. Dans (4.3) on

n'a pas considéré que le coefficient d'absorption ϵ_λ était indépendant de la température. Si la pression partielle n'est pas constante le long du trajet du faisceau infrarouge, la corrélation entre absorbance mesurée et pression partielle calculée en sortie de réacteur n'est plus justifiée. Il est donc délicat de tirer des conclusions détaillées sur les données expérimentales obtenues en IRTF.

Les courbes² 4.12 à 4.17 montrent les résultats comparés entre calculs numériques et expérience. Il ne s'agit pas de comparaisons quantitatives, mais seulement semi-quantitatives. On retrouve pour la plupart des espèces la même évolution qualitative. Ce ne sont cependant que des tendances.

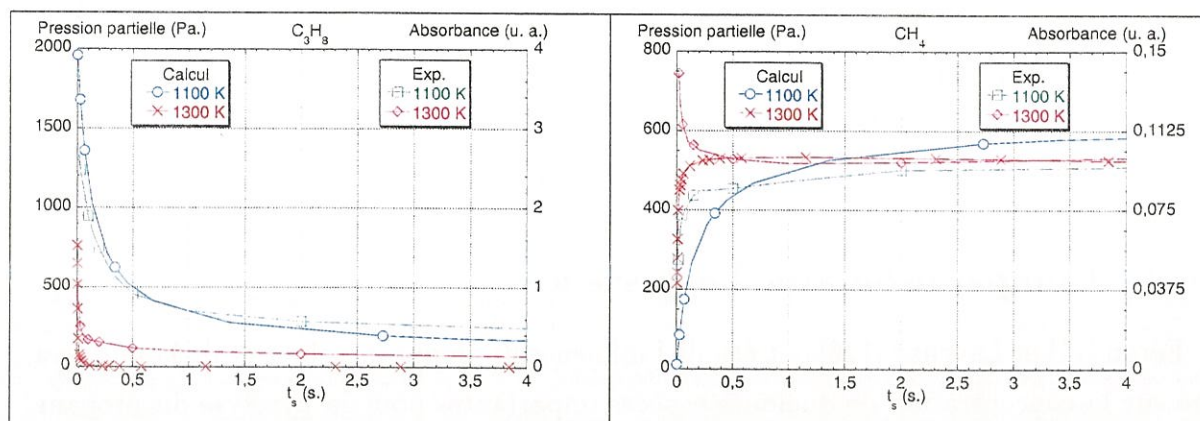


Fig. 4.12 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_3H_8 à gauche; CH_4 à droite

Le propane est l'espèce qui est totalement décomposée, et ce d'autant plus rapidement que la température est élevée. Les calculs reproduisent bien le profil qualitatif. A 1300 K, pour un temps de séjour inférieur à 0,1 s, un équilibre semble atteint. Expérimentalement, une faible quantité de propane est détectée, alors que numériquement, elle est négligeable par rapport à la quantité injectée en entrée.

Pour le méthane, aussi bien à 1100 K qu'à 1300 K on obtient la même quantité en sortie de réacteur pour des temps de séjour suffisamment élevés. Tout comme pour le propane, un équilibre relatif est atteint. Ceci est bien reproduit par le modèle. Pour les faibles temps de séjour, l'accord est moins bon, car expérimentalement, l'équilibre est atteint plus rapidement, et à haute température, le méthane présente un maximum relatif marqué que nous n'avons pas retrouvé dans les résultats numériques.

L'éthylène est l'un des produits majoritaires de la pyrolyse du propane, tout du moins pour des températures pas trop élevées. Au dessus de 1200 K, il commence à se décomposer et présente pour les hautes températures un maximum relatif pour les

²Pour toutes les courbes de comparaisons entre modèle et expérience, les échelles et légendes à gauche correspondent au modèle numérique et les échelles et légendes à droite correspondent aux absorbances mesurées expérimentalement.

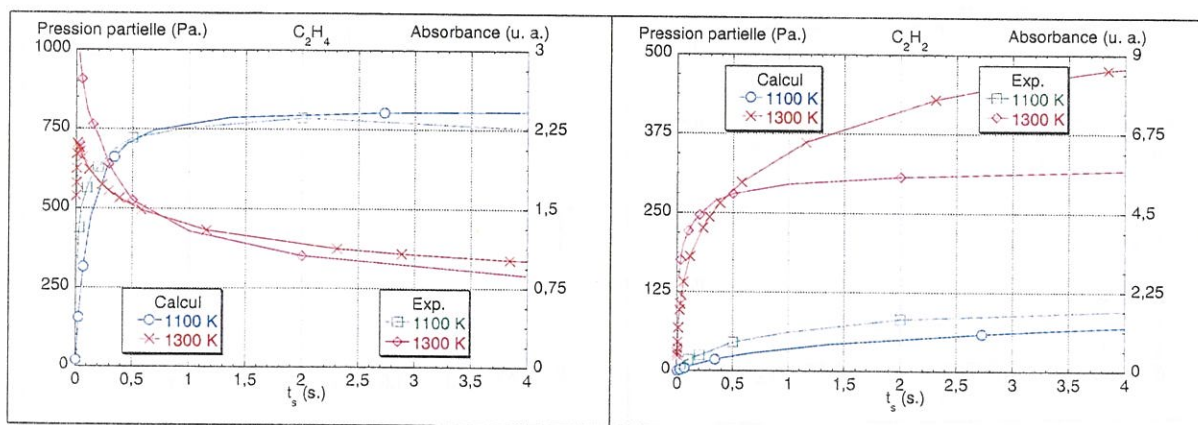


Fig. 4.13 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_2H_4 à gauche; C_2H_2 à droite

faibles temps de séjour. Le modèle reproduit bien ces tendances, même si le maximum est moins marqué numériquement qu'expérimentalement.

L'acétylène est un produit secondaire, obtenu en quantités importantes à haute température. A basse température, il est beaucoup moins abondant, et sa quantité croît lentement en fonction du temps de séjour. Ceci laisse supposer que l'acétylène provient de la décomposition à haute température de l'éthylène. Numériquement, on retrouve l'évolution lente en fonction du temps de séjour à basse température. A 1300 K, le modèle reproduit bien la montée pour les faibles temps de séjour, mais prévoit une augmentation régulière de la quantité d'acétylène, alors qu'expérimentalement, un quasi-équilibre est atteint. Cette surprédiction de la quantité d'acétylène peut s'expliquer de deux manières : soit le modèle prévoit une quantité plus importante des espèces liées à la formation d'acétylène, soit il ne tient pas compte de voies réactionnelles conduisant à la consommation d'acétylène. Dans la mesure où les profils sont correctement reproduits pour l'éthylène, la deuxième cause semble plus vraisemblable. On peut émettre l'hypothèse que, comme le modèle se limite pour les espèces polyaromatiques au naphthalène, on ne tient pas compte de la consommation de C_2H_2 pour la croissance de structures polyaromatiques par l'intermédiaire d'un mécanisme de type HACA.

Pour l'allène, on observe une forte différence entre calculs et expérience, en particulier à 1100 K où expérimentalement la concentration d'allène croît rapidement en fonction du temps de séjour, présente un maximum avant de décroître. Numériquement, on ne voit qu'une lente augmentation avec une courte période d'incubation. A 1300 K on retrouve dans les deux cas la présence d'un maximum relatif, mais les allures des deux courbes diffèrent notablement.

Le comportement du propyne est qualitativement mieux reproduit que celui de l'allène ; il y a cependant un décalage quantitatif, dans la mesure où expérimentalement la quantité de propyne pour les forts temps de séjour est la même à 1100 K et à 1300 K, ce qui

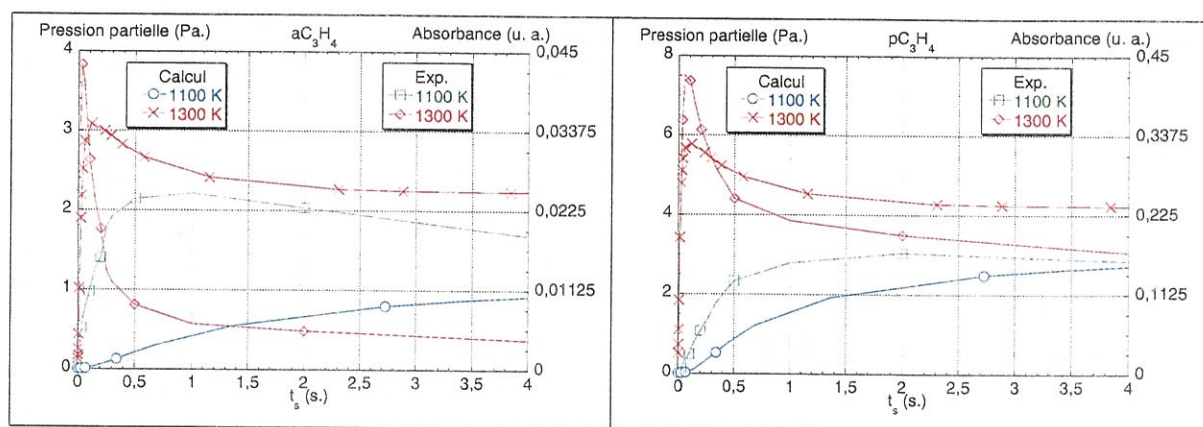


Fig. 4.14 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. aC_3H_4 à gauche; pC_3H_4 à droite

n'est pas tout à fait le cas numériquement.

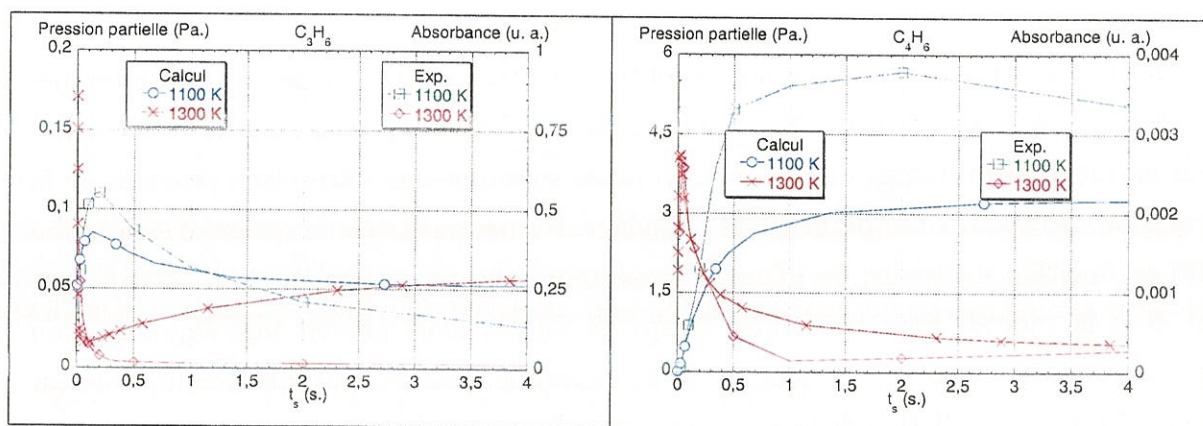


Fig. 4.15 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_3H_6 à gauche; C_4H_6 à droite

Le propène est un composé très instable à haute température, puisque même à 1100 K il présente un maximum relatif et tend à se décomposer pour les longs temps de séjour. Le modèle montre le même comportement qualitatif à 1100 K, cependant, à 1300 K, le modèle prévoit que le propène tend à se reformer pour les longs temps de séjour. Cette incohérence est difficilement explicable, si ce n'est par des paramètres cinétiques mal adaptés pour le modèle.

Au contraire les tendances sont bien rendues pour le 1,3-butadiène. On voit qu'il est relativement stable à 1100 K, alors qu'il se décompose quasi-totalement au-dessus. Toutefois, si les allures qualitatives sont correctes, il est impossible de superposer simultanément les courbes théoriques et expérimentales aux deux températures considérées. Il n'y a donc sans doute pas accord quantitatif (d'un facteur au moins 2), mais il est difficile de dire pour quelle gamme de température il y a désaccord. On peut cependant conjecturer que la divergence est plus marquée à haute qu'à basse température.

Exactement les mêmes remarques peuvent être faites pour le vinylacétylène C_4H_4 que

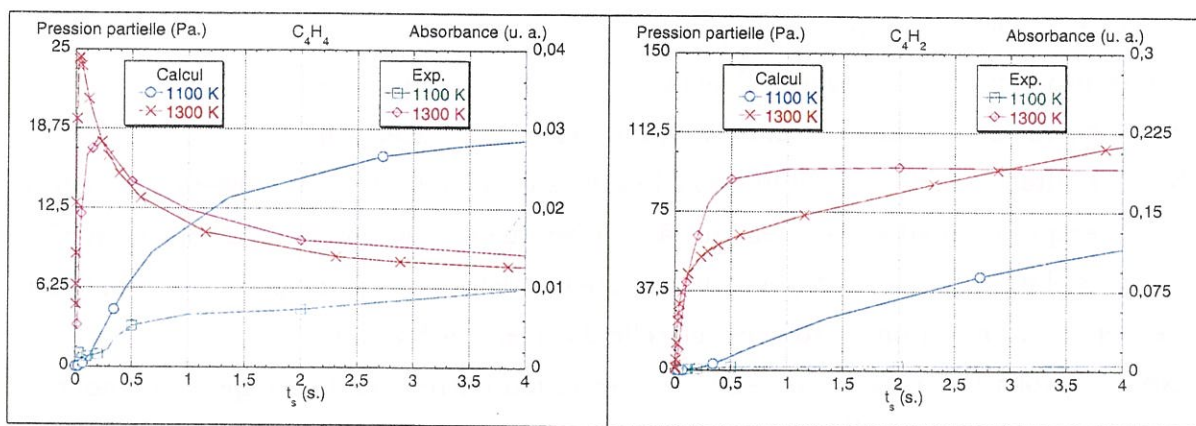


Fig. 4.16 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_4H_4 à gauche; C_4H_2 à droite

pour le 1,3-butadiène. On peut logiquement supposer que les erreurs commises sur C_4H_6 doivent se répercuter sur C_4H_4 . Manifestement, l'interconversion entre ces deux espèces est mal représentée.

Pour le diacétylène C_4H_2 , le modèle surestime largement sa production à 1100 K. Si on suppose que celui-ci est formé indirectement à partir du vinylacétylène, il est logique de considérer que le modèle surestime la quantité de C_4H_4 à 1100 K, auquel cas on aurait une meilleure adéquation entre calcul et expérience à 1300 K. En outre on peut remarquer l'extrême similitude entre les courbes à 1300 K pour l'acétylène et pour le diacétylène. Cela permet d'envisager l'existence de deux voies de formation pour les espèces en C4 C_4H_4 et C_4H_2 : une pour les températures moyennes à partir du butadiène, une pour les hautes températures à partir de l'acétylène.

La surproduction observée pour le diacétylène peut également être liée au fait qu'il n'y a pas décomposition du diacétylène dans la mesure où c'est une espèce finale du modèle.

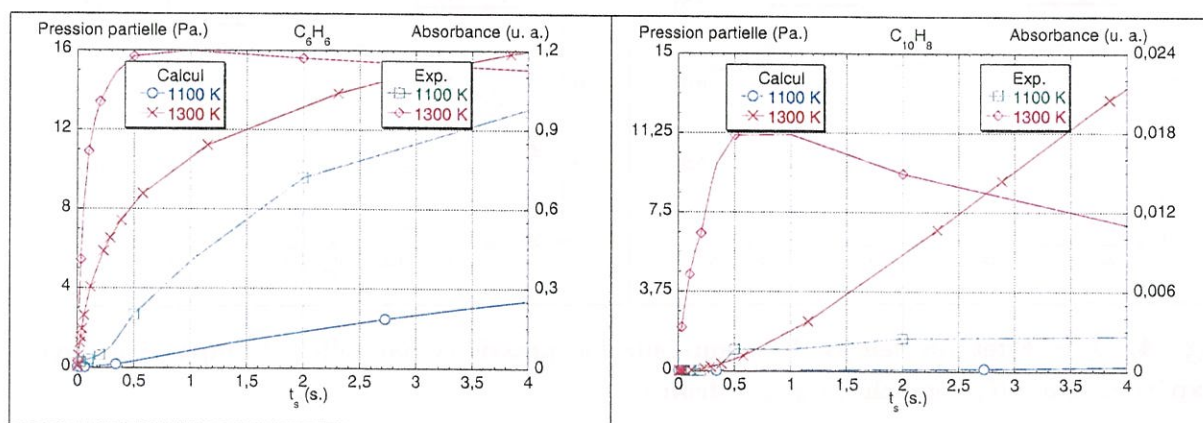


Fig. 4.17 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_6H_6 à gauche; $C_{10}H_8$ à droite

Le modèle ne semble pas décrire correctement la création du benzène. Sans aucun point de repère, il est difficile de caler les courbes théoriques par rapport aux courbes

expérimentales. En les calant telles qu'à la figure 4.17, on pourrait penser que l'on sous-estime la production de benzène. Cependant, si on diminue l'échelle pour l'absorbance, on peut obtenir un graphe semblable à celui obtenu pour l'acétylène (fig. 4.13) qui donne de bons résultats à 1100 K quel que soit le temps de séjour, et qui divergerait à 1300 K pour les temps de séjour élevés, tendant à prouver que l'on sous-estime la consommation du benzène. Le modèle tient cependant compte des deux voies principales de disparition du benzène : la formation de toluène, et celle du phénylacétylène.

Nous n'avons pas réussi à obtenir de corrélation entre calcul et expérience pour le naphthalène, mais ceci s'explique en partie par le fait que dans notre modèle, le naphthalène est un produit final qui ne peut pas être consommé.

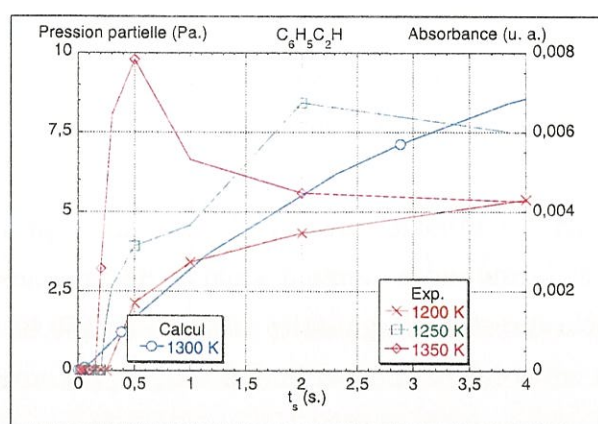


Fig. 4.18 – Effet du temps de séjour sur la pression partielle de $C_6H_5C_2H$. Comparaison avec l'expérience à 2000 Pa. pour diverses températures

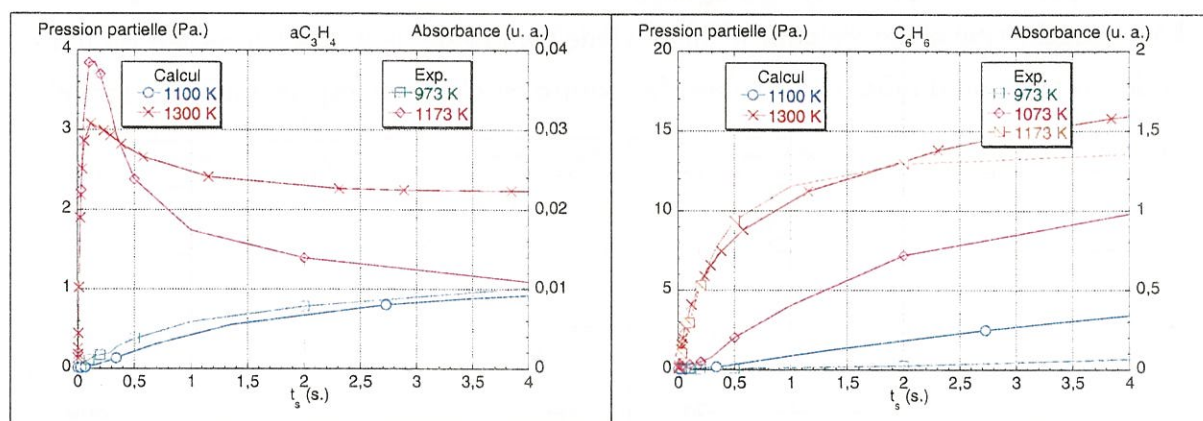


Fig. 4.19 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. aC_3H_4 à gauche ; C_6H_6 à droite

Nous avons finalement présenté les résultats obtenus pour le phénylacétylène. On constate que comme pour le benzène et pour le naphthalène, on est loin d'obtenir un accord satisfaisant. Cependant, la courbe obtenue numériquement s'apparente plus à une courbe expérimentale obtenue entre 1173 K et 1223 K. Ceci tend à montrer qu'il y aurait

expérimentalement une sous-estimation de la température de l'ordre de 100 K dans la zone chaude du réacteur.

Si on tient compte de ce décalage de température, les résultats obtenus pour certaines espèces comme l'allène ou le benzène sont plus cohérents (fig. 4.19). Il faut toutefois être prudent quant à attribuer les différences entre théorie et expérience à des erreurs sur la mesure de la température ou à une inadéquation du modèle réactionnel utilisé.

Conclusion

La comparaison du modèle numérique avec les tendances expérimentales donnent des résultats encourageants. Il serait préférable de pouvoir faire des comparaisons quantitatives, mais les techniques d'analyse par infrarouge s'y prêtent mal.

D'une manière générale, trois raisons peuvent expliquer les différences observées entre calculs numériques et expérience.

- Tout d'abord le modèle réactionnel peut être mal adapté.
- Les mesures expérimentales peuvent être entachées d'un erreur systématique, en particulier pour la mesure de la température.
- Enfin, l'aire des pics d'absorption correspond à une absorption sur l'ensemble de la partie aval du réacteur.

On peut néanmoins considérer que l'on a un relatif bon accord pour les espèces intervenant dans les premières étapes de pyrolyse du propane (propane, méthane, éthylène). Les espèces en quantité relativement peu importante comme le propène, le propyne ou l'allène sont vraisemblablement sujettes à des incertitudes plus grandes, ce qui pourrait en partie justifier les décalages observés pour ces espèces.

Les espèces pour lesquelles le désaccord est le plus marqué sont apparemment celles apparaissant en quantité significative pour des temps de séjour relativement importants (benzène, naphthalène). Il faut noter que ceci correspond à des conditions de faibles débits pour lesquelles la convergence des calculs est délicate. Ces espèces sont également celles pour lesquelles les mécanismes réactionnels sont le plus sujets à discussion.

4.5 Réduction du mécanisme

4.5.1 Introduction

L'obtention d'un modèle menant du gaz précurseur, en l'occurrence le propane, aux premiers hydrocarbures aromatiques n'est qu'un premier pas pour une modélisation chimique de la CVD de pyrocarbone. Or, il s'agit déjà d'un modèle d'une taille conséquente. Nous allons présenter ici comment il a été allégé en un modèle B. Ceci est fait par étapes

successives, au cours desquelles non seulement on réduit le mécanisme aux principaux éléments, mais on obtient aussi une compréhension plus poussée de celui-ci.

4.5.2 Identification des espèces négligeables : principe

L'écriture des équations de conservation des espèces chimiques dans le cas d'un problème chimiquement homogène et instationnaire conduit à un système de la forme :

$$\frac{Dc(t)}{Dt} = f(c(t), k) \quad (4.4)$$

Pour un système non homogène à l'état stationnaire comme celui que nous étudions, la variable temps est seulement remplacée par une variable spatiale :

$$\frac{dc(x)}{dx} = g(c(x), k) \quad (4.5)$$

La résolution simultanée des équations de transport et de réactions chimiques peut être lourde et croît de façon polynomiale (n^a avec $a > 1$) où n est le nombre d'espèces considérées. Il est alors intéressant de limiter le système chimique sans avoir de perte d'information significative. On part donc d'un modèle global dit de référence pour obtenir un modèle plus petit, dit "réduit", mais donnant sensiblement les mêmes résultats (tout du moins dans une certaine plage de conditions expérimentales et pour les variables d'observation choisies).

La réduction d'un mécanisme chimique recouvre en fait principalement deux aspects : tout d'abord, la diminution du nombre d'espèces chimiques, puis celle du nombre de réactions chimiques. Il s'agit d'un vaste problème traité extensivement par de nombreux auteurs (*cf.* par exemple [177, 178, 179]). Si la réduction du nombre de réactions chimiques est intéressante car elle permet de mettre en évidence certaines voies réactionnelles, la réduction du nombre d'espèces chimiques est capitale car elle permet de diminuer le nombre de variables qui est beaucoup plus pénalisant que le nombre de réactions chimiques dans le cas de calculs couplés chimie-hydrodynamique.

Pour la réduction du nombre d'espèces chimiques d'un système, Turányi et Tomlin [156, 177] classent celles-ci en trois types :

- Les espèces importantes
- Les espèces nécessaires
- Les espèces redondantes

Les espèces importantes sont celles que l'on décide *a priori* d'étudier, par exemple les réactifs en entrée et les produits majoritaires. Les espèces nécessaires sont les espèces dont on a besoin pour assurer une description correcte du premier type d'espèces. Le dernier groupe, celui des espèces redondantes, correspond aux espèces n'apportant pas

d'information significative au système et pouvant être éliminées. Deux techniques sont possibles pour arriver à ce but.

1. Une espèce dont l'élimination des réactions de consommation ne conduit pas à une modification des résultats peut clairement être considérée comme redondante. C'est une condition suffisante mais pas nécessaire. Une espèce intervenant dans une réaction rapide et équilibrée peut également être redondante. Pour le vérifier, il faut également tester le mécanisme sans ses réactions de production. Finalement, il s'agit d'une méthode lourde qui revient à passer en revue chaque espèce chimique, et à tester si l'élimination de celle-ci influe sur le mécanisme.
2. Une deuxième approche proposée par Turányi est l'utilisation d'un critère tel que le jacobien normalisé du système chimique, défini tel quel :

$$B_i^n = \left(\frac{\partial \ln f_n}{\partial \ln c_i} \right)^2 = \left(\frac{\partial f_n}{\partial c_i} \frac{c_i}{f_n} \right)^2 = \left(J_{in} \frac{c_i}{f_n} \right)^2 \quad (4.6)$$

Cette méthode a l'avantage par rapport à la première de ne requérir qu'un seul calcul pour le mécanisme de référence.

Pour étudier l'influence d'une espèce i sur un groupe de N espèces considérées comme importantes, il suffit d'utiliser comme critère global :

$$B_i = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \ln f_n}{\partial \ln c_i} \right)^2 \quad (4.7)$$

Les espèces i ayant un critère B_i important seront considérées comme des espèces nécessaires et seront ajoutées au groupe N déjà constitué. Le calcul des critères est réitéré jusqu'à ce que le groupe N soit cohérent. Les espèces n'ayant finalement pas été intégrées au groupe N sont des espèces redondantes.

Dans la suite du travail, les deux techniques seront utilisées.

4.5.3 Identification des espèces importantes lors de la pyrolyse du propane

Dans un premier temps, les vitesses de production de toutes les espèces ont été calculées. Il s'agit d'une première méthode rationnelle pour éliminer certaines espèces du mécanisme de référence. En effet, une espèce présente en faible quantité et dont la vitesse de consommation est faible par rapport à la vitesse de production des espèces importantes ne pourra pas contribuer de façon significative à la production des espèces importantes.

Les vitesses de production des trois composés importants sont reportés à la figure 4.20.

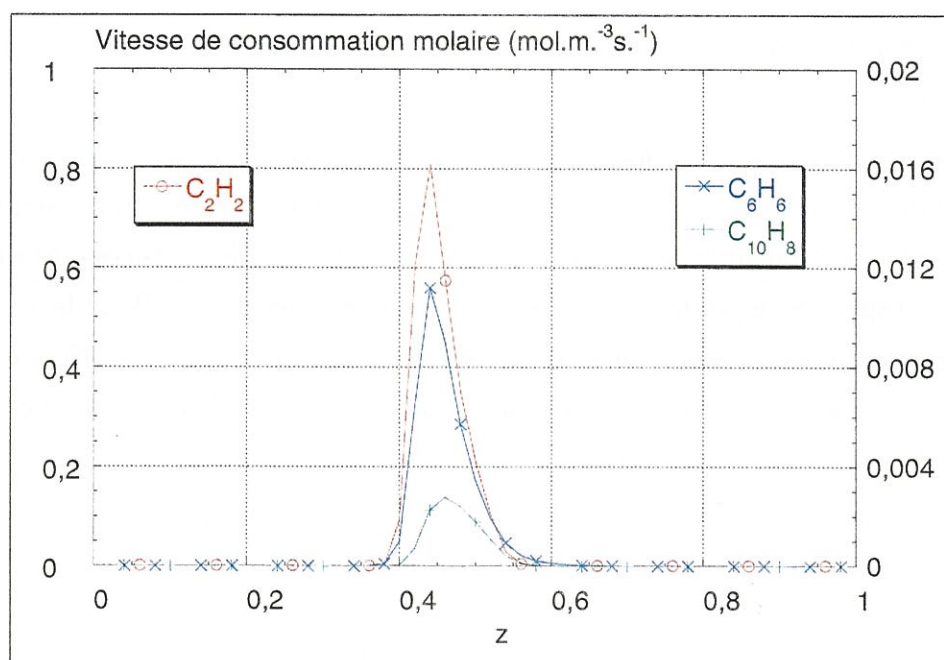


Fig. 4.20 – Profils de taux de production molaire des espèces importantes. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

L'acétylène est l'espèce produite le plus rapidement. La vitesse de production molaire du benzène et du naphthalène est deux ordres de grandeurs plus faible. Le taux de production molaire du naphthalène pourra alors servir de seuil pour l'élimination d'éventuelles espèces redondantes. Les vitesses de production de ces espèces serviront de référence pour comparer avec les ordres de grandeur des vitesses de consommation et décider si une espèce a une contribution négligeable ou non.

Les figures 4.21 à 4.26 montrent les vitesses de consommation des espèces considérées dans le mécanisme.

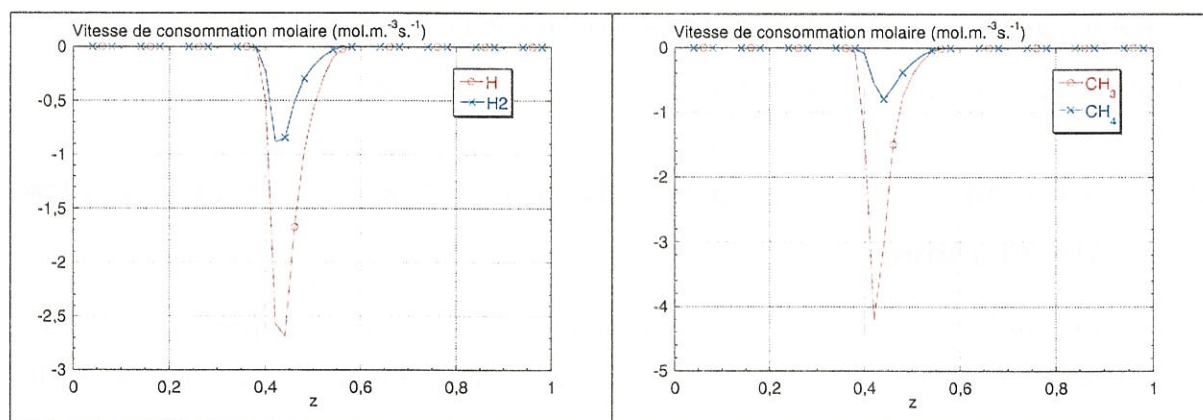
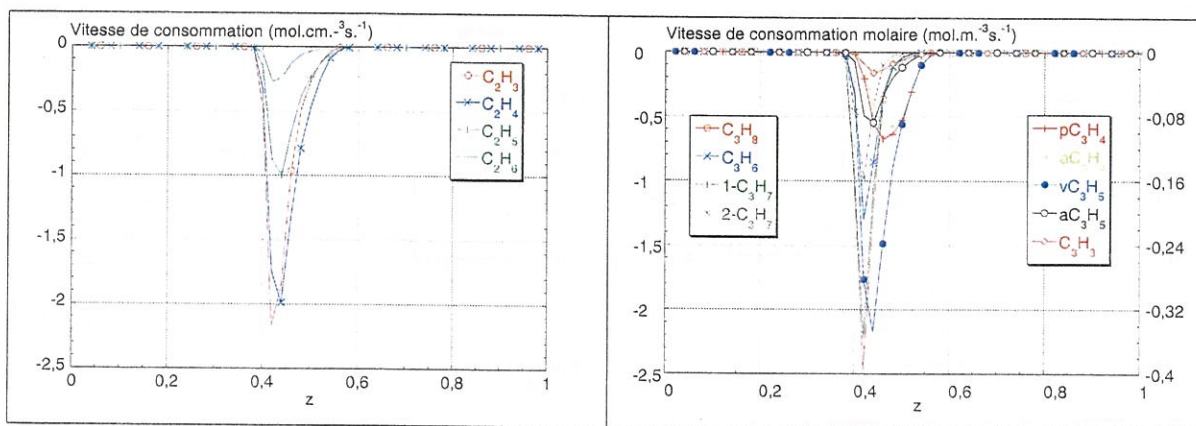
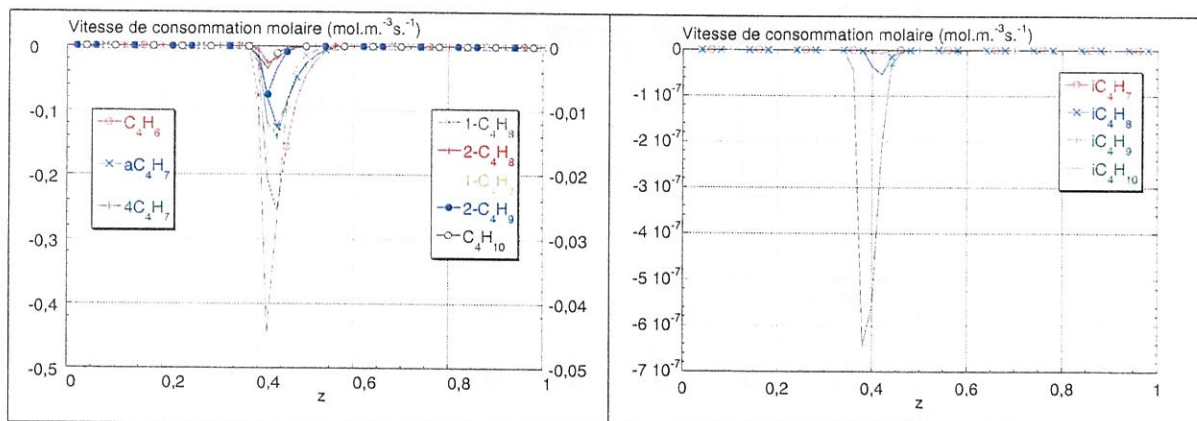
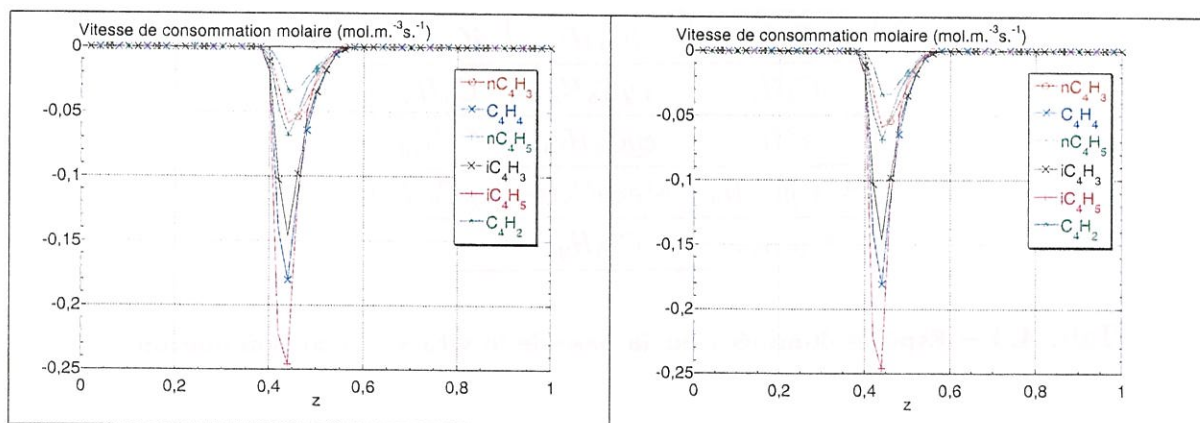


Fig. 4.21 – Profils des vitesses de consommation molaire. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

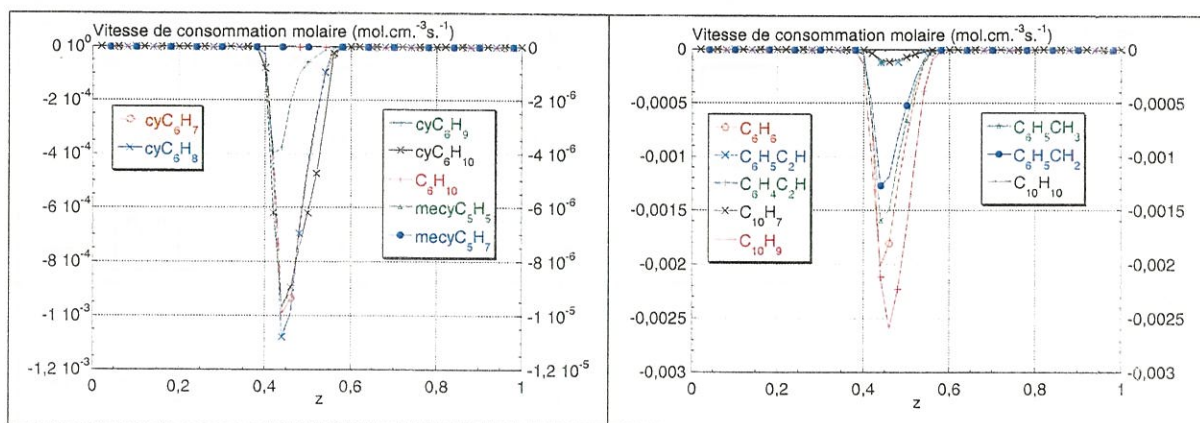
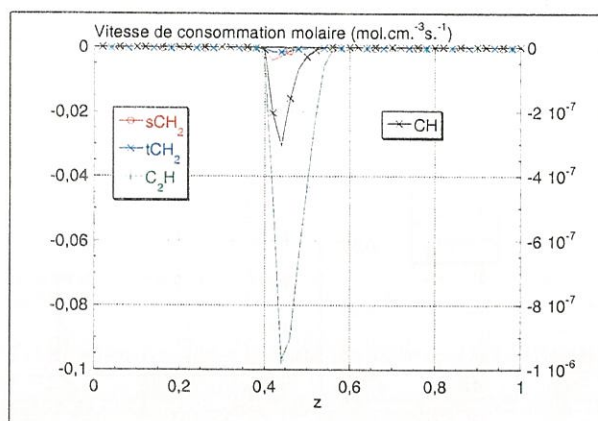
On constate que certaines espèces ont une vitesse de consommation beaucoup plus faible que les autres (entre $10^{-7} \text{ mol.}^{-3} \text{ s.}^{-1}$ et $10^{-11} \text{ mol.}^{-3} \text{ s.}^{-1}$), sans être significativement présentes dans le réacteur. Ces espèces sont listées dans le tableau 4.4. On peut les éliminer


 Fig. 4.22 – Profils des vitesses de consommation molaire. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

 Fig. 4.23 – Profils des vitesses de consommation molaire. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

 Fig. 4.24 – Profils des vitesses de consommation molaire. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

a priori sans problème du mécanisme de référence. D'autres ont des valeurs faibles, mais pas suffisamment pour considérer qu'elles sont négligeables quelles que soient les conditions.

L'élimination des 14 espèces du tableau 4.4 conduit également à celle d'un nombre conséquent de réactions chimiques. Le système initial comprenait 746 réactions chimiques et le nouveau n'en comprend plus que 554.

Après élimination de ces espèces, les erreurs obtenues en sortie de réacteur pour les


 Fig. 4.25 – Profils des vitesses de consommation molaire. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

 Fig. 4.26 – Profils des vitesses de consommation molaire. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

iC_4H_7	iC_4H_8	iC_4H_9
iC_4H_{10}	cyC_5H_8	C_5H_8
CH	cyC_6H_{10}	C_6H_{10}
$MecyC_5H_5$	$MecyC_5H_7$	cyC_6H_9
$C_{10}H_{10}$	$C_{10}H_9$	

Tab. 4.4 – Espèces éliminées sur la base de la vitesse de consommation

espèces restantes sont indiquées à la figure 4.5 pour un temps de résidence de 0,23 seconde.

Les erreurs relatives sont de l'ordre du pourcent. On peut tout de même s'étonner d'avoir des erreurs aussi importantes alors que les taux de consommation des espèces éliminées sont très faibles.

Le mécanisme a été examiné en détail, et nous avons constaté que les variations observées étaient liées à l'espèce $C_{10}H_9$. Si on ne l'élimine pas, les erreurs commises restent négligeables. Pour la suite du travail, les espèces $C_{10}H_{10}$ et $C_{10}H_9$ ont cependant été éliminées.

Toujours sur la base de l'analyse des vitesses de consommation molaire, on peut

H_2	-0,70 %	$1-C_4H_8$	2,22 %
CH_4	0,19 %	$2-C_4H_8$	4,65 %
C_2H_2	0,44 %	C_4H_{10}	-0,31 %
C_2H_4	0,00 %	cyC_5H_6	-10,40 %
C_2H_6	1,77 %	C_6H_6	2,45 %
C_3H_8	9,31 %	cyC_6H_8	-2,43 %
pC_3H_4	1,28 %	C_4H_2	1,13 %
aC_3H_4	1,01 %	$C_6H_5C_2H$	3,95 %
C_3H_6	-2,06 %	$C_{10}H_8$	-9,09 %
C_4H_4	0,00 %	$C_6H_5CH_3$	4,60 %
C_4H_6	1,10 %		

Tab. 4.5 – Erreurs sur les pressions partielles des espèces moléculaires en sortie de réacteur pour le mécanisme réduit à 47 espèces. $T=1300$ K, $P=2000$ Pa, $t_s=0,23$ s.

pousser plus en avant la réduction du nombre d'espèces du système. Celui-ci a été limité à 40 espèces et 390 réactions. Les 21 espèces éliminées sont listées dans le tableau 4.6.

iC_4H_7	iC_4H_8	iC_4H_9
iC_4H_{10}	$1-C_4H_9$	$2-C_4H_9$
C_4H_{10}	$1-C_4H_8$	$2-C_4H_8$
cyC_5H_8	C_5H_8	$MecyC_5H_5$
$MecyC_5H_7$	cyC_6H_9	cyC_6H_{10}
C_6H_{10}	$C_{10}H_{10}$	$C_{10}H_9$
CH	sCH_2	tCH_2

Tab. 4.6 – Espèces éliminées sur la base du taux de consommation : mécanisme à 40 espèces

Les erreurs relatives commises sur les autres espèces moléculaires sont résumées dans le tableau 4.7

Les comparaisons des pressions partielles obtenues pour trois temps de séjours différents entre le mécanisme A et le mécanisme réduit à 40 espèces montrent que dans l'ensemble les erreurs relatives restent raisonnables. D'une manière générale, les écarts restent plus limités pour les faibles temps de séjour où la maturation est moindre. Des espèces comme C_3H_6 ou $C_{10}H_8$ présentent néanmoins des écarts beaucoup plus importants, cependant leur concentration reste à un niveau assez faible. De même l'erreur sur les pressions partielles des radicaux est relativement plus importante, sans toutefois influencer significativement sur les pressions partielles des espèces majoritaires.

espèce	$t_s = 2,3 \text{ s.}$	$t_s = 0,23 \text{ s.}$	$t_s = 0,023 \text{ s.}$
H_2	-1,67 %	-0,53 %	-0,18 %
CH_4	-0,19 %	-0,19 %	-0,22 %
C_2H_2	1,41 %	0,89 %	0,00 %
C_2H_4	0,81 %	0,35 %	0,43 %
C_2H_6	11,83 %	2,35 %	0,46 %
C_3H_8	28,14 %	6,28 %	-0,28 %
pC_3H_4	1,45 %	0,00 %	-1,47 %
aC_3H_4	1,83 %	0,34 %	-1,06 %
C_3H_6	28,43 %	24,23 %	18,49 %
C_4H_4	-1,52 %	0,00 %	-0,42 %
C_4H_6	1,75 %	0,55 %	-0,98 %
cyC_5H_6	17,33 %	0,80 %	-12,26 %
C_6H_6	6,01 %	2,80 %	-2,42 %
cyC_6H_8	9,24 %	0,81 %	-3,78 %
C_4H_2	-0,93 %	-0,19 %	0,00 %
$C_6H_5C_2H$	7,05 %	4,77 %	-4,78 %
$C_{10}H_8$	12,02 %	-6,29 %	-30,8 %
$C_6H_5CH_3$	8,26 %	5,12 %	-6,38 %

Tab. 4.7 – Erreurs sur les pressions partielles en sortie de réacteur pour le mécanisme réduit à 40 espèces. $T=1300 \text{ K}$, $P=2000 \text{ Pa}$.

Les erreurs pour le naphthalène ont certainement pour origine directe celles commises pour le cyclopentadiène, avec une sur-estimation des concentrations pour les forts temps de séjour et une sous-estimation pour les temps de séjour plus faibles.

Il semble délicat d'éliminer d'autres espèces en considérant le seul taux de consommation. Pour pousser plus en avant la réduction du nombre d'espèces intervenant dans le mécanisme, le critère de sensibilité préconisé par Turányi a été calculé.

Nous avons d'abord choisi un groupe d'espèces importantes. Ce groupe est constitué de l'acétylène (C_2H_2), du benzène (C_6H_6) et du naphthalène ($C_{10}H_8$). L'acétylène est l'une des espèces majoritairement présentes dans le procédé, et pourrait être une clef pour la formation d'espèces plus lourdes tels que les composés polyaromatiques. Le benzène, en tant que première espèce aromatique, s'impose naturellement comme une espèce importante. Le naphthalène permet de suivre la croissance d'espèces polyaromatiques.

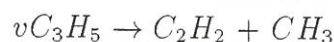
Le critère B_i a été calculé pour ce groupe de trois espèces. D'après les auteurs, la méthode converge généralement en quelques itérations, et une limite naturelle apparaît.

Le tableau 4.8 résume les valeurs obtenues en un point de la zone chaude après une itération :

$\log(B_i)$	espèce		$\log(B_i)$	espèce		$\log(B_i)$	espèce	
2,30	$C_{10}H_8$	•	-1,52	aC_3H_4		-6,27	tCH_2	
2,29	$C_{10}H_9$		-1,54	C_4H_2		-6,55	aC_3H_5	
2,26	H		-2,36	C_4H_6		-6,60	$C_6H_5CH_2$	
0,68	C_3H_3		-2,60	$C_6H_5CH_3$		-6,89	sCH_2	
0,25	C_2H_2	•	-3,50	C_4H_4		-8,18	CyC_6H_8	
-0,04	CyC_5H_5		-3,95	CH_4		-9,32	C_2H_5	
-0,19	CH_3		-4,05	C_2H_4		-9,94	CyC_5H_6	
-0,21	vC_3H_5		-4,36	C_6H_5		-12,41	$2 - C_3H_7$	
-0,36	$C_{10}H_7$		-4,65	CyC_6H_7		-13,18	C_3H_8	
-0,37	C_2H_3		-4,96	H_2		-14,84	$1 - C_3H_7$	
-1,03	C_6H_6	•	-5,31	iC_4H_3		-15,08	$C_6H_5C_2H$	
-1,10	C_2H		-5,74	pC_3H_4		-16,24	C_3H_6	
-1,13	nC_4H_3		-5,88	C_2H_6				
-1,35	nC_4H_5		-6,17	$C_6H_4C_2H$				

Tab. 4.8 – Critères B_i à la première itération. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s. Le signe • indique les espèces considérées comme importantes

Les espèces ne figurant pas dans ce tableau sont celles dont le critère B_i est nul, car n'influant pas directement sur le groupe d'espèces importantes sélectionnées. De nouvelles espèces viennent s'intercaler entre les trois espèces considérées comme importantes *a priori*. Celles-ci devront être intégrées dans le groupe des espèces importantes (ce sont les espèces nécessaires). Ainsi $cyC_{10}H_9$ apparaît comme deuxième espèce plus importante. L'ordre de grandeur relativement similaire pour les critères de $cyC_{10}H_9$, $cyC_{10}H_8$ et H montre qu'il existe une forte corrélation entre ces trois composés. L'influence des autres espèces intercalées peut être aisément attribuée : C_2H_3 est source de C_2H_2 , et $C_{10}H_7$ de $C_{10}H_8$. vC_3H_5 doit se décomposer pour donner C_2H_2 par perte d'un radical méthyl :



La réaction inverse justifie alors la présence de CH_3 comme espèce influant sur la consommation d'acétylène. Le cyclopentadiényle (cyC_5H_5) et le propargyl (C_3H_3) donnent respectivement par recombinaison du naphthalène et du benzène.

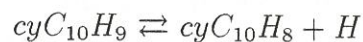
Après trois itérations, on obtient le nouveau tableau :

Deux difficultés résident dans cette méthode. En prenant un critère normalisé, on

$\log(B_i)$	espèce		$\log(B_i)$	espèce		$\log(B_i)$	espèce	
9,15	H	•	3,34	pC_3H_4		0,77	CyC_6H_7	
9,11	$C_{10}H_8$	•	3,17	C_6H_5		0,62	aC_3H_5	
9,11	$C_{10}H_9$	•	3,16	$C_6H_5CH_2$		0,16	nC_4H_5	
6,48	H_2		3,02	C_3H_3		-0,26	$1-C_4H_9$	
6,45	C_2H_4		3,01	$1-C_3H_7$		-0,30	C_3H_8	
6,40	CH_4		2,77	C_2H_6		-0,44	tCH_2	
6,35	CH_3		2,74	$4-C_4H_7$		-0,85	$2-C_4H_8$	
6,23	C_2H_5		2,59	$C_6H_5C_2H$		-1,41	$1-C_4H_8$	
5,80	C_2H_2	•	2,56	iC_4H_3		-1,43	sCH_2	
5,79	C_2H		2,44	C_6H_6	•	-1,99	$C_6H_4C_2H$	
5,70	C_2H_3		2,20	CyC_5H_5		-3,10	$2-C_4H_9$	
5,70	C_4H_2		2,13	vC_3H_5		-4,41	$2-C_3H_7$	
4,07	$C_{10}H_7$		1,68	CyC_5H_6		-5,16	$C_{10}H_{10}$	
3,87	C_4H_6		1,34	iC_4H_5		-7,82	C_4H_{10}	
3,48	aC_4H_7		1,02	aC_3H_4		-10,51	C_3H_6	
3,38	C_4H_4		0,94	CyC_6H_8				
3,38	$C_6H_5CH_3$		0,89	nC_4H_3				

Tab. 4.9 – Critères B_i à la troisième itération. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s. Le signe • indique les espèces considérées comme importantes

comme le fait que la vitesse de production d'une espèce considérée comme importante peut être faible par rapport aux autres. C'est le cas ici du naphthalène par rapport à l'acétylène. Ainsi, le radical naphthalényle ($CyC_{10}H_9$) est important uniquement à cause du choix du naphthalène et non pas pour des raisons cinétiques. D'autre part, si on inclut le radical $CyC_{10}H_9$ dans le groupe des espèces importantes, et que l'on effectue une itération de plus, les critères B_i doivent être modifiés, et l'on devrait voir remonter dans la hiérarchie l'une des seules espèces pouvant produire le naphthalényle, en l'occurrence $C_{10}H_{10}$. Or cette dernière reste à un niveau très faible. Ceci montre que le naphthalényle vient du naphthalène et donc que la réaction



est une réaction rapide mais équilibrée. On peut également le voir au fait que les trois espèces $CyC_{10}H_9$, $CyC_{10}H_8$, et H ont un critère de sensibilité du même ordre de grandeur. Par contre les espèces influant vraiment sur la production de naphthalène ($C_{10}H_7$ et CyC_5H_5) si elles apparaissent relativement importantes après une itération, ne sont plus

mises en évidence, après avoir rajouté $cyC_{10}H_9$ et H . L'utilisation de ce critère est donc délicate et devra être confirmée par la comparaison entre le mécanisme de référence et le mécanisme réduit, car son interprétation n'est pas directe. En outre, il s'agit d'un critère local, et il est donc nécessaire de le calculer en chaque point du réacteur considéré. Ce critère n'a donc pas été utilisé *in fine* pour la réduction du mécanisme.

4.5.4 Analyse des vitesses de réactions

Dans la partie précédente, la taille du système a été limitée en éliminant quelques espèces peu pertinentes. Il s'agit maintenant de réduire le nombre même de réactions chimiques. Avant d'effectuer cette étape, nous nous proposons d'abord d'utiliser une modification du critère de Turányi pour analyser ces réactions sans encore réduire le système.

Si le critère B_i est comme on l'a vu d'un emploi délicat pour un groupe d'espèces, il peut se révéler intéressant si on se limite à une seule espèce i : en effet on peut mettre en évidence quelles sont les espèces qui ont une influence directe la plus significative sur l'espèce considérée i .

Pour effectuer une analyse plus fine, on peut déterminer quelles espèces influent directement sur d'une part la consommation de i , et d'autre part sur sa production. Pour cela il suffit d'introduire les critères de Turányi modifiés suivants (les exposants c et p font respectivement référence à la consommation et à la production) :

$$B_i^c = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \ln f_n^c}{\partial \ln c_i} \right)^2 \quad (4.8)$$

$$B_i^p = \sum_{n=1}^N \left(\frac{\partial \ln f_n^p}{\partial \ln c_i} \right)^2 \quad (4.9)$$

Dans ces critères, f_n^p f_n^c sont les taux de production pour la production et pour la consommation de la réaction n . Ces deux critères ont été appliqués pour l'ensemble des espèces du système, ce qui permet d'avoir une idée relativement précise des réactions qui affectent chacune de ces espèces. Les graphes présentés ci-dessous montrent les valeurs significatives de ces critères en fonction de la position dans le réacteur, pour quelques unes des espèces radicalaires ou moléculaires importantes. Les espèces intervenant dans trop peu de réactions n'ont pas été reportées car ne présentant que peu d'intérêt. Nous n'avons pas non plus représenté les molécules en C4, car nous sommes focalisés sur les produits primaires de la pyrolyse et ceux conduisant au benzène par la voie C3.

Ces graphes présentent des valeurs normalisées. Ils montrent l'importance relative d'une voie réactive par rapport à une autre en un point donné du réacteur. Celui-ci

n'étant pas homogène en température, on ne peut pas déterminer si une voie localement importante a une importance significative à l'échelle du réacteur. En particulier, les réactions importantes en sortie de réacteur n'ont que peu de sens, excepté certaines recombinaisons radicalaires.

Espèce H

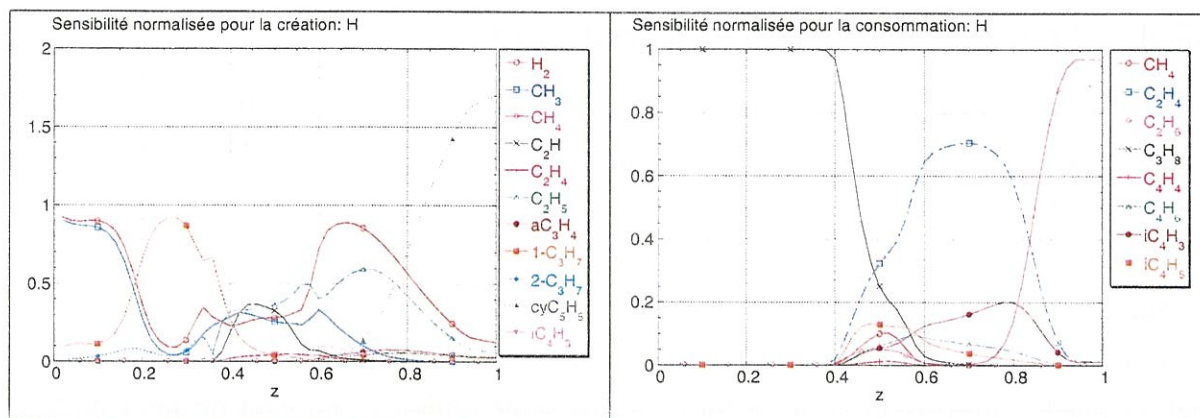
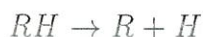


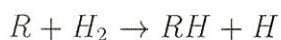
Fig. 4.27 – Critères B_i^p et B_i^c pour H . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Le radical H provient essentiellement de deux types de réactions :

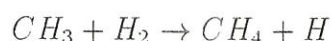
1. Une réaction de décomposition unimoléculaire :



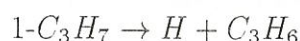
2. Une réaction bimoléculaire (métathèse) :



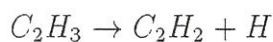
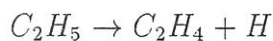
Le graphe 4.27 montre que les réactions de métathèse sont importantes pour les températures faibles ou moyenne c'est à dire $z < 0,2$ ou $z > 0,6$. Les radicaux pour lesquels l'allure de la courbe du critère B_H^p suit celle de H_2 sont impliqués dans ce type de réaction. Ainsi, en entrée de réacteur, la réaction prédominante pour la formation de H est :



Les courbes n'étant pas parfaitement superposées, d'autres radicaux doivent intervenir minoritairement. Vers $z=0,3$, la contribution des métathèses diminue au profit d'une β -scission : en effet, la courbe de $1-C_3H_7$ est seule, et l'on doit donc avoir une décomposition unimoléculaire :

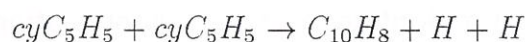


Dans la zone chaude, il est plus difficile d'associer une réaction déterminante ; néanmoins, on voit que les espèces principales sont H_2 , CH_3 , C_2H_3 , et C_2H_5 . H_2 n'étant pas majoritairement influent, on en déduit qu'il doit y avoir une part importante de décompositions unimoléculaires :



En sortie de zone chaude, H_2 redevient une espèce majoritairement importante et réagit par métathèse avec C_2H_5 .

En zone froide aval, la production de H est fortement liée à la concentration en radicaux cyclopentadiényl (cyC_5H_5), puisque le critère B_H^p est supérieur à 1. Ceci montre une forte sensibilité qui ne peut s'expliquer que par une réaction des radicaux cyclopentadiényl entre eux, en l'occurrence :



En ce qui concerne la consommation de H , celui-ci réagit essentiellement avec le propane C_3H_8 , tant que celui-ci est en quantité suffisante. Dans la région la plus chaude, le méthane qui est l'un des principaux sous-produits de la pyrolyse, réagit un petit peu avec H , mais c'est surtout C_2H_4 qui réagit, sans que l'on puisse déterminer s'il s'agit d'une addition ou d'une métathèse.

Il faut également noter le rôle important joué par les espèces en C4 (iC_4H_3 , iC_4H_5 , C_4H_4) dans la consommation de H .

Espèce H_2

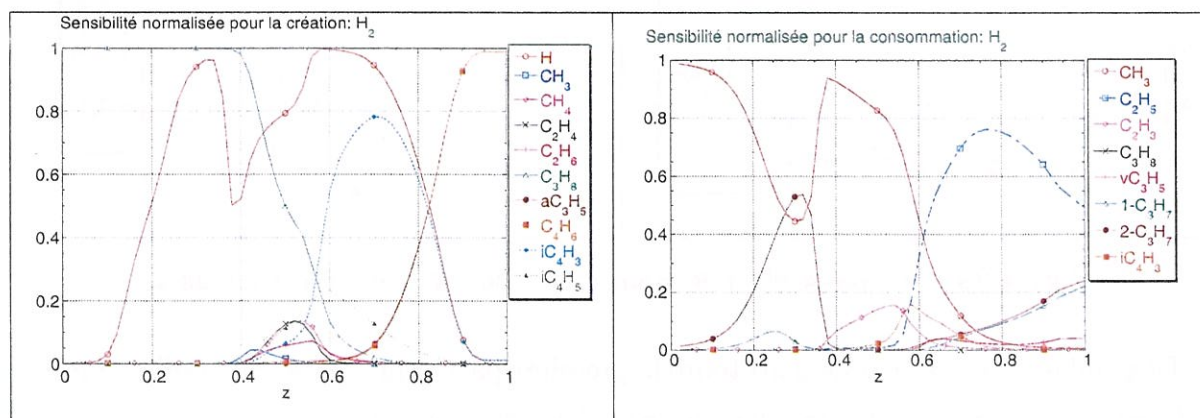
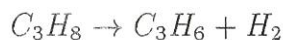


Fig. 4.28 – Critères B_i^p et B_i^c pour H_2 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

H_2 ne peut être formé que par recombinaison de radicaux H , par métathèse (avec H), ou par une déhydrogénation moléculaire. Compte tenu de la faible concentration en protons, la recombinaison est peu probable par rapport aux autres réactions.

Dans la première partie du four, H_2 provient exclusivement du propane. Dans la zone la plus froide, aucune autre espèce n'influe sur la création de H_2 ; on a donc une décomposition unimoléculaire³ :

³Cette réaction moléculaire peut paraître étonnante. Elle est tirée des travaux de Tomlin *et al.* [156] sur la réduction de mécanisme pour le craquage du propane où elle semble jouer un rôle important.



Au fur et à mesure que la température augmente, H joue un rôle progressivement plus important.

Il est étonnant de constater qu'au plus fort de la zone chaude, C_3H_8 joue encore un rôle prépondérant sur la formation de H_2 , et qu'à partir de $z = 0,3$ c'est à 50% par décomposition unimoléculaire.

Les métathèses ne prennent de l'importance qu'à partir de $z = 0,4$, alors que des espèces comme CH_4 , C_2H_4 , ou iC_4H_5 influent légèrement sur la production de H_2 .

Deux espèces contribuent majoritairement à la consommation du dihydrogène : CH_3 dans la partie chaude et amont du réacteur, C_2H_5 dans la partie aval. Dans la zone de température intermédiaire, les radicaux issus du propane ($2-C_3H_7$ et dans une moindre mesure $1-C_3H_7$) semblent se recombinaison pour redonner du propane.

Espèce CH_3

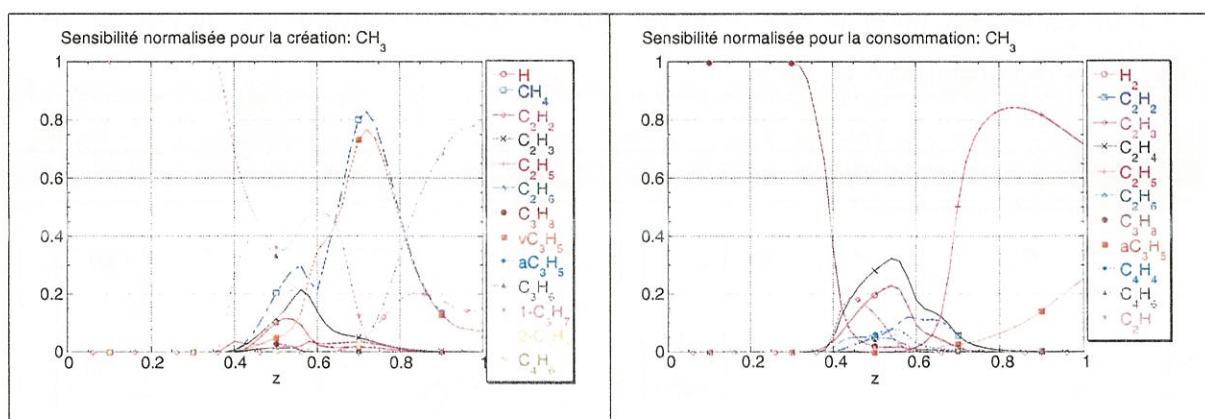
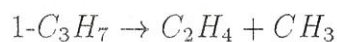
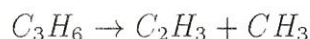


Fig. 4.29 – Critères B_i^p et B_i^c pour CH_3 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Le graphe 4.29 montre que dans toute la première partie du réacteur, le radical méthyl CH_3 est produit par β -scission. Dans un premier temps on a :

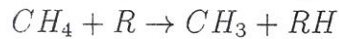


puis



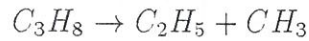
Le méthane est un produit primaire de la pyrolyse, mais relativement stable ; ce n'est qu'au centre du four, où la température est maximale, que CH_4 peut être décomposé par métathèse pour former CH_3 :

D'autres voies étant également prises en compte pour passer de C_3H_8 à C_3H_6 , nous avons considéré que cette réaction moléculaire n'était pas une réaction globale et nous avons décidé de conserver cette réaction dans notre mécanisme.



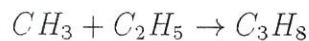
En sortie de réacteur, on a essentiellement des métathèses, car il n'y a pas suffisamment d'espèces susceptibles de donner CH_3 par β -scission.

CH_3 est peu sensible à C_3H_8 en particulier dans la zone amont du réacteur, ce qui montre que la réaction d'amorçage :



n'est pas prépondérante.

CH_3 ne réagit que par métathèse dans la première partie du réacteur, avec les espèces majoritaires : C_3H_8 , puis H_2 et C_2H_4 . En sortie, la contribution de C_2H_5 est importante, vraisemblablement liée à la recombinaison avec CH_3 :



Ceci est cohérent avec le profil de C_3H_8 qui présente un minimum en zone chaude puis réaugmente.

Espèce CH_4

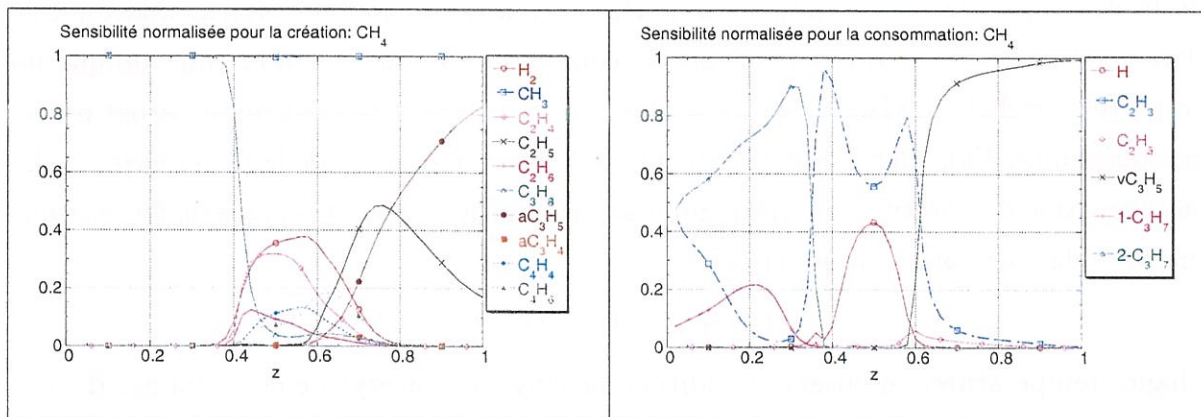


Fig. 4.30 – Critères B_i^p et B_i^c pour CH_4 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Le méthane est formé à partir du radical méthyl qui réagit avec les espèces moléculaires majoritaires : d'abord C_3H_8 dans la partie froide, puis H_2 et C_2H_4 et dans une moindre mesure C_2H_6 , C_4H_4 et C_4H_6 .

CH_4 est relativement peu réactif. Le graphe qui en résulte pour sa consommation est relativement simple : aux températures moyennes ($z=0,2$), CH_4 est consommé par les produits primaires $1-C_3H_7$ et surtout $2-C_3H_7$ (En effet $1-C_3H_7$ a plutôt tendance à se décomposer par β -scission). Pour les températures intermédiaires, CH_4 est plutôt sensible à C_2H_3 et à haute température à H .

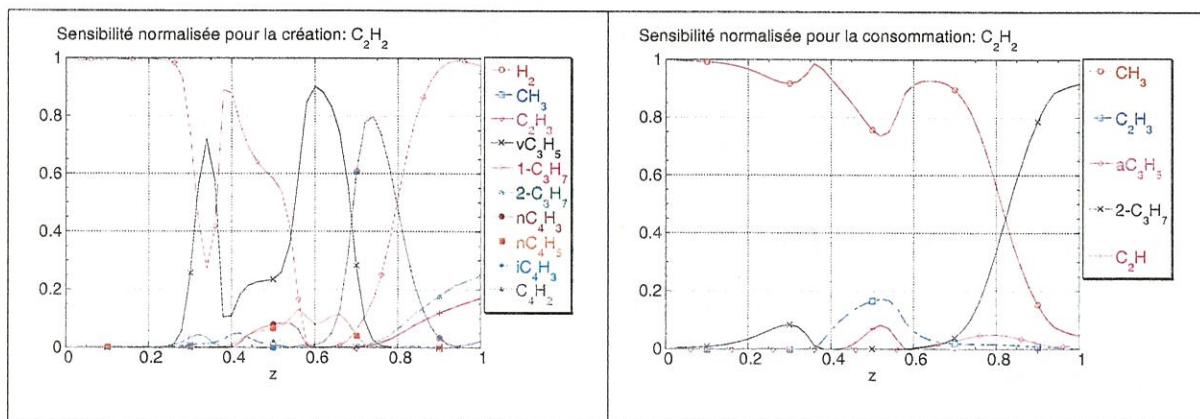
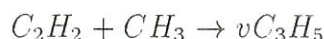


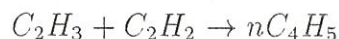
Fig. 4.31 – Critères B_i^p et B_i^c pour C_2H_2 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Espèce C_2H_2

Le graphe 4.31 montre qu'il existe préférentiellement deux voies de formation de l'acétylène. La première est une déshydrogénation du radical vinyl C_2H_3 , voie classiquement présentée dans la littérature. Cependant, on ne présage pas du fait que la déshydrogénation soit unimoléculaire ou bimoléculaire. La deuxième est la décomposition du radical vC_3H_5 . La déshydrogénation prédomine à basse et à haute température, alors que la décomposition de vC_3H_5 est importantes aux températures intermédiaires. Une relative symétrie des courbes de critère de consommation ou de production indique un comportement dicté par la température, alors que des allures dissymétriques seront plutôt caractéristiques d'un effet d'enrichissement ou d'appauvrissement de la phase gazeuse. La consommation de l'acétylène correspond essentiellement à la réaction inverse de celle que l'on vient de voir pour la production :



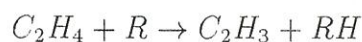
A haute température, on observe l'addition du vinyl sur l'acétylène pour donner du 1,3-butadiényl :



On vient de voir qu'il existait potentiellement deux voies pour expliquer la formation de l'acétylène : par les radicaux vC_3H_5 et par les radicaux C_2H_3 . Il est donc intéressant de déterminer la provenance de ces radicaux.

Espèce C_2H_3

Le radical vinyl C_2H_3 est également formé selon deux mécanismes. Premièrement il est formé à partir de l'éthylène selon :



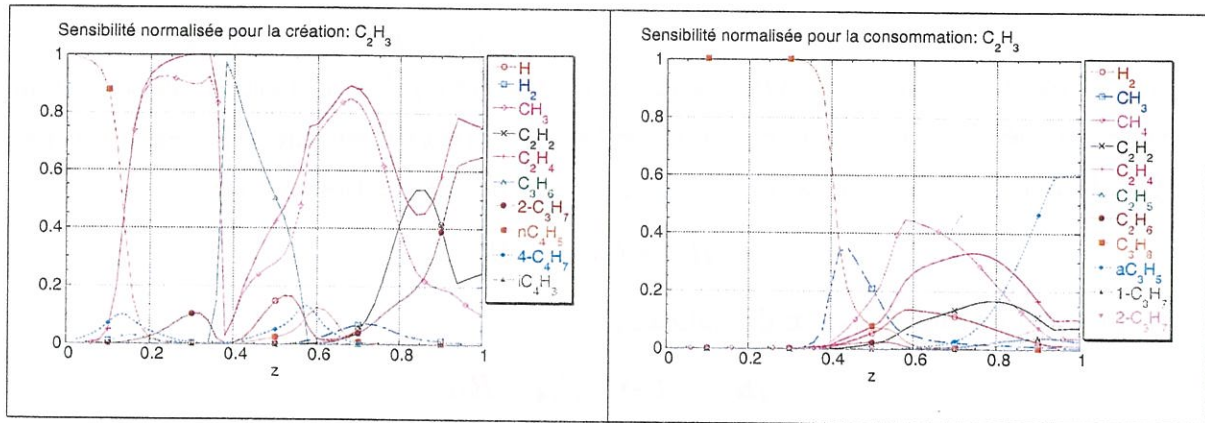


Fig. 4.32 – Critères B_i^p et B_i^c pour C_2H_3 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Le radical R est majoritairement le radical méthyl. Pour les températures plus élevées, on a une décomposition unimoléculaire du propène :



Cette voie est limitée à la zone chaude, et représente 50 % de la production de vinyl. Le fait que cette voie est limitée à une zone relativement étroite est vraisemblablement lié au fait que la quantité de propène devient rapidement très faible.

Espèce C_2H_4

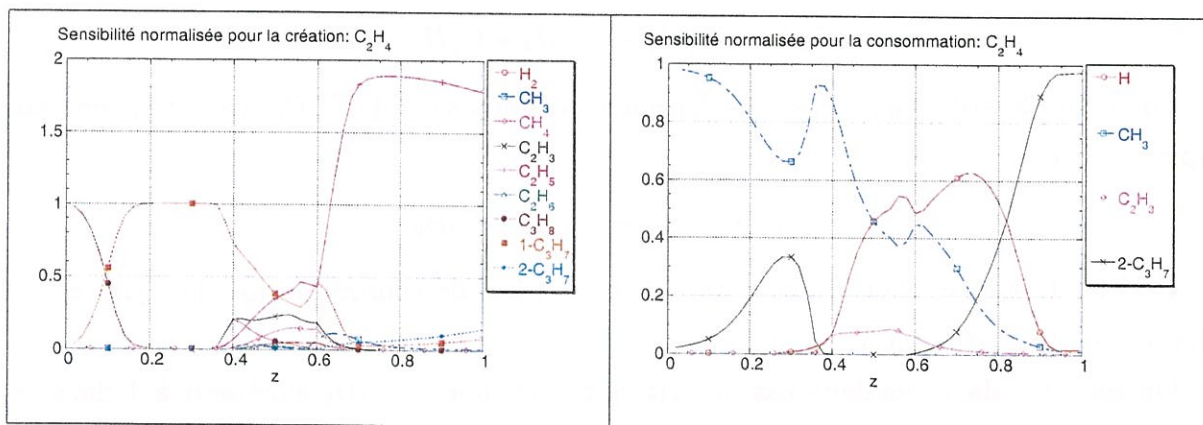
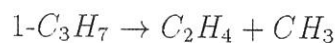
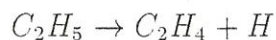


Fig. 4.33 – Critères B_i^p et B_i^c pour C_2H_4 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

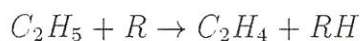
L'éthylène est l'un des produits que l'on obtient majoritairement. Le graphique 4.33 montre que dans la première partie du réacteur, il est exclusivement obtenu à partir du propane ou du 1-propyl. La contribution du propane réagissant avec le vinyl est vraisemblablement négligeable, car elle est limitée à une zone où la température reste faible. On a donc comme source principale d'éthylène la β -scission :



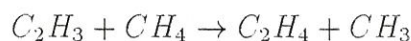
Il est intéressant de noter que contrairement à ce qui est généralement proposé ([71]), C_2H_4 ne provient pas de la déshydrogénation directe de C_2H_5 . Ce n'est qu'au sein de la zone chaude que C_2H_5 a une influence non négligeable. Il est cependant difficile d'attribuer un type de réaction bien précis. Il peut s'agir d'une décomposition directe :



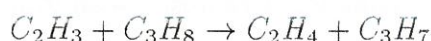
ou encore d'une dismutation de radicaux :



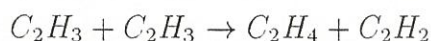
Une autre source d'éthylène non négligeable en zone chaude est le radical vinyl. Mais tout comme pour C_2H_5 , il est difficile de déterminer son mode de réaction. Ce peut être par métathèse avec CH_4 :



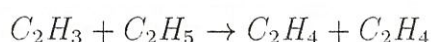
ou encore avec C_3H_8 , pour $0,35 < z < 0,4$:



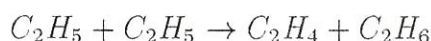
Cependant une dismutation n'est pas exclue :



ou encore



En sortie de zone chaude, on a clairement dismutation de C_2H_5 , car le critère est supérieur à 1 :



Ceci peut être confirmé en considérant les courbes de consommation de C_2H_5 et de production de C_2H_6 (4.34)

On retrouve dans ces deux cas un critère par rapport à C_2H_5 supérieur à 1 dans la partie aval du réacteur. La courbe de consommation de C_2H_5 permet de localiser très précisément à partir de quelle position cette dismutation est effective, ($z=0,55$) et qu'entre $z=0,5$ et $z=0,55$ C_2H_5 réagit avec H_2 pour donner C_2H_6 , aspect que l'on retrouve sur les deux graphes.

Cependant, il est fort possible que cette recombinaison des radicaux C_2H_5 n'ait qu'une influence mineure car elle tient place essentiellement dans la zone froide aval.

On note, sur le graphe de l'éthane, que celui-ci est formé essentiellement par recombinaison des radicaux méthyl.

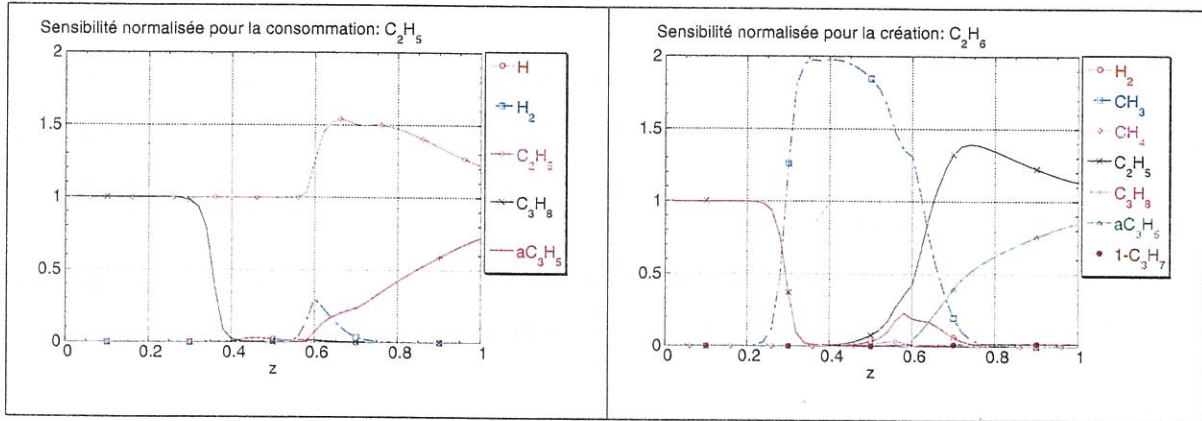


Fig. 4.34 – Critères B_i^c pour C_2H_5 (gauche) et B_i^p pour C_2H_6 (droite). 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

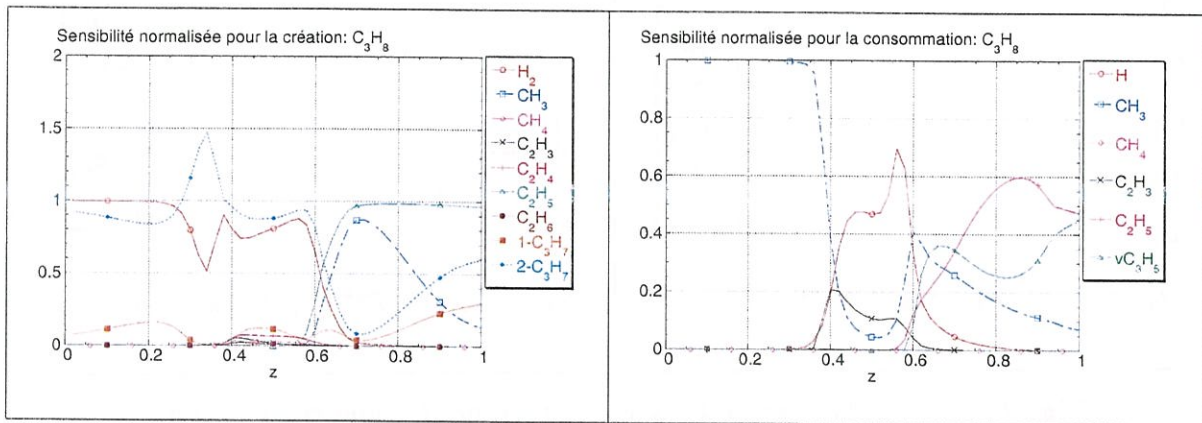
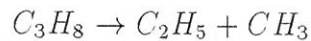


Fig. 4.35 – Critères B_i^p et B_i^c pour C_3H_8 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Espèce C_3H_8

Les calculs thermodynamiques indiquent que la décomposition du propane pur doit s'opérer par rupture d'une liaison carbone-carbone, plus fragile qu'une liaison carbone-hydrogène :



Le graphe de sensibilité de la consommation de C_3H_8 montre cependant que celui-ci est sensible à plusieurs radicaux : CH_3 (en entrée surtout), C_2H_5 (au centre du réacteur majoritairement).

La réaction de décomposition unimoléculaire a une forte énergie d'activation, et ne se produit que lorsque la température est suffisamment élevée ($z=0,5$). Néanmoins les réactions de métathèse sont plus efficaces pour les températures plus faibles. Les radicaux nécessaires à ces métathèses peuvent provenir directement de la décomposition unimoléculaire du propane, comme le méthyl, lequel rétrodiffuse vers la zone aval et l'entrée du réacteur, où il peut réagir avec le propane.

Cet effet que nous mettons en évidence est en fait commun à toutes les espèces ; il est juste plus aisé à noter dans le cas de la décomposition du propane. Paradoxalement, dans le cas d'un réacteur non homogène en température, la diffusion, qui tend à lisser les profils de pressions partielles avec des gradients moins prononcés, conduit à des interactions plus marquées entre chimie et transport.

La reformation du propane n'est que secondaire. On constate qu'elle est essentiellement liée au 2-propyl (le 1-propyl semblant conduire préférentiellement à une β -scission).

Espèce C_3H_3

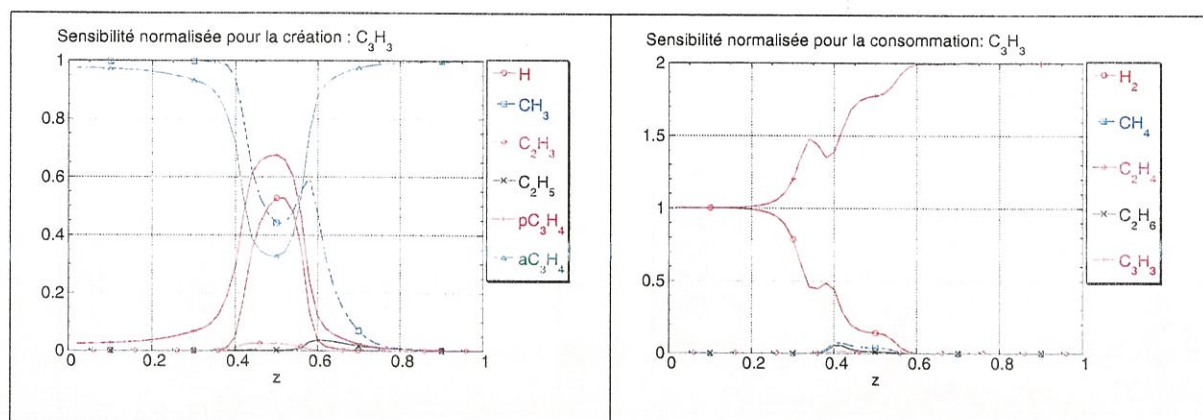


Fig. 4.36 – Critères B_i^p et B_i^c pour C_3H_3 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

De nombreux auteurs privilégient depuis quelques années le rôle du radical propargyl C_3H_3 dans la formation du benzène. La courbe de sensibilité de consommation du propargyl est caractéristique et montre bien la recombinaison des radicaux propargyl, car le coefficient de sensibilité est supérieur à 1. Partout où il vaut 2, on a exclusivement une recombinaison du propargyl. Cependant, cette recombinaison n'est efficace que si le propargyl est en quantité suffisante, c'est-à-dire dans les deux derniers tiers du réacteur. Dans le premier tiers du réacteur où il n'est pas encore formé et n'est présent que par effet diffusif, il réagit plutôt avec le dihydrogène.

Il est important de déterminer la provenance des radicaux propargyl. Logiquement, il provient des isomères allène et propyne. On a ici un comportement dicté par la température et non par un régime de transfert de masse. A haute température, c'est le propyne qui réagit avec l'hydrogène par métathèse, alors que pour les températures plus basses, c'est l'allène qui réagit avec le méthyl. On retrouve dans plusieurs cas une influence plus marquée de H par rapport à CH_3 en zone chaude par exemple dans le cas du benzène ou du naphthalène comme l'indique la figure 4.37.

Les courbes de sensibilité du propyne (fig. 4.38) et de l'allène (fig. 4.39) montrent que leur rôle dans la formation du propargyl peut être délicat à interpréter. Il semble qu'il

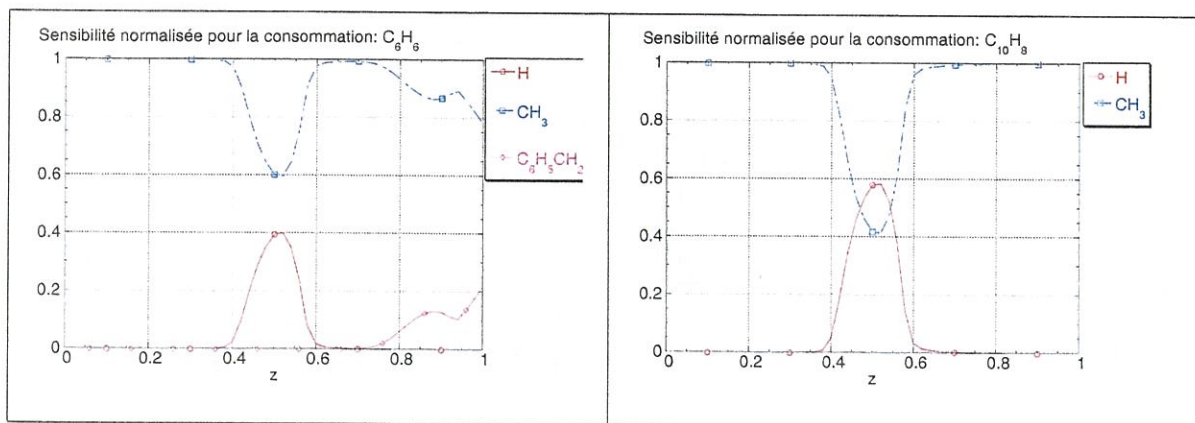
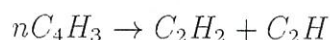


Fig. 4.37 – Critères B_i^c pour le benzène (gauche) et le naphthalène (droite). 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

existe pour ces espèces un subtil équilibre entre transfert de masse et cinétique chimique. On a vu qu'en zone chaude le propargyl venait du propyne lequel semble être formé par recombinaison de CH_3 et de C_2H . Quant au radical C_2H , il apparaît que sa formation correspond à la réaction :



Il ne s'agit donc pas d'une chaîne de réactions de déshydrogénation depuis le propane, comme on pourrait intuitivement le supposer, mais d'une voie de formation bien plus indirecte. Un petit peu en amont de la zone chaude, le propyne provient du propargyl même, celui-ci ayant été formé par une autre voie (allène par exemple) ou ayant rétrodiffusé depuis la zone chaude.

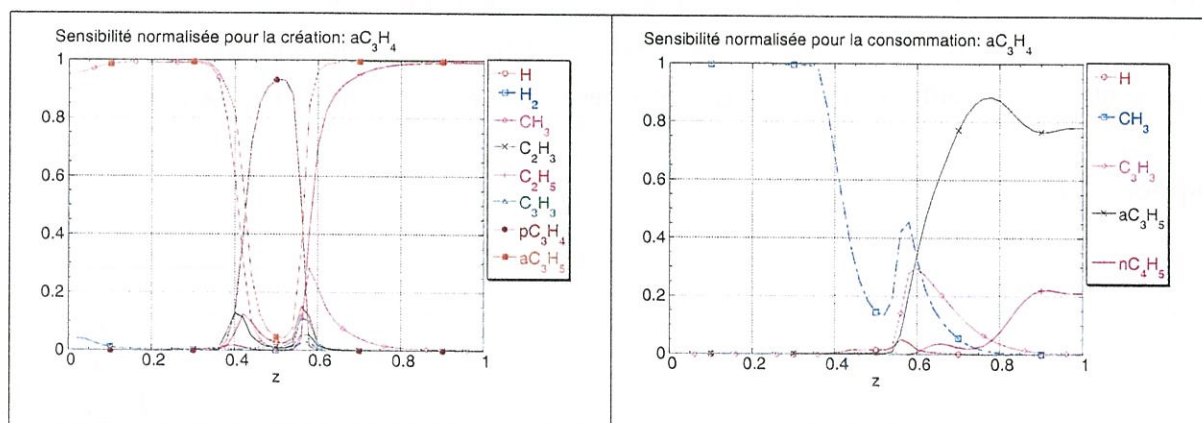
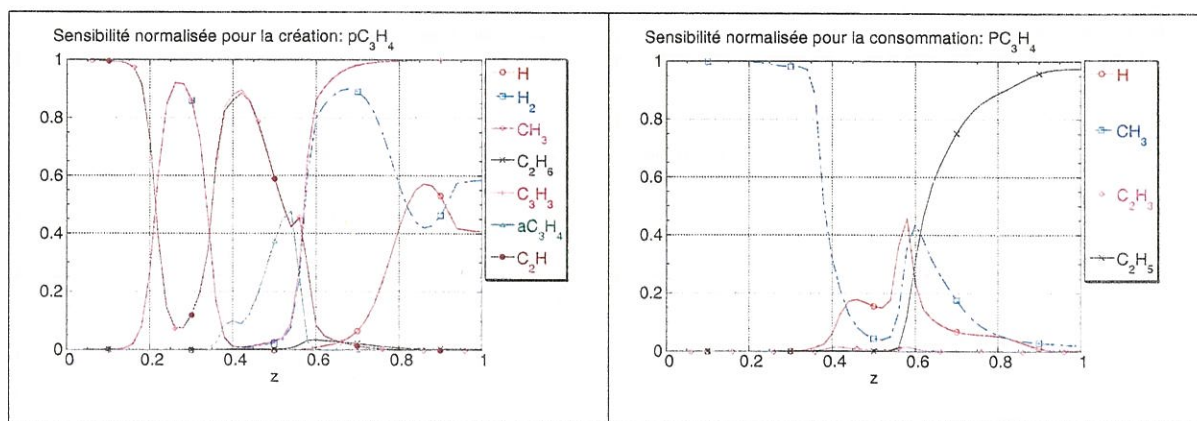
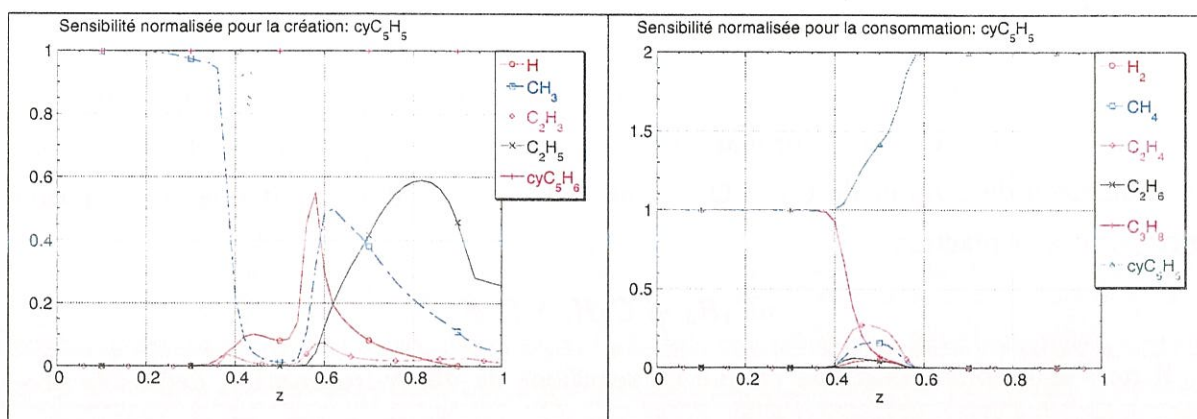


Fig. 4.38 – Critères B_i^p et B_i^c pour pC_3H_4 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Espèce cyC_5H_5

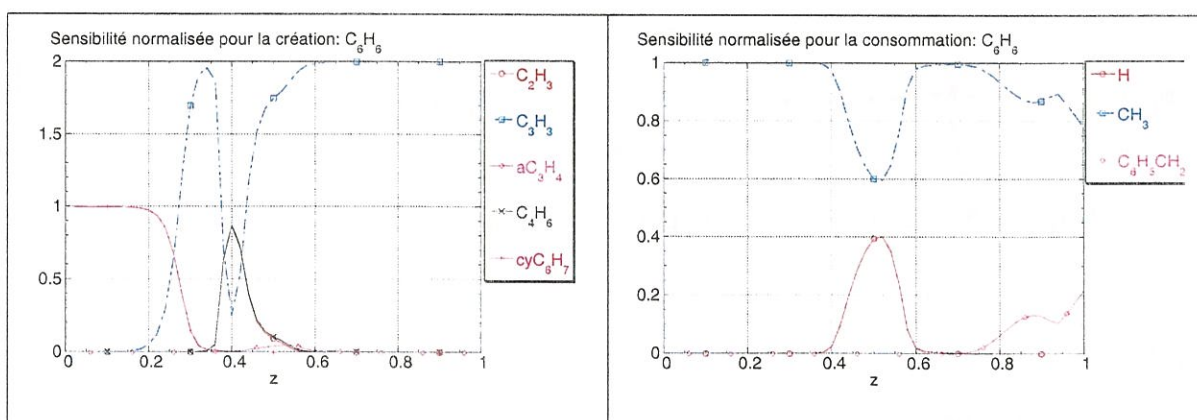
Le cyclopentadiényl cyC_5H_5 a été proposé comme précurseur du naphthalène. On constate qu'à partir du début de la zone chaude ($z=0,4$) et dans toute la partie aval


 Fig. 4.39 – Critères B_i^p et B_i^c pour aC_3H_4 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

 Fig. 4.40 – Critères B_i^p et B_i^c pour cyC_5H_5 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

du réacteur, on a essentiellement dimérisation du cyclopentadiényl. On peut noter la similarité avec la courbe de consommation du propargyl (fig. 4.36).

Le cyclopentadiényl est obtenu par déshydrogénation unimoléculaire du cyclopentadiène en zone chaude, et plutôt par métathèse dans les zones plus froides.

Espèce C_6H_6


 Fig. 4.41 – Critères B_i^p et B_i^c pour C_6H_6 . 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Le benzène présente trois voies de formation.

1. La première voie est une déshydrogénation de cyC_6H_7 . Celle-ci est limitée à l'entrée du réacteur et contribue vraisemblablement de manière marginale à la production globale de benzène.
2. La voie vraisemblablement la plus importante est celle passant par la dimérisation des radicaux propargyl, qui est effective pour les températures intermédiaires et en sortie de réacteur.
3. Pour les températures plus élevées, une voie apparemment importante passe par le 1,3-butadiène.

Espèce $C_{10}H_8$

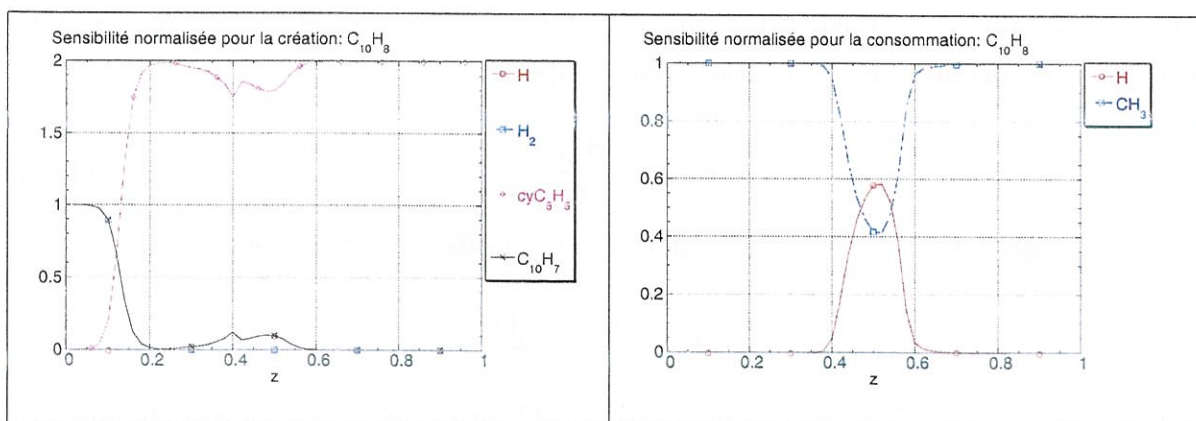


Fig. 4.42 – Critères B_i^p et B_i^c pour $C_{10}H_8$. 1300 K, 2000 Pa, $t_s=0,23$ s.

Sur la quasi-totalité du réacteur, le naphthalène est produit par dimérisation des radicaux cyclopentadiényl.

Conclusion

Les critères modifiés B_i^p et B_i^c peuvent parfois procurer des renseignements très précieux pour la compréhension d'un mécanisme réactionnel, et nous permettent d'identifier certains processus de création ou de disparition des espèces chimiques. Cela reste cependant une méthode lourde, car elle nécessite d'étudier systématiquement toutes les espèces. Si le mécanisme comprend n espèces, cela requiert l'estimation de $2n^2$ coefficients en chacun des temps de calcul, s'il s'agit d'un calcul instationnaire, ou en chacun des points de calcul, s'il s'agit d'un calcul à l'état stationnaire comme dans notre cas.

4.5.5 Analyse en composantes principales

Dans cette partie, la réduction du mécanisme en termes de nombre de réactions chimiques sera abordée. De nombreuses méthodes plus systématiques ont été mises en œuvre pour la réduction d'un mécanisme chimique, généralement basées sur des techniques d'analyse de sensibilité [156, 177, 180, 181, 182]. Nous allons les présenter ci-après.

Une réaction j de constante de vitesse associée k_j sera importante pour l'espèce i si une variation de cette constante de vitesse conduit à une variation importante de la concentration de cette espèce. On peut alors écrire par un développement de Taylor :

$$c_i(t, k + \delta k) = c_i(t, k) + \sum_{j=1}^{nr} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \delta k_j + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{nr} \sum_{j=1}^{nr} \frac{\partial^2 c_i}{\partial k_l \partial k_j} \delta k_l \delta k_j + o(k^2) \quad (4.10)$$

En se limitant au premier ordre, on définit un coefficient de sensibilité qui est une mesure de l'importance de la réaction j pour l'espèce i :

$$s_{ij}(t) = \frac{\partial c_i(t)}{\partial k_j} \quad (4.11)$$

On peut également définir un coefficient de sensibilité log-normalisé :

$$\tilde{s}_{ij}(t) = \frac{k_j}{c_i(t)} \frac{\partial c_i(t)}{\partial k_j} \quad (4.12)$$

Il est toujours possible mais peu recommandé de calculer directement la matrice de sensibilité en perturbant localement les constantes de vitesse k_j . Ceci nécessite de déterminer la solution originale et la solution pour les constantes de vitesse perturbées. On pourra employer cette méthode si on étudie spécifiquement la sensibilité d'une seule réaction.

Si on différentie le système 4.4 par rapport à k_j , on obtient :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial c}{\partial k_j} = \frac{\partial f}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial k_j} + \frac{\partial f}{\partial k_j} \quad (4.13)$$

Cette relation représente une équation différentielle, dont l'inconnue est précisément la matrice de sensibilité. Cette équation fait également apparaître le terme $\frac{\partial f}{\partial c}$, qui est également la jacobienne du système différentiel $J(t)$ pour la conservation des espèces. Plusieurs auteurs (Leis et Kramer [183], Dunker [184]) ont proposé des algorithmes basés sur cette constatation et permettant la résolution simultanée des équations de conservation des espèces et de la matrice de sensibilité. Ces méthodes sont appelées méthodes directes.

Le deuxième membre de cette équation différentielle est une matrice de sensibilité des taux de réaction. Vajda *et al.* [182] ont montré qu'une réaction présentant une faible

importance au vu des coefficients de sensibilité au taux de réaction, était également non importante pour la matrice de sensibilité des concentrations. Au contraire, si les coefficients de cette matrice sont grands, l'intégration temporelle de cette équation différentielle conduira à des coefficients de sensibilité pour la concentration également importants.

Sous forme log-normalisée, le système s'écrit :

$$\frac{d}{dt}\tilde{S}_j = \tilde{J}\tilde{S}_j + \tilde{F}_j \quad (4.14)$$

$\tilde{F}_j$ représente l'effet direct d'une perturbation de la constante de vitesse k_j , alors que $\tilde{J}\tilde{S}_j$ représente un effet indirect incluant les variations de concentrations dues à la perturbation. Ainsi la matrice de sensibilité pour les concentrations $\tilde{S}_j$ présente un effet mémoire rendant son interprétation difficile, et même rédhibitoire dans certains cas.

Il est donc plus judicieux d'utiliser la matrice $\tilde{F}_j$ pour déterminer quelles réactions jouent un rôle important, d'autant plus que son expression est algébriquement très simple :

$$\tilde{F}_{ij} = \frac{k_j}{f_i(k, c)} \frac{\partial f_i(k, c)}{\partial k_j} = \frac{\nu_{ij} R_j}{f_i} \quad (4.15)$$

où $f_i(k, c)$ est le taux de production (positif ou négatif) de l'espèce i , R_j , le taux de réaction de la réaction j , ν_{ij} , le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j .

Pour tirer des informations cinétiques de la matrice $\tilde{F}_j$, on peut calculer le critère global $\sum_{i=1}^n (\tilde{F}_{ij})^2$ qui tient compte de l'influence de la réaction j sur l'ensemble des espèces du système.

Ce critère objectif peut se mettre sous la forme vectorielle :

$$\sum_{i=1}^n (\tilde{F}_i)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln(f_i(k, c))}{\partial \ln k} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_i(\alpha, c) - f_i(\alpha^\circ, c)}{f_i(\alpha^\circ, c)} \right)^2 = Q(\alpha, c) \quad (4.16)$$

où $\alpha_j = \ln(k_j)$, et $\alpha_j^\circ = \ln(k_j^\circ)$

On montre que si le vecteur perturbé α est proche du vecteur original α° , le critère objectif peut être développé sous la forme :

$$Q(\alpha, c) \approx (\delta\alpha)^t \tilde{F}^t \tilde{F} (\delta\alpha) \quad (4.17)$$

En effectuant une analyse en composantes principales, c'est à dire en déterminant les valeurs propres et les vecteurs propres associés du produit croisé $\tilde{F}^t \tilde{F}$, on peut déterminer quelles sont les réactions importantes, mais également déterminer les interconnexions entre ces réactions. Les valeurs propres sont toujours réelles, car la matrice $\tilde{F}^t \tilde{F}$ est une matrice réelle symétrique.

Les valeurs propres et les vecteurs propres ont été calculés pour diverses conditions et pour divers points du réacteur. Une partie des résultats est présentée au tableau 4.5.5.

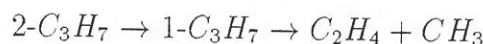
Valeur propre	Vecteur propre : composante (proportion)
4,34e10	83 (-0,64) 103 (0,68)
2,42e10	337 (0,64) 338 (-0,75)
2,03e10	75 (-0,51) 83 (0,64) 103 (0,49)
1,55e10	258 (-0,38) 269 (-0,35) 270 (0,59) 300 (-0,32) 301 (0,48)
8,04e10	108 (0,67) 109 (-0,73)
6,31e9	30 (-0,72) 31 (0,70)
2,81e9	208 (0,73) 213 (-0,57) 214 (-0,32)
1,17e9	168 (-0,50) 258 (0,32) 269 (-0,30) 270 (0,52) 300 (0,26) 301 (-0,40)
2,67e8	206 (0,70) 215 (-0,68)
8,89e6	371 (0,80) 372 (-0,59)
4,72e6	1 (0,86) 2 (-0,22) 11 (0,26) 12 (-0,24) 218 (-0,22)
1,02e6	1 (0,22) 11 (-0,55) 12 (0,51) 218 (-0,49)
3,83e5	277 (-0,77) 281 (0,59)
2,91e5	312 (-0,61) 314 (-0,28) 318 (0,72)
2,10e5	320 (-0,27) 322 (-0,53) 326 (0,80)
5,08e4	40 (-0,74) 75 (0,31) 83 (0,21) 95 (0,42)
2,70e4	127 (-0,22) 141 (-0,48) 159 (0,82)
4,28e3	1 (0,23) 246 (-0,28)
1,51e3	245 (0,45) 246 (-0,80) 366 (0,24)
1,09e3	202 (-0,70) 203 (0,72)
7,43e2	328 (0,91) 332 (-0,30)
5,49e2	176 (0,46) 214 (0,27) 283 (-0,77) 286 (0,24)
8,81e1	123 (0,66) 124 (-0,63) 141 (-0,24)
5,55e1	277 (0,41) 281 (0,52) 304 (-0,72)
4,39e1	223 (0,62) 227 (-0,75)
1,30e1	223 (-0,41) 227 (-0,52) 334 (0,74)
8,98e0	176 (-0,41) 281 (0,29) 283 (-0,35) 295 (-0,53) 304 (0,40)
8,09e0	141 (-0,40) 143 (0,31) 145 (0,32) 159 (-0,34) 258 (0,52)

Tab. 4.10 – Principales valeurs propres et vecteurs propres associés. T=1300 K., 2000 Pa., $t_s=2,3$ s., $z=0,4$; Pour les vecteurs propres le premier nombre est le numéro de la réaction suivi entre parenthèses de son coefficient dans le vecteur propre

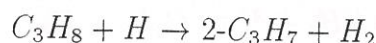
On constate généralement (mais pas forcément), que chacune des valeurs propres est plus particulièrement associée à une espèce chimique. Les valeurs propres les plus impor-

tantes correspondront à des espèces dont la vitesse de production ou de consommation est important.

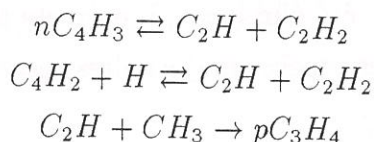
Ainsi la première valeur propre correspond au 1-propyl ($1-C_3H_7$), qui, au point considéré, se décompose essentiellement par β -scission pour former du méthyl et de l'éthylène. Il est essentiellement formé par isomérisation du 2-propyl ($2-C_3H_7$).



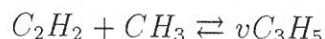
On retrouve ceci pour la troisième valeur propre, mais celle-ci fait apparaître la contribution de la formation de 2-propyl par métathèse. Comme cette valeur propre est plus faible que la première, cela indique peut-être que la formation du 2-propyl est une étape limitante.



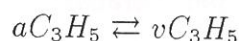
La quatrième valeur propre est intéressante, car elle semble indiquer qu'une voie importante de formation du propyne serait la recombinaison des radicaux C_2H et CH_3 . C_2H proviendrait alors de la décomposition de nC_4H_3 et de C_4H_2 , mais ces réactions semblent relativement équilibrées :



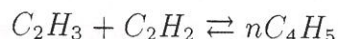
La cinquième valeur propre correspond à la production équilibrée de vC_3H_5 avec :



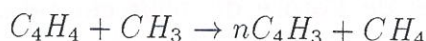
et dans une moindre mesure :



La sixième valeur propre suivante (6.31e9) indique que la voie de formation privilégiée de nC_4H_5 est l'addition du vinyl sur l'acétylène, mais que cette voie est équilibrée :

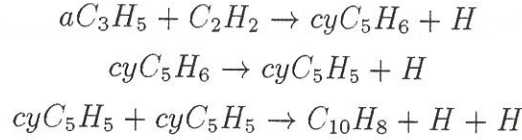


La quatrième et la huitième valeur propre donnent essentiellement les mêmes indications. Toutefois la huitième, plus faible, intègre la réaction :

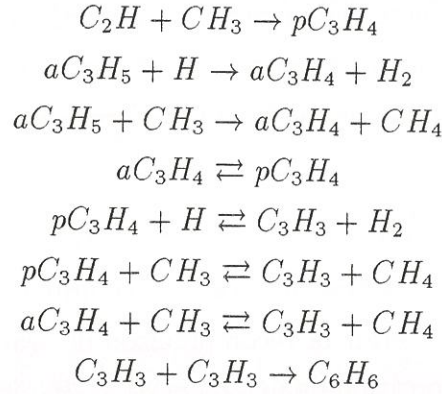


Ceci semble indiquer d'une part que nC_4H_3 doit être un précurseur important de C_2H , d'autre part que la formation de nC_4H_3 est limitée par la décomposition du vinylacétylène. Ceci correspond à ce qui a déjà été vu pour le 2-propyl.

Les valeurs propres 25 (4.39e1) et 26 (1.3e1) correspondent à la production et à la consommation respectivement du cyclopentadiène et du cyclopentadiényl, lequel se recombine en naphthalène :



L'analyse en composantes principales fait apparaître la voie en C3 comme voie privilégiée pour la formation du benzène. Elle correspond aux valeurs propres 23 (8.81e1) et 28 (8.09e0). Ces valeurs propres indiquent que l'on doit avoir :



Toutes les réactions n'intervenant pas dans des vecteurs propres dont la valeur propre associée est inférieure à 10^{-1} ont été éliminées; il en reste ainsi 136. L'erreur maximale par rapport au modèle A pour les espèces majoritaires reste inférieure à 5 %.

4.5.6 Conclusion

Nous avons utilisé plusieurs techniques pour réduire la taille du modèle chimique :

- Evaluation des taux de consommation
- Calcul des critères B_i préconisés par Turányi
- Analyse en composantes principales

L'utilisation des critères B_i n'a pas amené de résultats satisfaisants. Par contre, en les modifiant pour faire apparaître les parts liées respectivement à la création ou à la consommation, une méthode intéressante a été conçue. Celle-ci a apporté des éléments importants de compréhension du mécanisme.

Nous avons obtenu un mécanisme réduit B comportant 40 espèces et 136 réactions présentant des erreurs relatives de l'ordre du pourcent pour les espèces majoritaires (éthylène, dihydrogène, méthane, acétylène, diacétylène, benzène) par rapport au mécanisme de référence A.

4.6 Extension du modèle : vers les HAP

4.6.1 Introduction

L'analyse des vitesses de réaction et l'analyse en composantes principales a permis une meilleure compréhension des processus élémentaires lors de la pyrolyse du propane jusqu'à la formation du benzène et du naphthalène, ainsi qu'une réduction significative du modèle. Dans cette partie, le modèle est complété pour tenir compte d'autres espèces aromatiques, en particulier le phénanthrène et l'acénaphthylène. Les espèces conduisant à ces deux composés par un mécanisme de type HACA, ont été incluses : éthynylnaphtalène $C_{10}H_7C_2H$, éthynylnaphtalyl $C_{10}H_6C_2H$ et le phénanthryl $C_{14}H_9$. Marinov *et al.* [151] insistent particulièrement sur le rôle des radicaux stabilisés par résonance dans la formation de certains aromatiques. Le nouveau mécanisme tient compte du méthylallényl, du 1,2-butadiène qui semble être un de ses précurseurs, de l'orthoxylène et de son radical associé l'orthoxylyl.

Le modèle tient également compte de l'indène et de l'indényl, car Marinov *et al.* [151] ont proposé que la recombinaison de l'indényl avec le cyclopentadiényl pouvait conduire au phénanthrène.

Les formules semi-développées de ces espèces sont présentées dans le tableau 4.11.

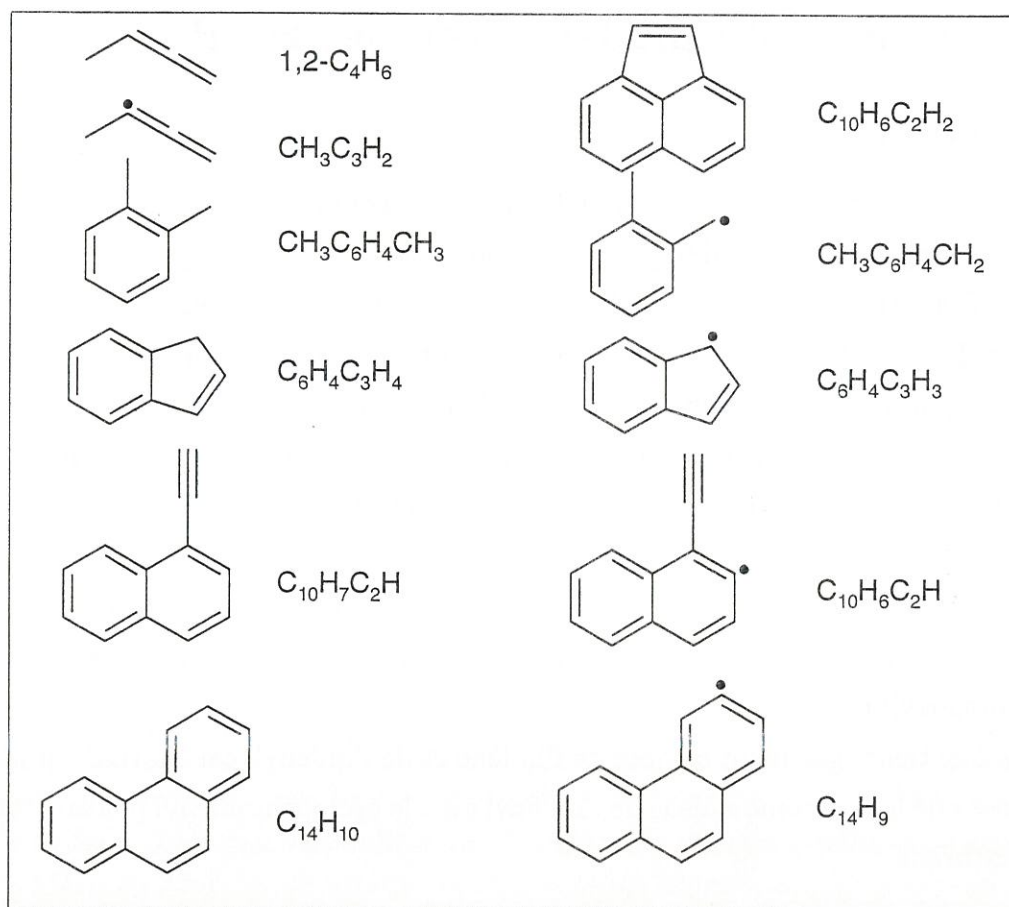
Une voie alternative pour la formation des radicaux cyclopentadiényl a été proposée par Marinov *et al.* [151] : plutôt que la décomposition de cyclopentadiène, elle fait appel à la réaction du propargyl avec le vinyl. Les paramètres cinétiques ont été calculés par les auteurs avec la méthode QRRK (Quantum Rice Ramsperger Kassel). Cette voie entre donc en compétition avec la formation du benzène, puisqu'elle consomme des radicaux propargyl également. En tenant compte de cette réaction, on constate en effet une forte augmentation de la concentration en naphthalène (provenant de la recombinaison des radicaux cyclopentadiényl) au détriment du benzène, si bien que ce dernier est généralement en quantité inférieure par rapport au naphthalène. Ce résultat semble indiquer que les constantes de vitesses de ces réactions doivent être évaluées avec plus de précision.

Le modèle C ainsi obtenu comprend 53 espèces allant jusqu'au phénanthrène (3 cycles) et tient compte de 205 réactions.

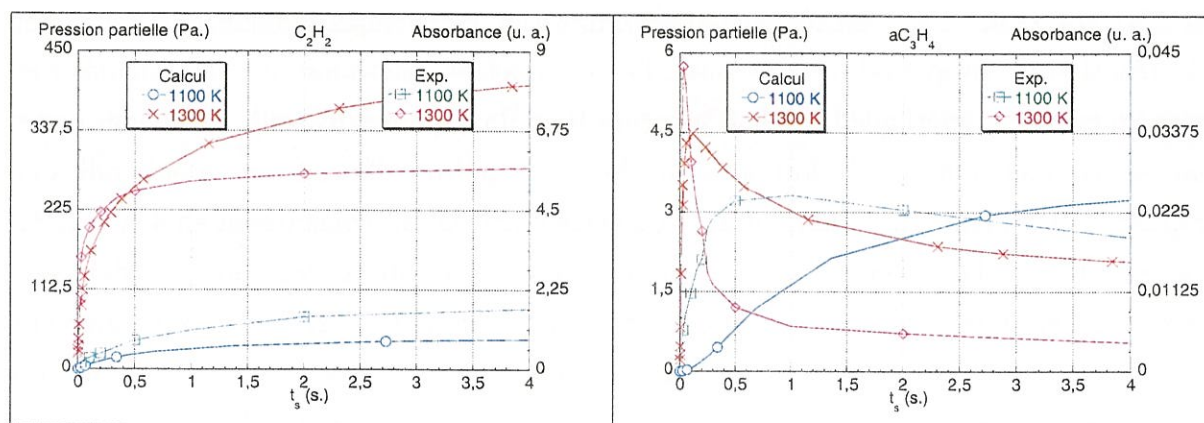
4.6.2 Comparaison avec l'expérience

Les résultats obtenus avec ce nouveau modèle ont été comparés avec l'expérience. Les espèces qui ne sont pas directement impliquées par les modifications du modèle B en modèle C ne présentent pas de différence significative.

Pour le diacétylène C_4H_2 , le profil à haute température (1300 K) est amélioré, car du



Tab. 4.11 – Espèces rajoutées pour le mécanisme C


 Fig. 4.43 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C₂H₂ à gauche; aC₃H₄ à droite

fait de la consommation des radicaux iC_4H_3 conduisant au phényl, l'équilibre est déplacé dans le sens de la consommation de C₄H₂. Cependant, on prévoit toujours une production croissante importante de diacétylène, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Dans le modèle utilisé, le diacétylène est un produit final qui n'est pas consommé, si ce n'est par les réactions inverses de sa production. Manifestement, le modèle doit être complété, et il est fort probable que les concentrations calculées pour C₄H₂ soient surestimées.

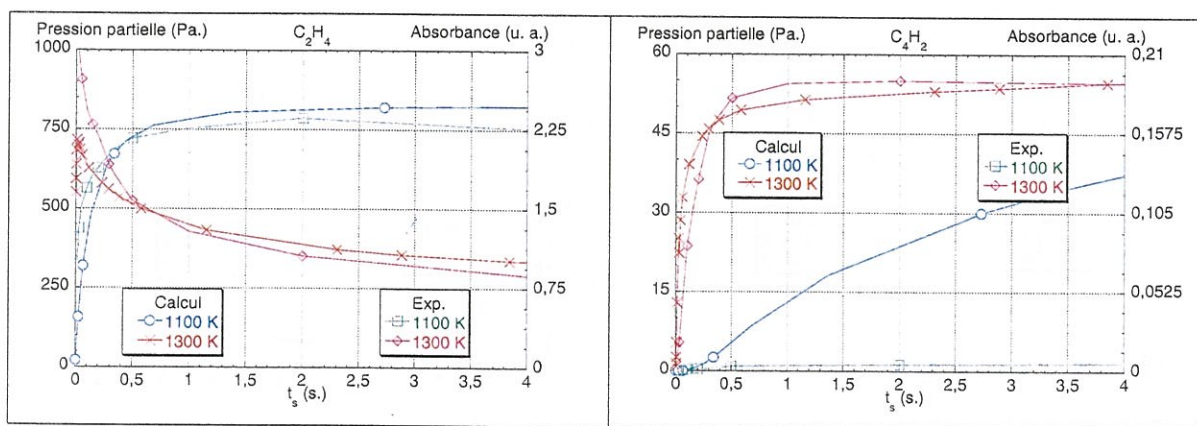


Fig. 4.44 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_2H_4 à gauche; C_4H_2 à droite

Pour le vinylacétylène également, la situation est sensiblement améliorée, l'écart entre les courbes expérimentale et théorique étant réduit par rapport à ce qui était observé pour le modèle A (fig. 4.13). Les résultats sont également meilleurs pour le 1,3-butadiène.

En fait, l'amélioration est surtout remarquable pour le benzène et le naphthalène. Pour le naphthalène, ceci est essentiellement lié au fait que l'on tient compte de la formation du cyclopentadiényl à partir du propargyl, ce qui explique la création rapide de naphthalène. D'autre part le naphthalène n'est plus un produit final du mécanisme, car il peut conduire à des espèces plus lourdes, par exemple, par un mécanisme de type HACA.

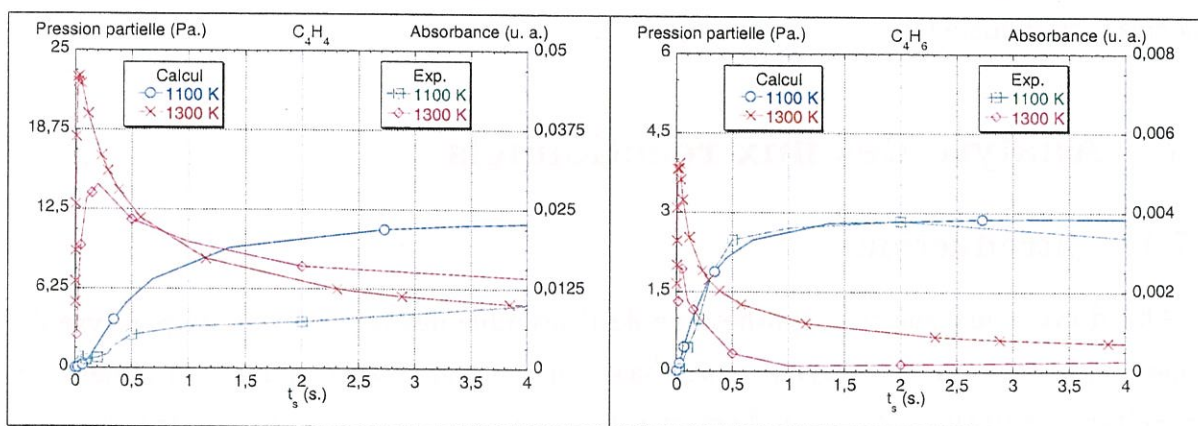
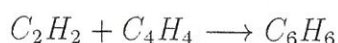


Fig. 4.45 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_4H_4 à gauche; C_4H_6 à droite

Nous avons également envisagé une réaction de formation du benzène proposée par Chanmugathas et Hecklen [185] :



Cette voie correspond à deux mécanismes distincts; néanmoins, elle conduit à une consommation très rapide du vinylacétylène, incompatible avec les résultats obtenus expérimentalement.

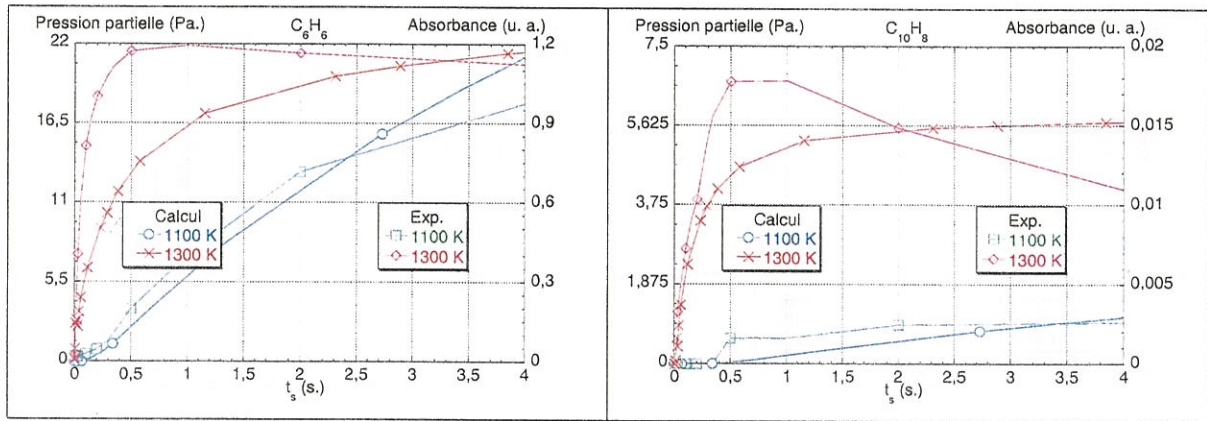


Fig. 4.46 – Effet du temps de séjour sur les pressions partielles. Comparaison avec l'expérience. 2000 Pa. C_6H_6 à gauche; $C_{10}H_8$ à droite

4.6.3 Conclusion

La mise en place du modèle C nous a permis d'obtenir une amélioration quant à la comparaison avec les tendances observées expérimentalement, en particulier pour le benzène et le naphthalène.

La seule espèce pour laquelle on observe encore une forte différence est le diacétylène. Ceci est vraisemblablement à mettre sur le fait que notre modèle ne tient pas compte d'éventuelles voies de décomposition du diacétylène en phase homogène.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser plus en détail aux flux réactionnels associés à ce modèle C.

4.7 Analyse des flux réactionnels

4.7.1 Introduction

Afin d'avoir une vue plus synthétique de l'ensemble des mécanismes de pyrolyse du propane, plusieurs tableaux synoptiques basés sur une analyse des flux réactionnels ont été réalisés. Cette analyse permet de mettre en évidence les principales voies de formation et de décomposition de certaines espèces sélectionnées dans le système.

Les différents schémas se lisent de façon similaire : une flèche indique la transformation d'une espèce (pas spécifiquement en une seule réaction chimique), et son épaisseur est proportionnelle au flux molaire associé à la transformation. Les nombres en rouge correspondent aux fractions pour lesquelles les transformations considérées contribuent à la décomposition de l'espèce concernée. De même, les nombres en vert correspondent aux fractions pour lesquelles les transformations considérées contribuent à la formation de l'espèce concernée.

L'ensemble du modèle a été divisé en quatre groupes que l'on peut résumer de la

manière suivante en fonction des espèces considérées :

1. Premières étapes de décomposition du propane, espèces en C2
2. Espèces en C3
3. Espèces en C4
4. Espèces aromatiques et polyaromatiques

L'analyse des flux réactionnels a été réalisée à deux cotes du réacteur : $z=0,4$ (début de zone chaude) et $z=0,5$ (centre du réacteur).

4.7.2 Décomposition du propane

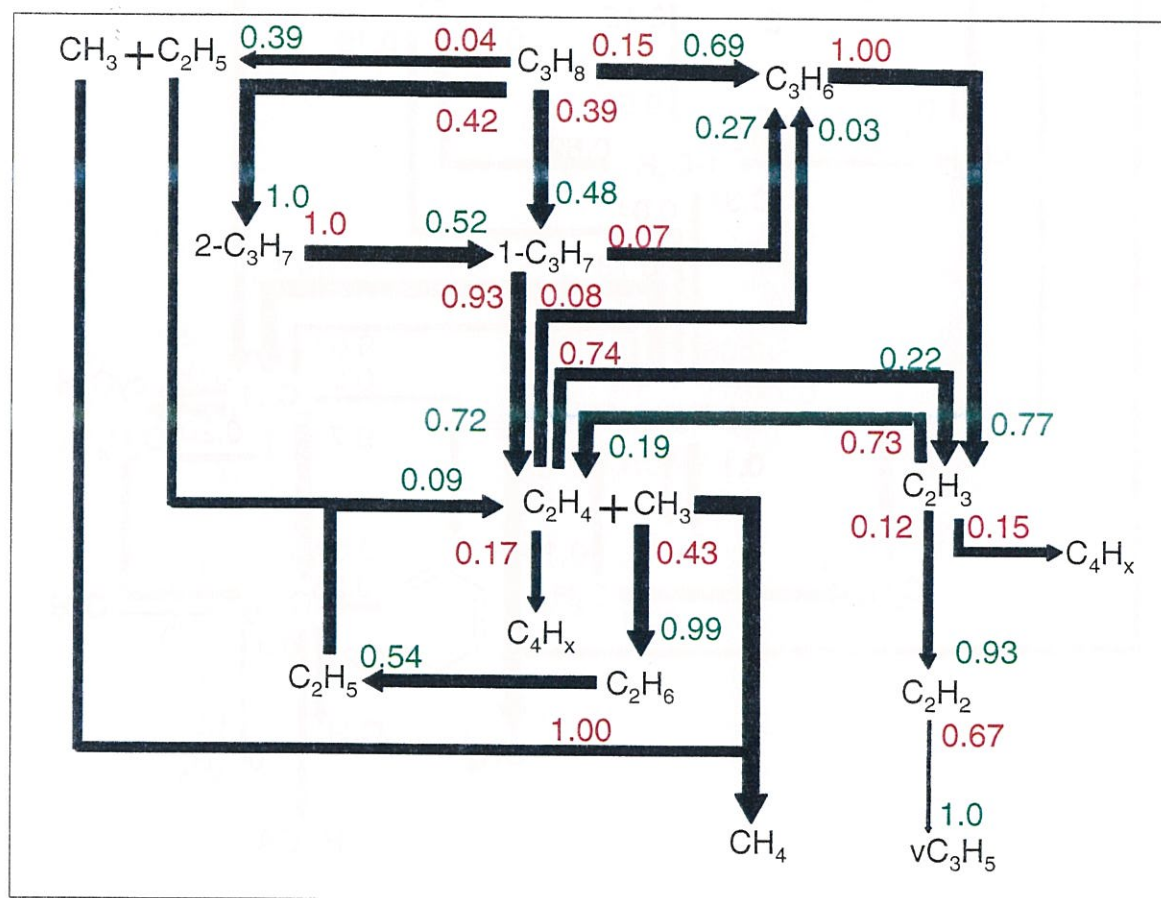
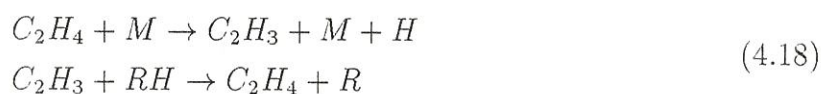


Fig. 4.47 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,4$; décomposition du propane

Comme l'indique la figure 4.47, le propane est essentiellement décomposé par métathèse pour donner les deux radicaux isomères du propyl, beaucoup plus que par décomposition unimoléculaire. Ceci montre l'importance de la rétrodiffusion des radicaux formés en zone chaude. Par voie de conséquence, l'éthylène ne vient pas essentiellement du radical C₂H₅, mais plutôt du 1-propyl à 72 %. L'éthylène se décompose alors en vinyl, mais ces deux espèces semblent en équilibre selon :



Finalement, l'acétylène est relativement peu produit, et la contribution à la formation d'espèces en C4 reste relativement faible.

Tout comme l'éthylène, les radicaux méthyl proviennent essentiellement de la décomposition du 1-propyl. Pour moitié, les radicaux méthyl réagissent par métathèse pour donner du méthane, et pour moitié ils se dimérisent pour donner de l'éthane. Il s'agit d'ailleurs de l'unique voie de formation de l'éthane.

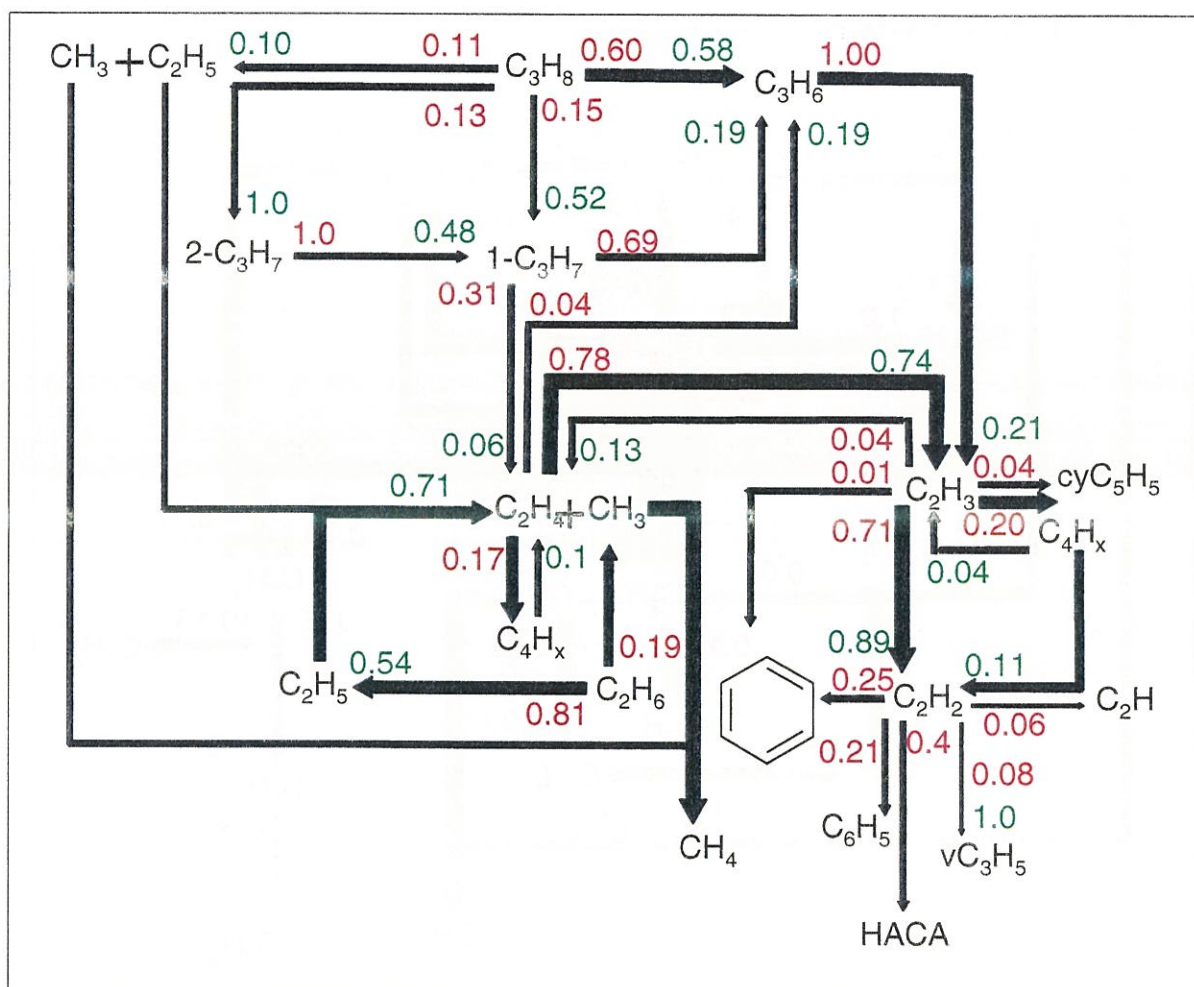


Fig. 4.48 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,5$; décomposition du propane

Le même type d'analyse peut être conduit au centre de la zone chaude (4.48). A ce niveau, le propane est largement consommé, si bien que les réactions faisant intervenir C_3H_8 et C_3H_7 deviennent minoritaires. L'éthylène qui était formé en début de zone chaude ne l'est plus au centre du réacteur, et a tendance à se décomposer en vinyl, lequel conduit majoritairement à l'acétylène. De même, l'éthane, instable à haute température se décompose en C_2H_5 et dans une moindre mesure en CH_3 . Alors qu'en début de zone chaude l'acétylène conduisait plutôt au propényl vC_3H_5 , il participe plutôt au centre de

la zone chaude, à la formation d'espèces aromatiques ou dérivées (C_6H_6 , C_6H_5) ou encore à celle d'espèces polyaromatiques par mécanisme HACA.

4.7.3 Réactions des C3

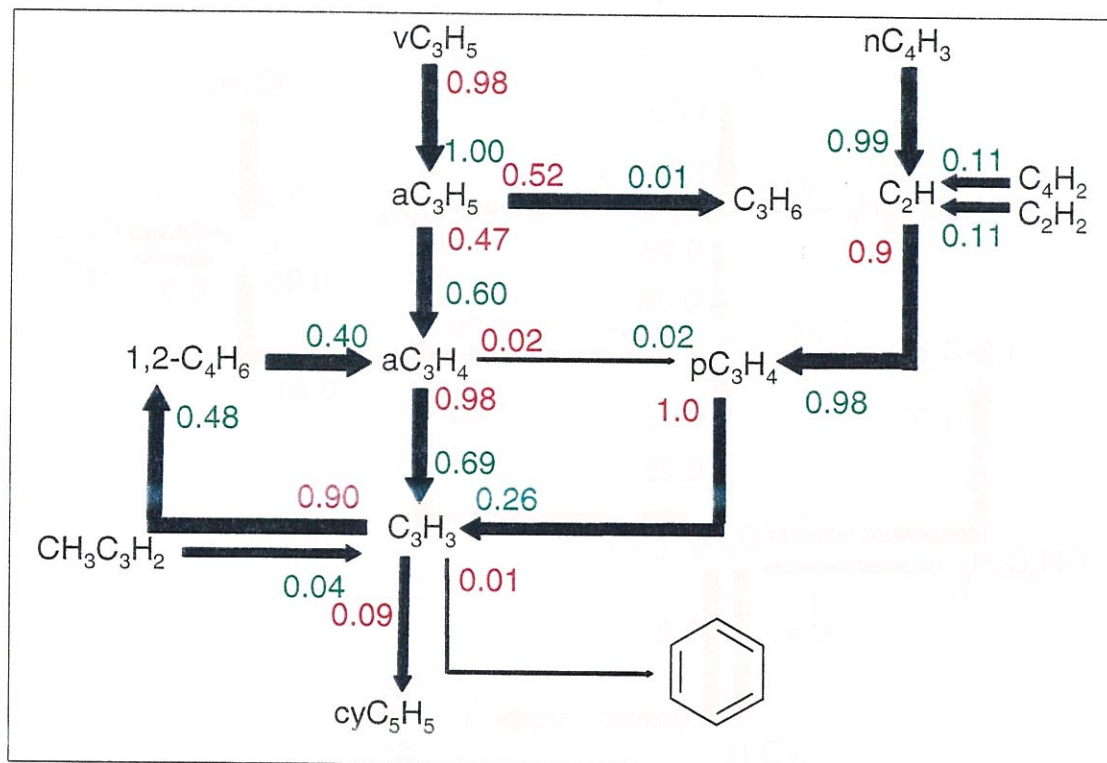


Fig. 4.49 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,4$; voie C3

La deuxième partie de l'étude des flux réactionnels concerne les espèces en C3. On a déjà pu noter sur les figures 4.47 et 4.48 que le propène obtenu par déshydrogénation du propane se décomposait en radicaux méthyl et vinyl. Le radical propényl vC_3H_5 ne vient donc pas de l'arrachage d'un proton au propène mais de l'addition de méthyl sur l'acétylène.

En début de zone chaude, le propényl vC_3H_5 s'isomérise en allyl aC_3H_5 . Ce dernier se convertit pour moitié en allène et pour moitié en propène, même si cela ne constitue qu'une voie très minoritaire de formation du propène (1 %). L'allène aC_3H_4 provenant à 60 % de l'allyl est en équilibre avec son isomère le propyne pC_3H_4 , l'équilibre étant légèrement déplacé vers ce dernier. La voie de formation prépondérante du propyne est la recombinaison des radicaux C_2H et CH_3 . Le radical C_2H est issu de la décomposition de nC_4H_3 . On constate que les espèces en C4 jouent un rôle important dans la formation de certaines espèces en C3. C'est le cas, comme on vient de le voir, du propyne par l'intermédiaire de C_2H , mais aussi de l'allène qui vient à 40 % du 1,2-butadiène.

Le radical propargyl vient en grande part de l'allène et dans une moindre mesure du

propyne. Cependant, vraisemblablement du fait d'une concentration encore trop faible, 1 % du propargyl seulement est converti en benzène. Une partie conduit au cyclopentadiényl (et donc au naphthalène) par addition sur du vinyl C_2H_3 . L'essentiel (90 %) conduit au 1,2-butadiène par addition de méthyl CH_3 . Ces observations sont à corrélérer avec l'abondance relative des radicaux CH_3 , C_2H_3 , C_3H_3 .

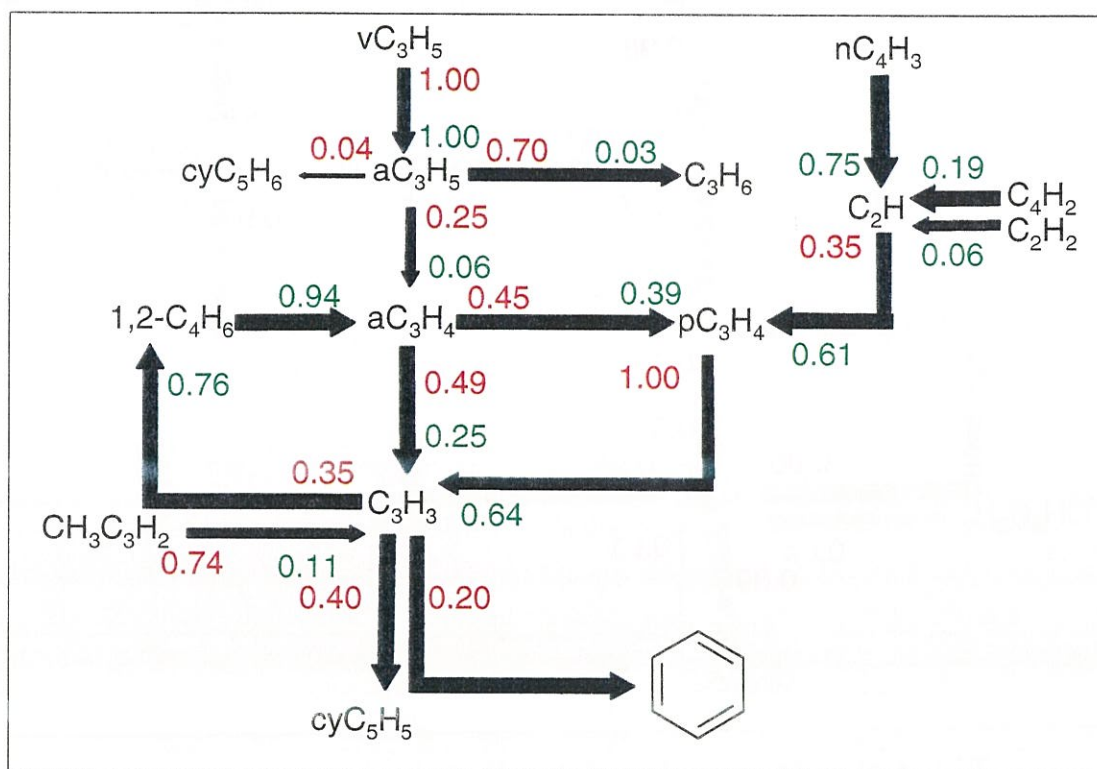


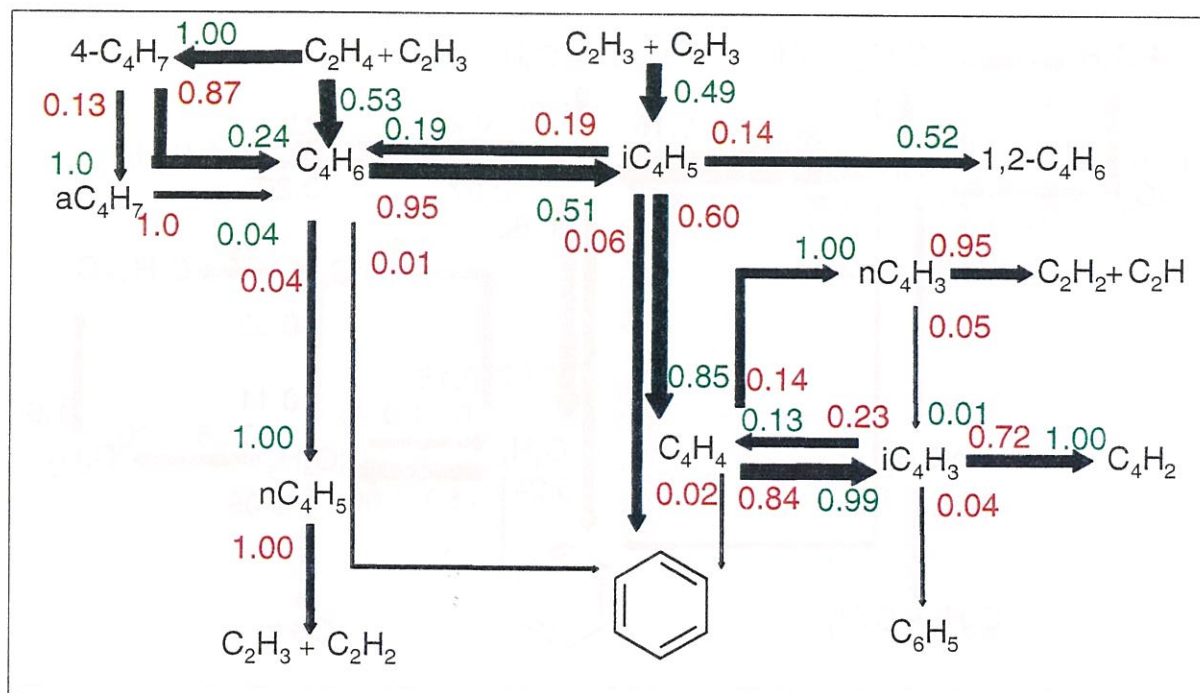
Fig. 4.50 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,5$; voie C3

Au centre du réacteur (fig. 4.50), on retrouve globalement les mêmes tendances, avec cependant quelques différences.

L'allène est préférentiellement formé à partir du 1,2-butadiène et non de l'allyl. L'allène à 45 % s'isomérise en propyne, lequel ne vient plus exclusivement de C_2H . Contrairement à la zone froide, le propargyl C_3H_3 est issu du propyne plutôt que de l'allène. Les réactions du propargyl avec lui-même ou avec le vinyl sont alors largement plus importantes et représentent respectivement 20 et 40 % des réactions de disparition du propargyl.

4.7.4 Réactions des C4

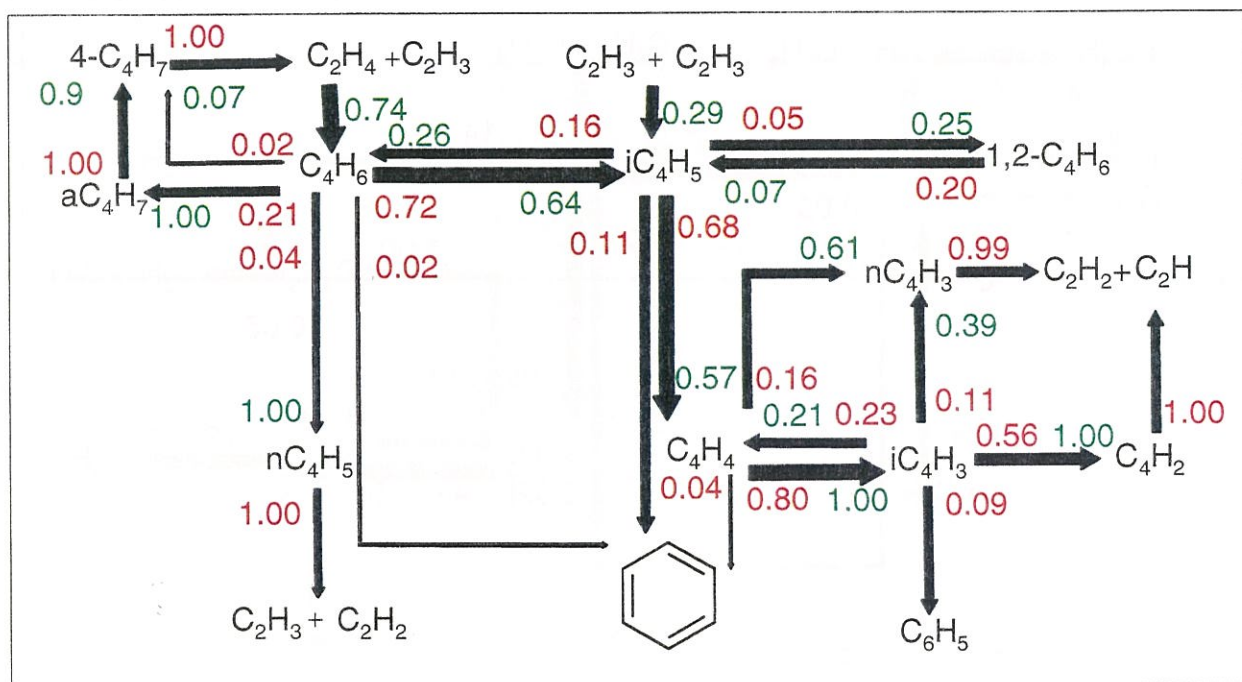
On a vu l'importance que revêtaient certaines espèces en C4 pour la production d'allène et de propyne. Dans cette partie, nous commenterons succinctement la formation des espèces en C4. Deux réactions sont essentiellement sources d'espèces en C4 : la réaction du vinyl sur lui-même, soit sur l'éthylène conduisant respectivement à iC_4H_5

Fig. 4.51 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,4$; voie C4

et 1,3- C_4H_6 . Le butadiène se décompose pour l'essentiel en iC_4H_5 . La formation de son isomère nC_4H_5 reste marginale, celui-ci se redécomposant en espèces en C2.

En zone froide, iC_4H_5 est avec le propargyl l'autre précurseur du 1,2-butadiène. Une part non négligeable (6 %) de iC_4H_5 conduit au benzène, ce qui en fait une voie largement favorable par rapport au propargyl. Pour l'essentiel iC_4H_5 se décompose en vinylacétylène C_4H_4 . Les réactions de décomposition mènent majoritairement à iC_4H_3 . Son isomère nC_4H_3 est produit en quantité beaucoup plus faible et se décompose pour donner le radical C_2H , précurseur du propyne. On constate donc que les voies C4 de précurseurs d'espèces en C3 sont des voies peu efficaces. iC_4H_3 est en équilibre avec C_4H_4 mais donne préférentiellement du diacétylène.

En zone chaude, on retrouve le rôle prépondérant des espèces iC_4H_5 et iC_4H_3 . Tout comme en zone froide, C_4H_6 est un précurseur important de iC_4H_5 , mais il tend à se convertir en radicaux C_4H_7 , lesquels se décomposent en espèces en C2 (en zone froide c'était le contraire). Le rôle du radical vinyl est moins marqué car son abondance est plus faible. Là aussi, C_4H_4 et iC_4H_3 sont en équilibre. L'isomérisation de iC_4H_3 en nC_4H_3 et la décomposition de C_4H_2 en C_2H ne sont plus négligeables, ce qui implique que la formation du propyne (et donc du propargyl) est favorisée en zone chaude, tout en passant par des intermédiaires en C4.

Fig. 4.52 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,5$; voie C4

4.7.5 Formations des composés aromatiques

A basse température, en début de zone, on constate que le benzène et le phényl sont formés préférentiellement à partir de iC_4H_5 et iC_4H_3 . Le benzène conduit au toluène soit directement, soit indirectement en passant par le phényl C_6H_5 . On note que la formation de phénylacétylène (deuxième étape dans la formation du naphthalène par un mécanisme HACA) est défavorisée par rapport à celle du toluène. Le rôle du méthylallényle dans la formation du benzyl et donc du toluène reste limité, dans la mesure où pour une grande part le méthylallényle se décompose en propargyle. Outre cette décomposition, le méthylallényle se dimérise en orthoxylyl et orthoxylyène. Le taux de production de ce dernier est le même que celui du dihydronaphtalène. La déshydrogénation du dihydronaphtalène en naphthalène est cependant limitée, le naphthalène provenant quasi-exclusivement de la dimérisation des radicaux cyclopentadiényle.

Dans la zone plus chaude, les radicaux stabilisés par résonance prennent une importance croissante. Ainsi, le propargyle prend une importance non négligeable dans la formation du benzène (22 %). De même la plus grande partie du benzyl et donc du toluène est issue de la combinaison des radicaux propargyle et méthylallényle. Le toluène semble relativement peu stable dans ces conditions et se décompose en benzène. De même, le phényle conduit au phénylacétylène plutôt qu'au toluène, contrairement à ce qui se passe en début de zone chaude.

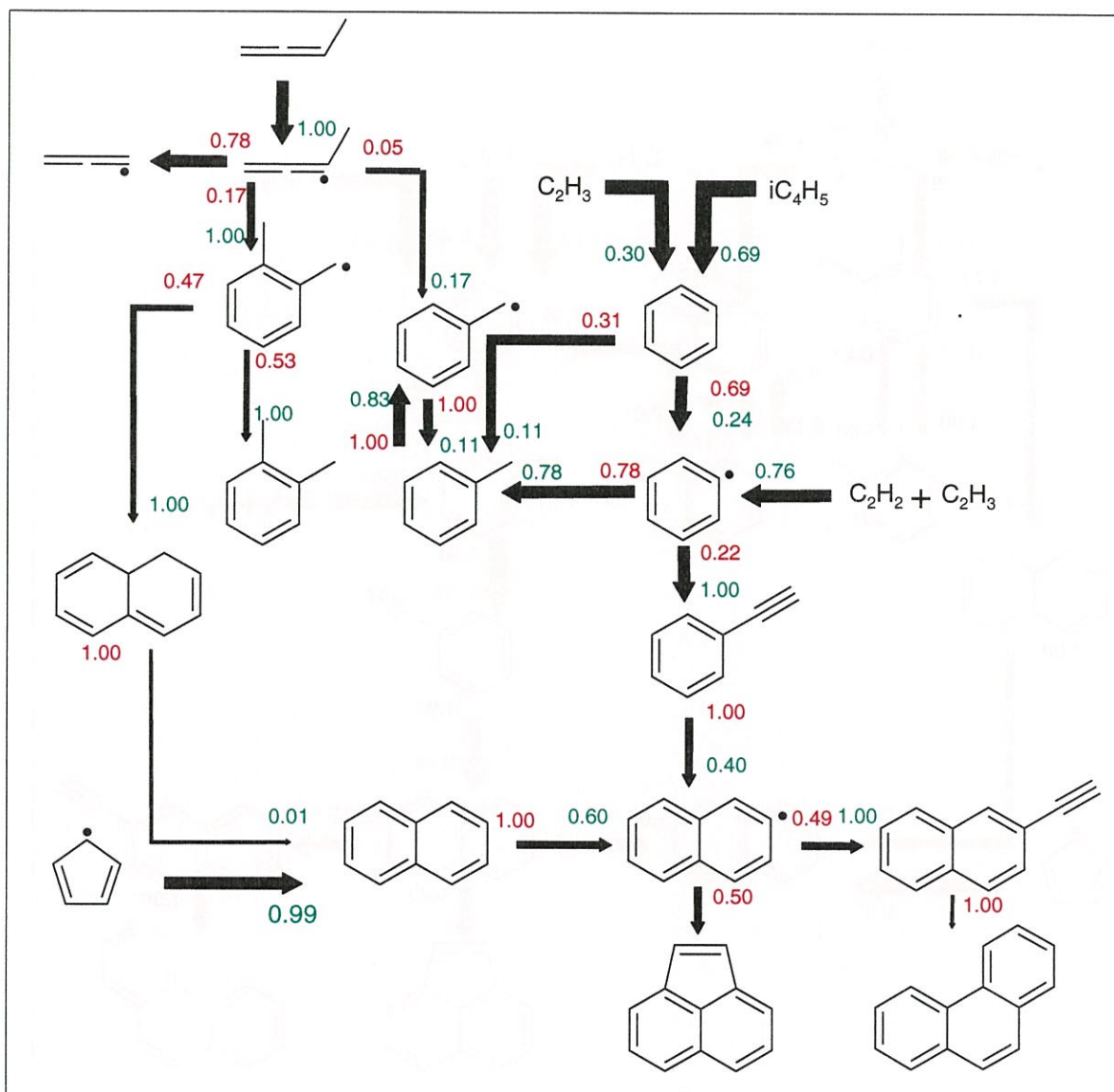
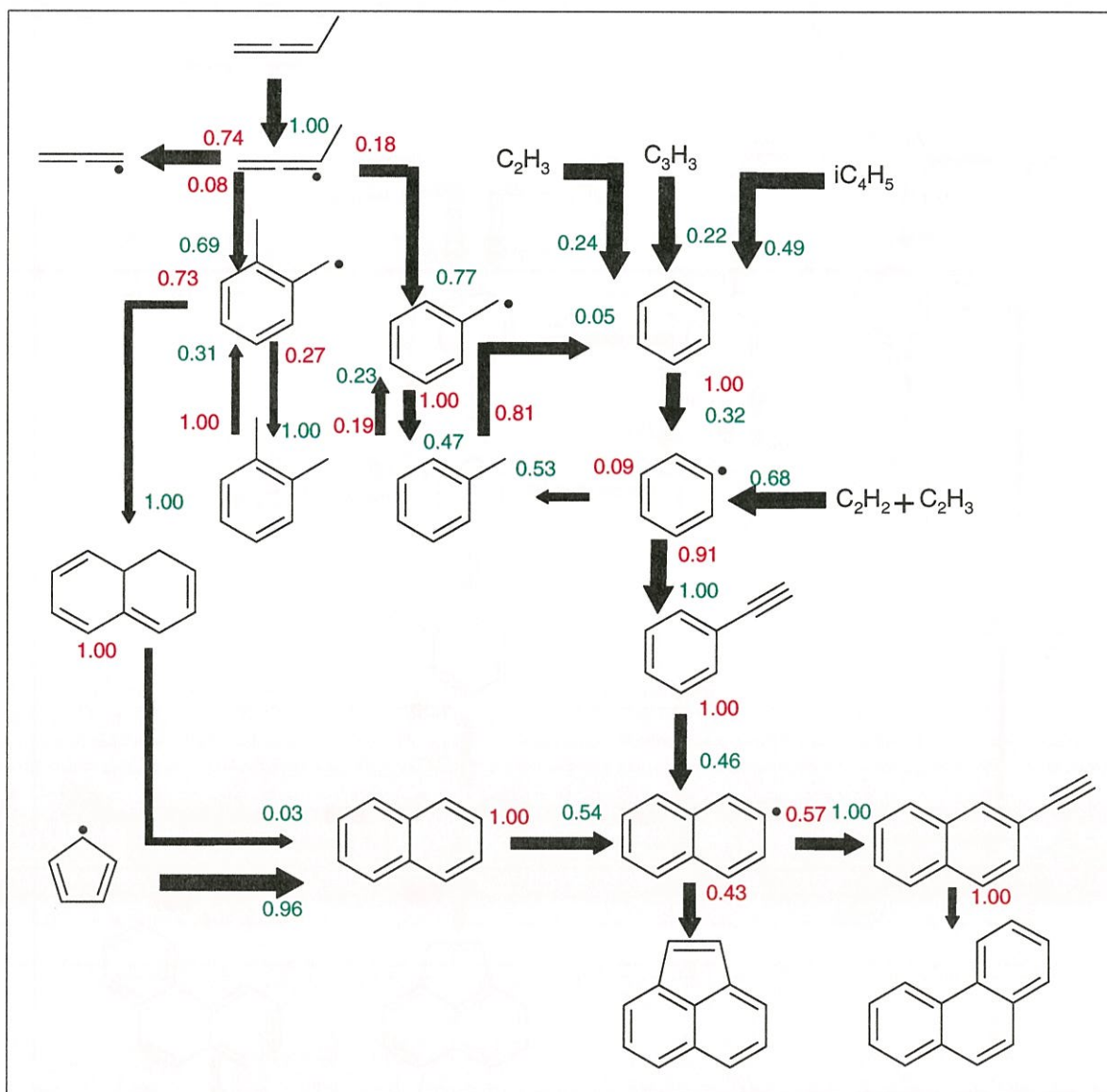


Fig. 4.53 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,4$; formation des aromatiques

4.7.6 Conclusion

L'analyse des flux réactionnels nous a permis d'avoir une vue plus synthétique de l'ensemble des étapes de pyrolyse. On a pu constater que le propane et les espèces qui en dérivent ($1\text{-C}_3\text{H}_7$, $2\text{-C}_3\text{H}_7$, C_3H_6) se décomposaient rapidement en espèces en C2 (C_2H_4 , C_2H_5 ...). Dans la zone la plus chaude c'est au tour de ces espèces de réagir, soit par déshydrogénation pour conduire à l'acétylène, soit par addition pour donner des espèces en C3 et C4. La formation de radicaux tels que le propargyl C_3H_3 n'est *a priori* pas plus rapide que celle de radicaux tels que $i\text{C}_4\text{H}_5$ ou $i\text{C}_4\text{H}_3$, en conséquence de quoi la formation du benzène par l'intermédiaire d'espèces en C4 semble jouer un rôle capital. Si le naphthalène est clairement formé par la recombinaison des radicaux cyclopentadiényle, les polyaromatiques plus lourds tels que l'acénaphthylène ou le phénanthrène semblent obéir à un mécanisme de type HACA.

Fig. 4.54 – Flux réactionnels à 1300 K, pour $z=0,5$; formation des aromatiques

4.8 Extension du modèle au dépôt de pyrocarbone

Les calculs réalisés avec le code monodimensionnel ne concernent que les réactions homogènes. Les réactions hétérogènes sont effectivement négligeables si le rapport surface sur volume est suffisamment faible. Nous supposons qu'avec le réacteur modélisé d'un diamètre de 3,6 cm, c'est effectivement le cas. On peut alors faire la conjecture que les réactions hétérogènes à la paroi du réacteur ne modifient pas notablement la composition de la phase homogène.

De nombreux auteurs ont suggéré que le dépôt était contrôlé par les réactions homogènes. Il est possible *a priori* de déterminer quelles espèces sont susceptibles de se déposer sous forme de carbone, si l'on connaît la vitesse de dépôt.

Féron [71] et Lavenac [176] ont déterminé la vitesse de dépôt en fonction du temps

de séjour.

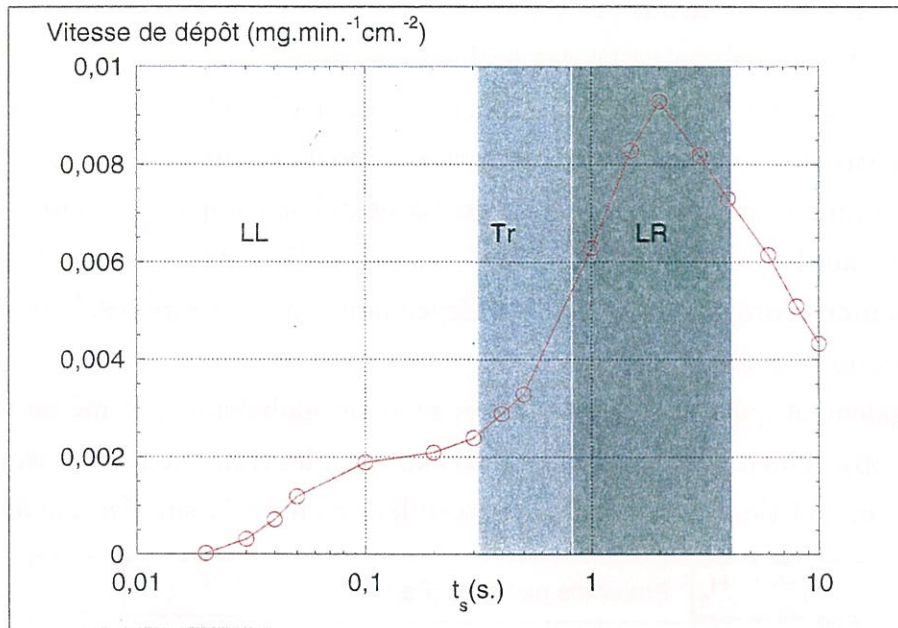


Fig. 4.55 – Vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour d'après Féron [71] et Lavenac [176]

Cette courbe a été abondamment discutée par Féron [71]. Quatre domaines peuvent être distingués.

1. Un domaine pour les faibles temps de séjour ($t_s < 0,1\text{s}$) où la vitesse de dépôt croît avec le temps de résidence, limité par des réactions en phase homogène
2. Un palier où la vitesse de dépôt est limitée par des réactions de surface
3. Une augmentation rapide de la vitesse de dépôt limitée par des réactions en phase homogène
4. Une décroissance de la vitesse de dépôt attribuée à un régime de transfert de masse.

La manière la plus simple pour corréliser composition de la phase gazeuse et vitesse de dépôt, est de considérer que toute molécule qui arrive à la paroi y réagit avec une probabilité γ (coefficient de collage). Le flux diffusif J_i à la paroi de l'espèce i peut être estimé par la théorie cinétique des gaz. La vitesse de dépôt de l'espèce i s'exprime sous la forme :

$$R_i = \gamma_i J_i = \gamma_i \frac{P_i}{\sqrt{8\pi M_i \mathcal{R} T}} \quad (4.19)$$

Cette approche a été utilisée par Allendorf [128] pour la modélisation du dépôt de carbure de silicium et Bammidipati *et al.* [186] pour celle du pyrocarbone à partir du propène. Ces derniers ont montré que les valeurs du coefficient de collage étaient fortement dépendantes du modèle choisi pour la description de la phase homogène, de la température et de la pression, ce que les auteurs justifient par un effet inhibiteur à la surface.

Nous avons essayé cette approche pour plusieurs espèces moléculaires allant du méthane à l'anthracène, mais nous n'avons pas pu obtenir de corrélation satisfaisante avec un tel modèle. Ceci peut être logique au vu des profils de pressions partielles.

D'un côté, on observe des variations de vitesse de dépôt relativement importantes, alors que de l'autre, les profils de pressions partielles pour la plupart des espèces majoritaires restent somme toute relativement lisses. La décroissance que l'on observe pour la vitesse de dépôt au delà de 2 s. ne peut être imputée qu'à la décroissance d'une espèce moléculaire, comme le propane et l'éthylène. Cependant, pour ces espèces, la décroissance s'amorce beaucoup plus tôt.

On note également que l'acétylène et le benzène ont globalement le même comportement (*cf.* fig. 4.56), si bien qu'il paraît difficile d'expliquer les transitions microstructurales sur la base de compétition entre benzène et acétylène comme l'a suggéré Lieberman.

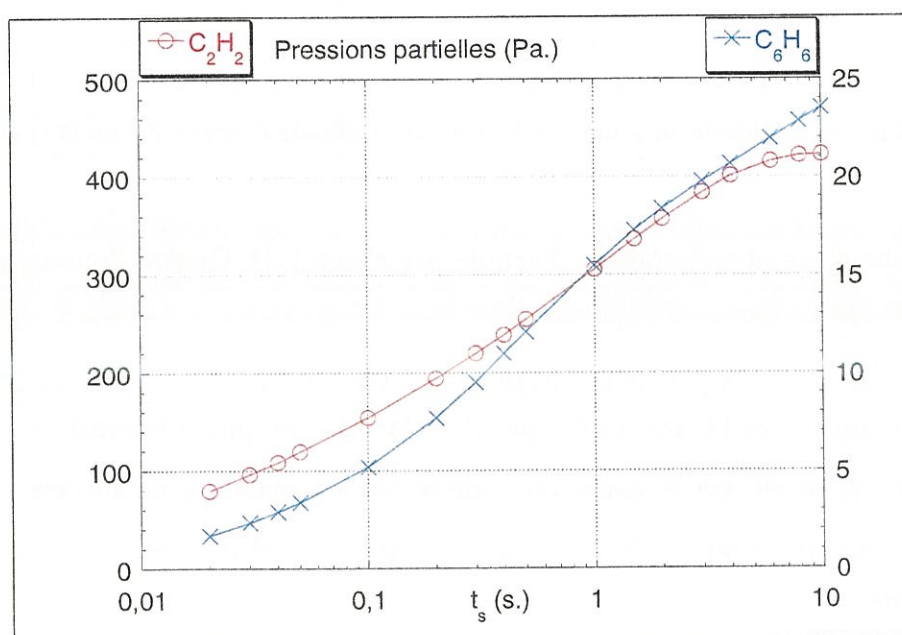


Fig. 4.56 – Pressions partielles de C_2H_2 et C_6H_6 au centre du réacteur en fonction du temps de séjour

Pour essayer de reproduire le profil de vitesse obtenu expérimentalement, un modèle légèrement plus élaboré basé sur un mécanisme de type Langmuir a été envisagé. En effet, pour un tel modèle, on envisage la désactivation de sites de surface. Cet effet a été évoqué entre autres par Hüttinger [187] ou Féron [71] pour le dépôt de pyrocarbone à partir du benzène en présence d'hydrogène. Une augmentation de la concentration de H_2 pourrait impliquer une réactivité plus faible des surfaces de carbone pour des temps de séjour élevés. La figure 4.57 montre l'évolution de la pression partielle de H_2 en fonction du temps de séjour.

On constate que la pression partielle de H_2 présente un maximum relatif, mais décroît pour les forts temps de séjour, ce qui est contraire à l'idée que l'on se fait que la crois-

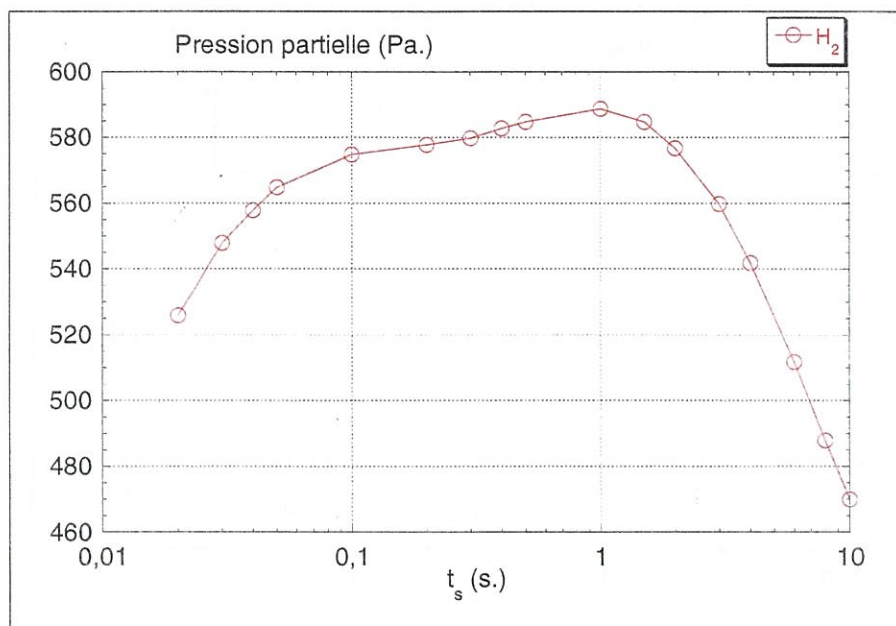


Fig. 4.57 – Pression partielle de H_2 au centre du réacteur en fonction du temps de séjour

sance des espèces polyaromatiques s'accompagne nécessairement d'une déshydrogénation marquée.

Il semble donc impossible dans ce cas de justifier la diminution de vitesse par une inhibition des sites de surface par H_2 . On peut néanmoins considérer que si une espèce vient se physisorber, il lui faudra un certain laps de temps avant qu'elle ne se chimisorbe et s'incorpore au substrat. Tant que cette molécule sera adsorbée, elle inhibera un site de surface.

Nous avons donc considéré en accord avec les conclusions tirées par Féron, que deux espèces pouvaient conduire au dépôt de pyrocarbone, une que l'on pourrait qualifier de "légère" et conduisant à une microstructure LL et une "lourde" conduisant à une microstructure LR.

L'espèce "légère" doit avoir un temps d'incubation relativement faible, alors que celui de l'espèce plus "lourde" doit être plus important. Nous avons donc choisi comme espèce représentative du groupe des "petites" espèces, le benzène (l'acétylène aurait pu jouer le même rôle). En effet, le benzène ne présente pas de période d'incubation notable. Le phénanthrène a été pris comme précurseur "lourd" car c'est l'une des rares espèces à présenter un long temps d'incubation (fig. 4.58).

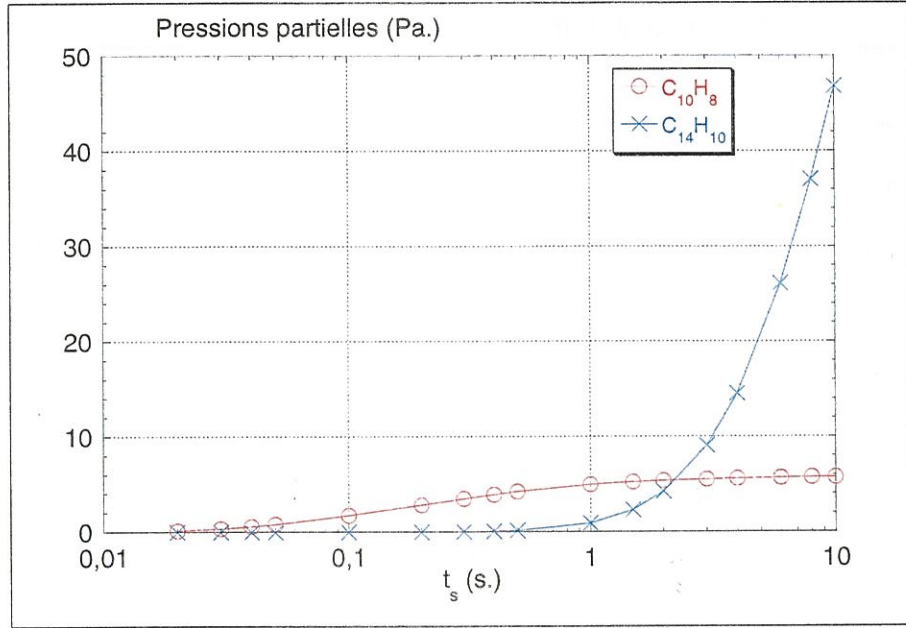
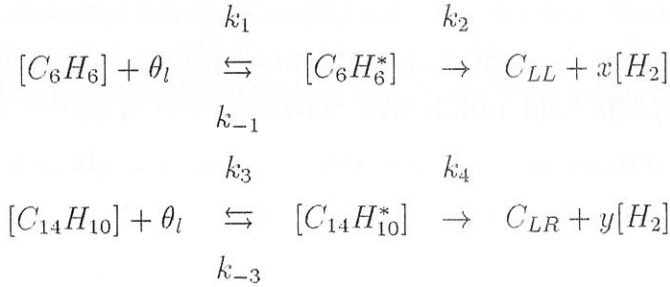


Fig. 4.58 – Pressions partielles de naphthalène et de phénanthrène au centre du réacteur en fonction du temps de séjour

Le modèle de dépôt est le suivant :



Les espèces adsorbées sont $C_6H_6^*$ et $C_{14}H_{10}^*$, alors que θ_l représente un site de surface libre. La quantité de sites de surface θ est constante :

$$\theta = \theta_l + [C_6H_6^*] + [C_{14}H_{10}^*] \quad (4.20)$$

On suppose que l'étape de physisorption est rapide mais équilibrée et qu'il s'ensuit une étape de chimisorption plus lente mais irréversible. On peut faire l'hypothèse que les espèces physisorbées $C_6H_6^*$ et $C_{14}H_{10}^*$ sont à l'état quasistationnaire. On a alors :

$$\begin{aligned}
 k_1[C_6H_6]\theta_l &= (k_{-1} + k_2)[C_6H_6^*] \\
 k_3[C_{14}H_{10}]\theta_l &= (k_{-3} + k_4)[C_{14}H_{10}^*]
 \end{aligned} \quad (4.21)$$

D'autre part le nombre de sites de surface vaut :

$$\theta_l = \frac{\theta}{1 + \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)}[C_6H_6] + \frac{k_3}{(k_{-3} + k_4)}[C_{14}H_{10}]} \quad (4.22)$$

La vitesse de dépôt R s'écrit alors :

$$R = R_{LL} + R_{LR} = k_2[C_6H_6^*] + k_4[C_{14}H_{10}^*] \quad (4.23)$$

Après réarrangement, on obtient l'expression :

$$R = \frac{\frac{k_2 k_1}{(k_{-1} + k_2)}[C_6H_6] + \frac{k_4 k_3}{(k_{-3} + k_4)}[C_{14}H_{10}]}{1 + \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)}[C_6H_6] + \frac{k_3}{(k_{-3} + k_4)}[C_{14}H_{10}]} \theta = \frac{A[C_6H_6] + B[C_{14}H_{10}]}{1 + C[C_6H_6] + D[C_{14}H_{10}]} \quad (4.24)$$

Ceci constitue un modèle à quatre paramètres reliant la vitesse de dépôt aux compositions locales en C_6H_6 et $C_{14}H_{10}$. La figure 4.59 montre la comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique de Langmuir que l'on a ajusté .

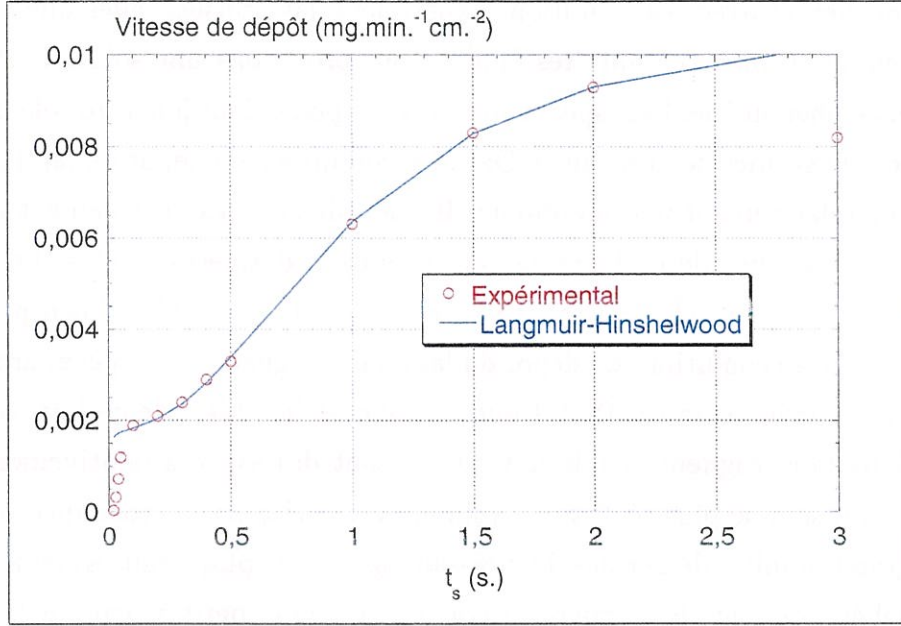


Fig. 4.59 – Comparaison des vitesses de dépôt expérimentales avec un modèle théorique de Langmuir

On observe que le palier suivi d'une augmentation de la vitesse de dépôt, correspondant à la transition entre laminaire lisse et le laminaire rugueux est bien reproduit par ce modèle simplifié.

Néanmoins le premier régime, pour des temps de séjour très courts, n'est pas reproduit. Ceci est peut-être à mettre sur le fait que pour les débits importants, il peut y avoir des gradients de température significatifs entre les parois et le centre du réacteur. Nos calculs pourraient présenter une surestimation de la température de la phase homogène, ce qui expliquerait pourquoi, même pour les temps de séjour très faibles, la maturation de la phase gazeuse est significative.

Le modèle ne reproduit pas non plus la décroissance de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour pour des temps de séjour supérieurs à 2 secondes. Il est clair qu'un modèle de Langmuir ne peut pas présenter un tel aspect, car on obtient une fonction croissante des pressions partielles. Tout au plus a-t-on une saturation et une vitesse constante et indépendante des pressions partielles lorsque celles-ci deviennent importantes. Féron

justifie cette décroissance par un régime de transfert de masse, dû à un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces réactives. Numériquement, aucune espèce plus lourde que le benzène ne présente d'appauvrissement. Expérimentalement, seul le naphthalène semble présenter un effet d'appauvrissement. Ceci montre en particulier qu'il n'est pas formé à partir du benzène. Cependant, il est produit trop rapidement pour avoir un temps d'incubation aussi long que celui du phénanthrène pour pouvoir donner des résultats cohérents avec le modèle utilisé. Hüttinger [187] a observé expérimentalement une forte décroissance de la concentration de benzène, et l'attribue à sa consommation à la surface du réacteur. Ceci semble incohérent avec ses conditions expérimentales choisies telles que le rapport surface sur volume du réacteur soit très faible. Nous proposons une solution alternative pour expliquer ce phénomène. Les espèces aromatiques pourraient jouer un rôle important dans la création de germes de croissance. Dans les conditions de dépôt de laminaire lisse, ces germes sont relativement peu nombreux. Il y aurait alors essentiellement une croissance latérale des couches de carbone par incorporation d'espèces légères. Le caractère relativement courbé des couches de carbone pourraient être imputé à l'incorporation de carbones sp^3 . Dans les conditions de dépôt du laminaire rugueux, les espèces aromatiques sont en quantité plus importante. Plutôt que d'expliquer la vitesse de croissance plus importante du laminaire rugueux par le fait que ce sont des espèces relativement lourdes qui se déposent, il semble plus réaliste d'expliquer cette vitesse de croissance plus élevée par un plus grand nombre de germes de croissances. Ceci expliquerait également que les largeurs de cohérence pour le laminaire rugueux sont plus petites, car du fait de leur quantité, les noyaux de croissance peuvent coalescer plus rapidement.

Pour les forts temps de séjour, il semble clair que l'on a formé des espèces polyaromatiques relativement lourdes. On peut émettre l'hypothèse que ces espèces ont une réactivité de plus en plus faible. Il peut s'agir de la réactivité intrinsèque de ces molécules, liée par exemple à une délocalisation et une stabilisation plus importante pour les molécules polyaromatiques les plus grandes. On peut également envisager que ces molécules auront une réactivité plus faible du fait de facteurs stériques. Sordo *et al.* [188] ont montré qu'excepté pour le benzène, les molécules se physisorbaient généralement perpendiculairement à la surface de graphite comme le montre la figure 4.60.

On peut donc considérer que pour qu'une espèce puisse passer de l'état physisorbé à un état chimisorbé, il est nécessaire qu'il y ait suffisamment de sites de surface disponibles. La probabilité que cette condition soit réalisée sera d'autant plus faible que l'espèce physisorbée sera grande. Il doit donc y avoir une taille optimale pour la création de germes à la surface. Au-delà d'un certain temps de séjour, cette taille optimale a doit être dépassée, si bien que la vitesse de dépôt doit diminuer.

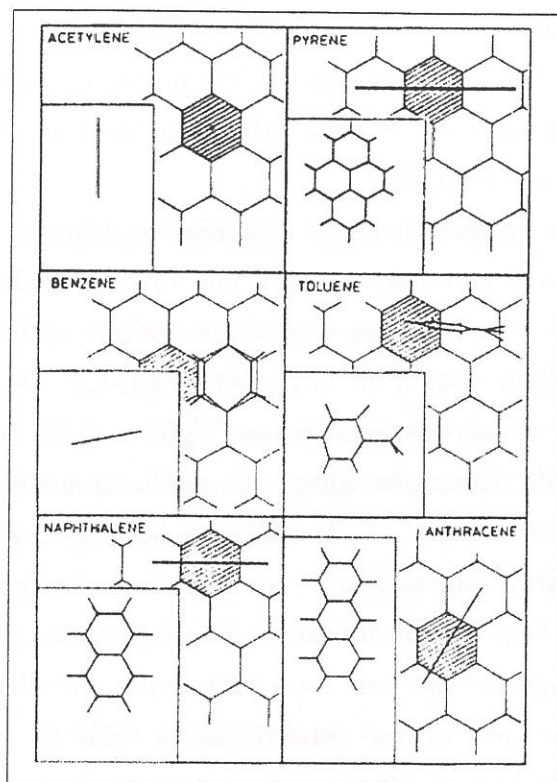


Fig. 4.60 – Configurations à l'équilibre de diverses molécules sur un plan de graphite d'après Sordo *et al.* [188]

4.9 Conclusion

Le but de ce chapitre était de mettre en œuvre diverses techniques de réduction (Analyse des vitesses de réaction, analyse en composantes principales, analyse des flux réactionnels) pour obtenir un modèle chimique suffisamment concis pour être inclus dans un code CFD (Computational Fluid Dynamics). La réduction d'un mécanisme est une tâche ardue et celle que nous avons entamée pour la pyrolyse du propane n'a pas été menée à son terme. Néanmoins, ceci nous a permis de dégager les aspects les plus significatifs. Nous avons pu mettre en évidence que la maturation de la phase gazeuse ne relevait pas exclusivement de simples réactions de déshydrogénation. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux voies de formation du benzène. Parmi les différents chemins réactionnels envisagés, deux d'entre eux semblent être privilégiés :

- La dimérisation des radicaux propargyl. Il faut noter que la formation de ces radicaux ne découle pas directement d'une déshydrogénation du propane, mais passe par la formation d'espèces en C2.
- Une voie par les radicaux en C4. Cette voie requiert également la présence d'espèces en C2. L'efficacité de cette voie est conditionnée par la possibilité pour les radicaux stabilisés par résonance iC_4H_5 et iC_4H_3 de conduire à des cyclisations.

Pour les espèces polyaromatiques, on a observé l'importance du cyclopentadiényl dans la formation du naphthalène, alors que les autres espèces polyaromatiques sont formées selon un mécanisme HACA. Des espèces comme l'indène semblent au contraire jouer un rôle négligeable dans la formation des HAP.

Par corrélation entre les vitesses de dépôt mesurées expérimentalement et la composition de la phase gazeuse calculée numériquement, une loi de dépôt basée sur un modèle de Langmuir a été proposée. Ceci ne permet d'expliquer qu'une partie des résultats correspondant à des temps de séjour encadrant la transition LL-LR. Celle-ci est correctement expliquée par un antagonisme entre espèces légères (C_2H_2 et C_6H_6) et espèces plus lourdes ($C_{14}H_{10}$). Pour des temps de séjour plus longs, une explication a été suggérée (réactivité à la surface décroissante pour des HAP de tailles croissantes), mais des investigations plus poussées sont nécessaires pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

En ce qui concerne la réduction du mécanisme à proprement parler, il faut souligner que l'aspect le plus contraignant est beaucoup plus le nombre d'espèces que le nombre de réactions chimiques, car c'est lui qui conditionne la taille du système à résoudre. Il est possible de pousser la réduction plus en avant en considérant des hypothèses d'état-quasistationnaire ; il faut cependant vérifier la validité de ces hypothèses dans les zones où la température est faible. Pour faciliter le travail, on peut se limiter à l'étude d'un point de fonctionnement bien précis, auquel cas il y aura un mécanisme réduit par point de fonctionnement. On peut également envisager des techniques de réduction mathématique plus élaborées telles que le "lumping" ou le "repromodeling" [177, 179, 189], ou encore la recherche d'"ILDM" (Intrinsic Low Dimensional Manifold) [190, 191].

the 1990s, the number of people in the UK who are employed in the public sector has increased by 1.5 million, from 2.5 million in 1980 to 4 million in 1998 (Department of Health 1999).

There is a growing emphasis on the need to improve the efficiency of the public sector, and to ensure that the public sector is able to deliver the services that are required by the public. This has led to a number of initiatives, including the introduction of competition, the restructuring of public sector organisations, and the introduction of performance measures. The aim of these initiatives is to ensure that the public sector is able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

One of the key initiatives in the public sector is the introduction of competition. This has led to a number of public sector organisations being privatised, and to a number of public sector organisations being required to compete for contracts. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

Another key initiative in the public sector is the restructuring of public sector organisations. This has led to a number of public sector organisations being merged, and to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

A third key initiative in the public sector is the introduction of performance measures. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

These initiatives have led to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

These initiatives have led to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

These initiatives have led to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

These initiatives have led to a number of public sector organisations being required to improve their efficiency, and to reduce their costs. This has led to a number of public sector organisations being required to improve their services, and to ensure that they are able to deliver the services that are required by the public, in a cost-effective and efficient manner.

Modélisation globale d'un procédé CVI : Application au SiC

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous mettrons en pratique les principes présentés dans les chapitres théoriques précédents. Nous nous sommes limités à un cas d'école très simple : la densification d'un milieu poreux fibreux par du carbure de silicium SiC . L'objectif de ce chapitre n'est pas de modéliser un procédé réel et de confronter les résultats avec des résultats expérimentaux, mais plutôt de présenter les spécificités de notre approche globale. Il s'agit en particulier de mettre en évidence l'interaction entre le milieu poreux et la phase gazeuse qui l'entoure. Cet aspect n'est généralement pas traité par les modélisations classiques de la CVI [35, 36, 37, 39, 51, 52, 53, 54, 57, 103, 192, 193].

5.2 Définition du calcul

5.2.1 Géométrie

Pour les raisons évoquées plus haut, la géométrie du réacteur est extrêmement simple. L'ensemble est représenté à la figure 5.1. L'enceinte réactionnelle est un cylindre de 5 cm. de diamètre et de 50 cm. de long ; la préforme poreuse, placée à sa mi-hauteur, a la forme d'un pion cylindrique de 2 cm. de diamètre et de hauteur.

Cette configuration représente assez fidèlement la zone utile d'un four de laboratoire, tel qu'il a été utilisé au LCTS pour différents travaux de caractérisation cinétique [37, 71, 99, 176, 194, 195, 196].

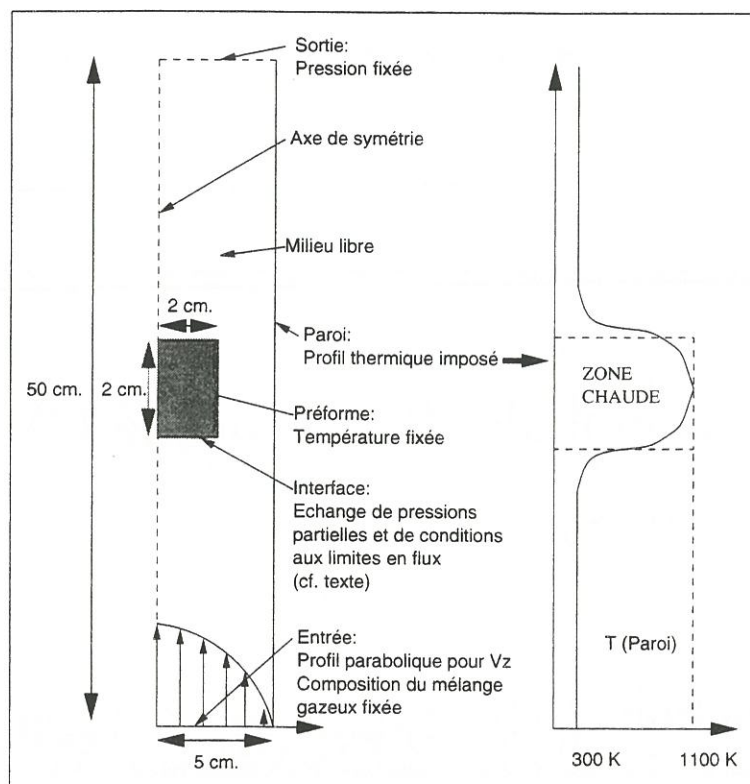
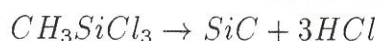


Fig. 5.1 – Représentation schématique du réacteur de CVI)

5.2.2 Cinétique chimique

En ce qui concerne le modèle chimique, nous avons choisi de traiter le dépôt de carbure de silicium *SiC* à partir de méthyltrichlorosilane (CH_3SiCl_3 ou *MTS*). La cinétique de dépôt du carbure de silicium à partir de divers précurseurs et notamment du *MTS* a été étudiée en détail par de nombreux auteurs [195, 196, 197]. Cependant, la plupart des travaux de modélisation de la CVI [37, 39, 51, 52, 53, 57] se limitent à la considération d'une réaction globale de dépôt de la forme :



Pour notre travail, nous avons également utilisé cette loi cinétique avec les paramètres chimiques apparents déterminés par Schoch *et al.* [198]. Au vu des travaux sur la décomposition du *MTS*, cette cinétique intègre vraisemblablement les effets homogènes et de transport, et n'est donc valide que pour une plage de conditions opératoires relativement restreinte.

Nous avons cependant choisi d'utiliser ce modèle chimique pour plusieurs raisons :

- Il a l'avantage de ne faire intervenir que trois espèces chimiques en phase gazeuse.
- Il ne considère qu'une réaction hétérogène, ce qui permet de montrer les seuls effets d'interaction entre le milieu poreux et le reste du réacteur.
- Pour les modèles plus élaborés [195], toutes les données cinétiques ne sont pas forcément disponibles.

5.2.3 Calcul thermique : approximations

Sous l'environnement Flux-Expert, il a été possible de développer des outils permettant de calculer précisément les champs thermiques dans des réacteurs pour la CVI ou la CVD, en intégrant les effets de la conduction thermique, de la convection, de la radiation (hypothèse d'un corps noir), mais également le chauffage même par couplage résistif [199, 200, 201]. Le but de notre travail n'est cependant pas dans ce cas particulier de déterminer un champ de température précis. Pour traiter la conservation de l'énergie, une simple équation de la chaleur a été utilisée, incluant conduction et convection. Le profil thermique d'un réacteur de laboratoire a été déterminé expérimentalement et appliqué comme condition aux limites sur le bord du domaine de calcul.

De plus, on a imposé une température constante dans la préforme. En fait, cela nous amène à considérer celle-ci comme une deuxième source de chaleur en plus de la paroi du réacteur. Ceci est envisageable si la préforme peut être directement chauffée par effet inductif, par exemple si elle est constituée de fibres de carbone. La convection thermique pourrait fort bien décaler vers l'aval la position de la zone la plus chaude. Mais les conditions employées pour ce calcul (faible nombre de Peclet thermique, four très étroit) font que le paysage thermique n'est pas trop mal représenté dans ce contexte simplifié. En fait, l'essentiel des transferts de chaleur se fait sous forme radiative entre les objets solides alors que la phase gazeuse, semi-transparente au rayonnement, est surtout chauffée par conduction.

De même dans le milieu poreux, il est possible de développer un modèle à deux températures. On aurait dans ce cas deux températures distinctes l'une pour le gaz, l'autre pour le milieu poreux. Cependant du fait du faible diamètre des pores (quelques microns) et de la faible vitesse des gaz, ceux-ci sont rapidement en équilibre thermique avec la préforme. Nous avons donc supposé que la préforme et les gaz qui y circulent sont à une température fixe et homogène.

5.2.4 Initialisation et conditions aux limites

Nous avons considéré qu'en entrée de réacteur, le régime hydrodynamique était déjà établi : un profil de vitesse parabolique a donc été imposé, avec une vitesse maximale de 5 cm.s^{-1} , correspondant à un débit de 95 centimètres cubes standard par minute (sccm). En sortie de réacteur, on a supposé que les gradients de vitesses étaient nuls. Les calculs d'initialisation servent juste à avoir un point de départ pour la suite des calculs. Pour ceux-ci (sans réaction chimique), des valeurs nulles ont été imposées à la paroi du réacteur et sur le bord du milieu poreux. Ces hypothèses ne sont pas strictement valides. Cependant, au vu de calculs préliminaires sur l'écoulement d'un gaz pur (argon

ou dihydrogène) avec un modèle de Brinkman, on a observé que la vitesse au sein du milieu poreux (de l'ordre de 10^{-6} m.s $^{-1}$) était négligeable par rapport à la vitesse dans le reste du réacteur. Le milieu poreux peut donc être considéré en première approximation comme un obstacle plein.

En ce qui concerne la pression, elle n'est imposée qu'en sortie du réacteur. En fait, on raisonne sur une différence de pression ΔP par rapport à une pression de référence. Cette pression de référence P^{ref} n'apparaît explicitement que dans l'équation d'état :

$$\rho = \frac{(P^{ref} + \Delta P) \overline{M}}{\mathcal{R}T} \quad (5.1)$$

La pression de référence P^{ref} a été fixée à 2000 Pa.

Pour l'estimation du champ de vitesse, de température et de pression, on suppose que l'on a un gaz moyen inerte dont la composition correspond à celle des gaz d'entrée : MTS (200 Pa) et H_2 (1800 Pa).

Il est également nécessaire pour le calcul des champs de pressions partielles d'avoir une estimation du flux des espèces à l'interface du milieu poreux. Ces flux peuvent être estimés (moyennant l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre et d'un coefficient de diffusion constant) à partir de la connaissance des ordres de grandeur des modules de Thiele :

$$J_i = -\epsilon D_{por,i} \Phi \tanh(\phi) \quad (5.2)$$

$$\phi^2 = \frac{\sigma_v k L^2}{D_{por,i}} \quad (5.3)$$

On peut également, dans un premier temps, calculer les pressions partielles dans l'ensemble du milieu poreux en fixant des pressions partielles constantes pour chaque espèce sur le pourtour du milieu poreux.

5.3 Champs sans réaction chimique

Nous allons d'abord examiner les résultats de calculs faits lors de l'initialisation de la procédure complète. Ceux-ci nous donneront quelques informations sur les régimes d'écoulement et de transfert thermique présents dans le réacteur.

5.3.1 Température

La figure 5.2 montre que le champ de température au sein du four est globalement symétrique avec de très légères différences entre entrée et sortie dûes aux différentes conditions aux limites. On retrouve globalement le profil imposé à la paroi. Du fait de la

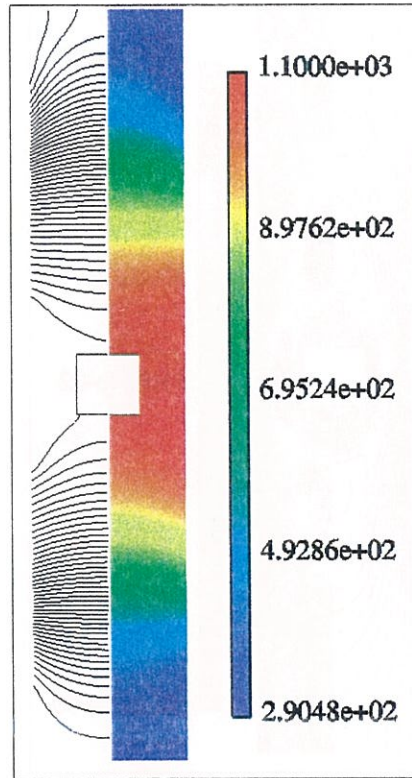


Fig. 5.2 – Champ de température (K.)

faible vitesse des gaz en entrée, la convection thermique est négligeable par rapport à la conduction. Le nombre de Peclet thermique vaut en effet :

$$Pe_{th} = \frac{\rho C_p v l_c}{\lambda} \approx 7.10^{-3}$$

On note également un effet de diffusion thermique axiale conduisant à un léger lissage du champ de température lorsqu'on se rapproche de l'axe de symétrie.

5.3.2 Vitesse

La vitesse d'écoulement est très faible. Ceci se traduit par un faible nombre de Reynolds ($Re \approx 0,01$) et un écoulement laminaire rampant. La vitesse moyenne du gaz est dictée par le champ de température (expansion thermique des gaz parfaits en réacteur ouvert), et est fortement augmentée au centre du réacteur, contrairement aux régions proches de la paroi où le gaz est supposé ne pas glisser.

La présence de la préforme conduit à un ralentissement de l'écoulement sur l'axe de symétrie. Par contre, le resserrement de la section apparente traversée dû à la présence de la préforme poreuse, ne semble pas donner lieu à une accélération significative du gaz par rapport à l'expansion thermique du gaz. La vitesse étant quasi-nulle à l'interface entre le milieu libre et le milieu poreux, deux zones "mortes" relativement importantes sont présentes en amont et en aval de la préforme. Le régime d'écoulement est de type laminaire avec décollement.

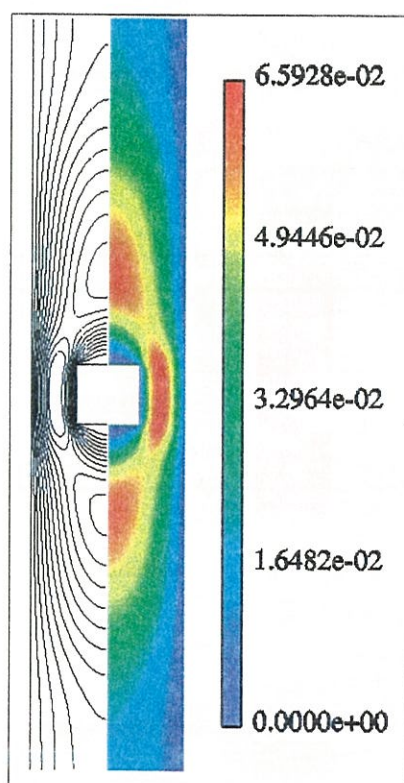


Fig. 5.3 – Champ de vitesse (m.s.⁻¹)

5.3.3 Pression

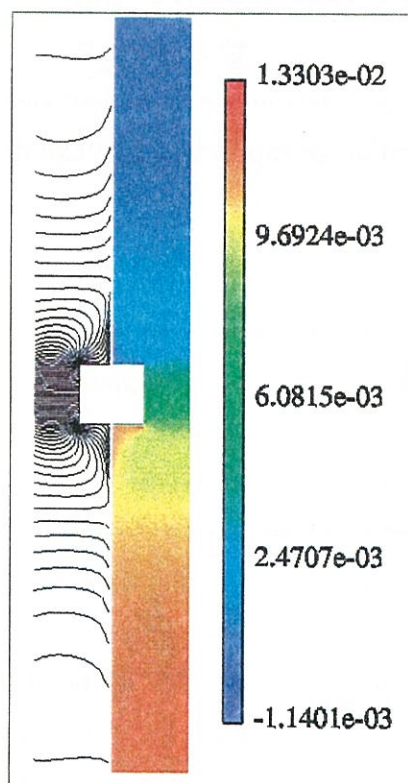


Fig. 5.4 – Champ de pression relative (Pa.)

Le champ de pression n'est peut-être pas le plus intéressant, mais c'est le plus difficile à calculer. En effet, la pression est associée à l'équation de continuité, mais n'apparaît pas explicitement dans cette dernière, si bien que l'on doit recourir à une technique de pénalité.

Le champ de pression révèle en premier lieu des gradients extrêmement faibles, ce qui est à attendre pour l'écoulement lent de gaz parfaits. On constate une légère surpression au coin extérieur amont de la préforme, et de façon concomitante une dépression au coin extérieur aval de la préforme : il s'agit d'un effet d'obstacle tout à fait classique pour ce type d'écoulement. Le fait que les gradients de pression soient faibles indiquent que distinguer le rôle hydrodynamique de la pression totale de son rôle chimique est justifié.

5.4 Pressions partielles dans le milieu poreux

La porosité initiale de la préforme a été fixée à $\epsilon = 0,8$. Les modèles qui ont été développés permettent de tenir compte d'une éventuelle anisotropie du milieu poreux [98]. Nous nous sommes cependant limités à un milieu isotrope constitué de capillaires disposés aléatoirement. Les lois structurales liant porosité, diamètre moyen de pores et surface volumique ont été déterminées par Gavalas [202] :

$$d_h = d_h^o \sqrt{\frac{\ln(1 - \epsilon)}{\ln(1 - \epsilon^o)}} \quad (5.4)$$

$$\sigma_v = -\frac{4}{d_h^o} (1 - \epsilon) \sqrt{\ln(1 - \epsilon)} \sqrt{\ln(1 - \epsilon^o)} \quad (5.5)$$

Les exposants o correspondent aux valeurs initiales des propriétés structurales.

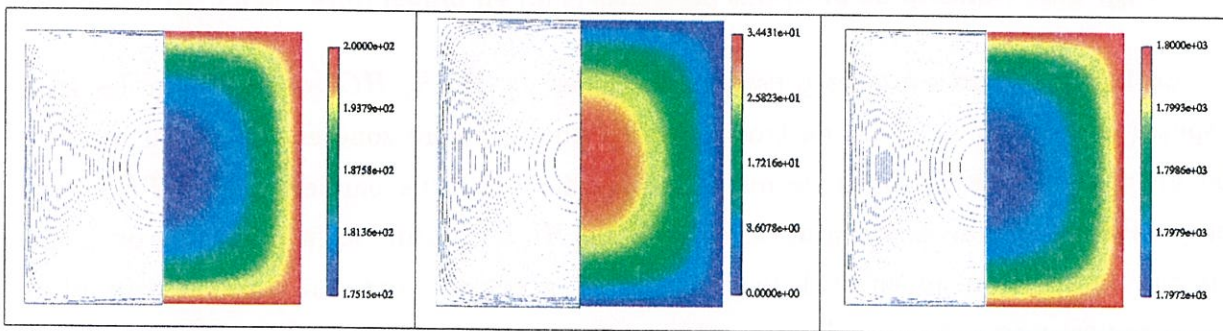


Fig. 5.5 – Champs de pressions partielles (Pa.) en milieu poreux : MTS , HCl , H_2 en début d'infiltration ($t=0$ h.)

Les champs de pressions partielles déterminés à l'instant initial dans le milieu poreux présentent une allure tout à fait classique et s'apparentent aux profils déterminés dans le cas de milieux poreux monodimensionnels [52, 54] ou encore de pores modèles [37, 42]. La seule différence est la généralisation qui est faite à un milieu poreux bidimensionnel.

5.5 Début d'infiltration

Maintenant que des estimations initiales indépendantes ont été réalisées pour les deux milieux, examinons ce qui se passe lorsqu'on autorise le couplage entre eux, en se plaçant à l'instant initial de la densification.

5.5.1 Pressions partielles en milieu libre

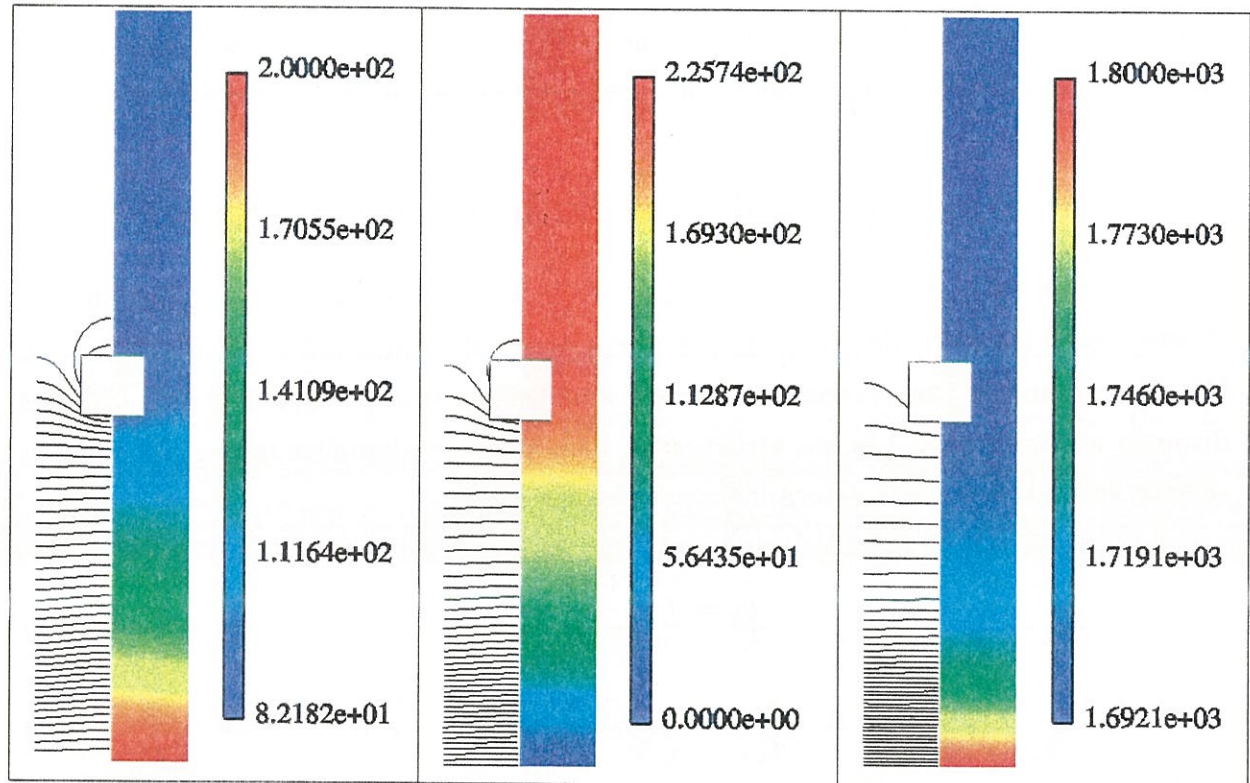


Fig. 5.6 – Champ de pressions partielles (Pa.) en milieu libre : MTS , HCl , H_2

La figure 5.6 présente les pressions partielles de MTS , HCl et H_2 . Pour les trois espèces le réacteur se divise en trois parties : une première zone en amont du réacteur où on observe une décroissance quasi-linéaire des pressions partielles de MTS et H_2 , et parallèlement une augmentation de celle de HCl . Autour de la préforme, on a une couche de diffusion, et en aval du réacteur, les gradients sont quasi-nuls. Cette allure n'est pas sans rappeler les résultats obtenus pour le code 1D (chapitre 4). Cependant, les variations de pressions partielles dans le milieu libre sont uniquement liées aux flux à l'interface avec le milieu poreux. L'évolution quasi-linéaire des pressions partielles dans la première partie du réacteur indique que le transfert de masse par diffusion prédomine par rapport à celui par convection, car la vitesse est relativement faible. Ceci est cohérent avec ce qui a déjà été observé pour le champ de température.

On peut noter que la composition de la phase gazeuse en aval ne correspond pas à

la stœchiométrie de la réaction de décomposition du *MTS*. Cet écart est explicable à la fois par la diffusion multicomposants et surtout par l'accélération du gaz.

5.5.2 Pressions partielles en milieu poreux

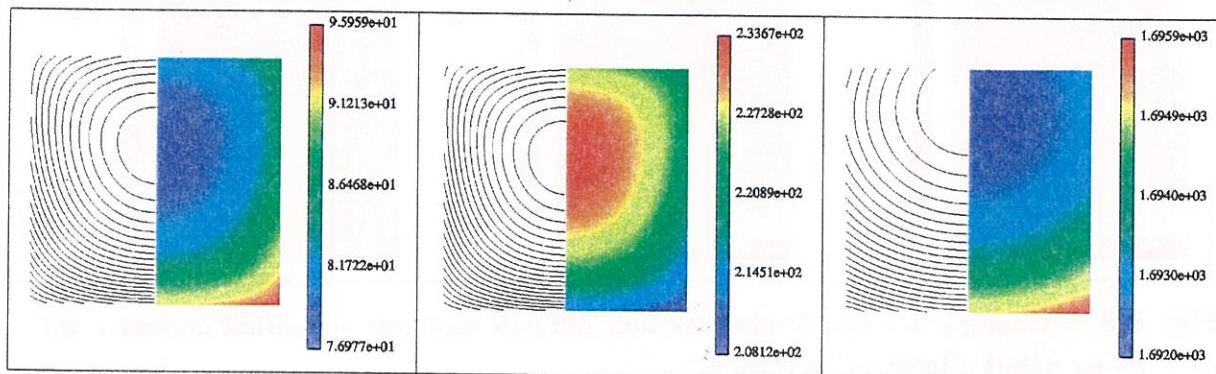


Fig. 5.7 – Champs de pressions partielles (Pa.) en milieu poreux : *MTS*, *HCl*, *H₂* en début d'infiltration ($t=0$ h.)

Les champs de pressions partielles dans la préforme ont également été présentés à la figure 5.7. Deux remarques importantes peuvent émettre pour ces champs.

- Même en l'absence de réactions en phase homogène, les pressions partielles sur le bord de la préforme sont loin d'être les mêmes que celles imposées en entrée de réacteur.
- Les champs sont dissymétrisés vers l'aval : ceci indique que l'apport de *MTS* par convection, en particulier dans la zone de resserrement, n'est pas suffisamment important en comparaison de l'effet de pompage exercé par la préforme sur la phase gazeuse.

5.5.3 Flux diffusifs

A titre indicatif, nous avons représenté l'intensité des flux diffusifs molaires en milieu poreux pour les trois espèces, *MTS*, *HCl*, *H₂*. Le flux diffusif molaire total est en fait tourné vers l'extérieur de la préforme, car on a globalement production molaire de *HCl*. Par contre, du fait du dépôt de carbure de silicium, le flux diffusif massique est dirigé vers l'intérieur de la préforme. La figure 5.8 montre que l'intensité des flux diffusifs molaires de *MTS* et de *HCl* prend la forme de paraboles sur le bord du milieu poreux. L'intensité est d'autant plus marquée que le gaz "voit" beaucoup de matière poreuse : c'est pour cette raison que les flux diffusifs sont faibles dans les angles de la préforme. Pour la même raison, les flux sont plus importants sur la face amont (plane) de la préforme que sur son côté (convexe). Pour *H₂*, le flux est plus complexe et apparemment guidé par les gradients de concentration de *MTS* et *HCl* plus que par ceux de *H₂* lui-même.

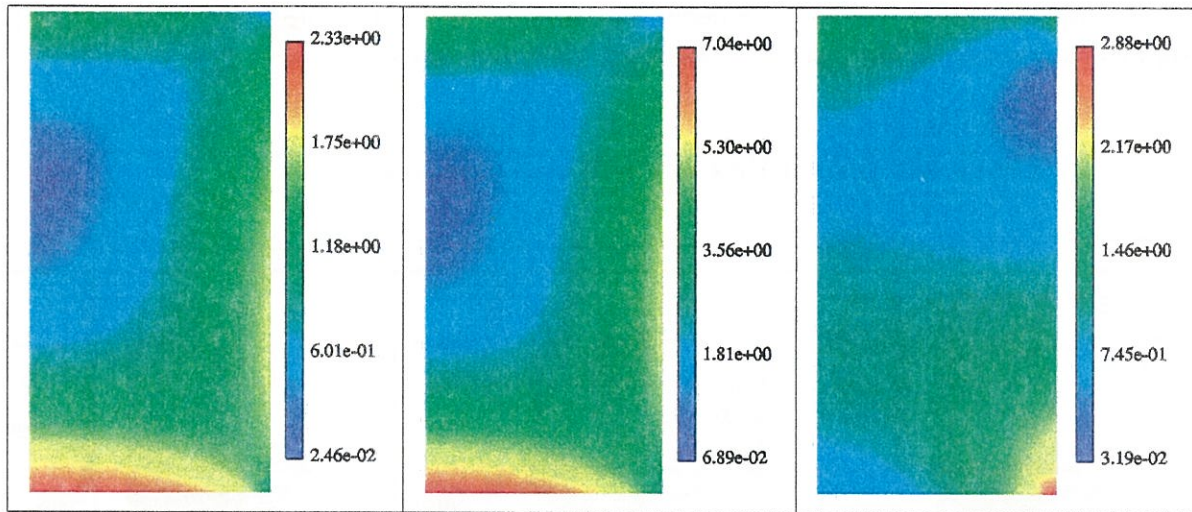


Fig. 5.8 – Champs des amplitudes des flux diffusifs molaires en milieu poreux : MTS , HCl , H_2 en début d'infiltration ($t=0$ h.).

5.5.4 Champ de vitesse

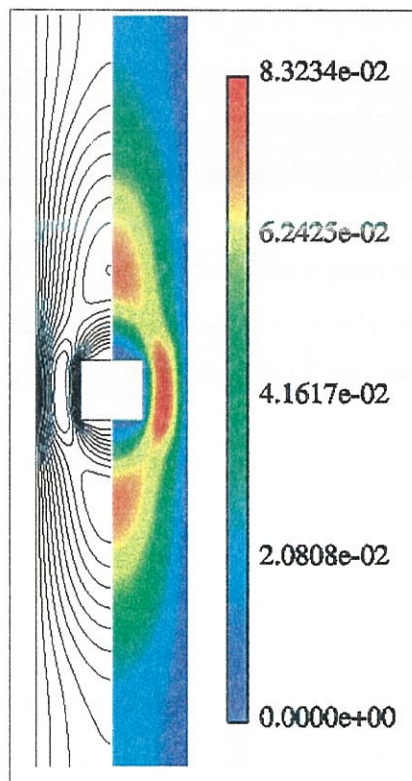


Fig. 5.9 – Champ de vitesse ($m.s^{-1}$) en début d'infiltration

L'influence principale de la décomposition du méthyltrichlorosilane sur le champ de vitesse est une accélération, due au dégagement de HCl . Cette accélération tend à dissymétriser le profil de vitesse par rapport à ce qui a été vu pour les champs initiaux en l'absence de réaction chimique. Ceci est surtout remarquable au niveau des zones mortes. La zone morte amont semble réduite, alors qu'elle semble plus large en aval. Ceci peut

être également lié au fait que la vitesse à l'interface n'est plus nulle.

5.6 Evolution temporelle

5.6.1 Introduction

Les divers champs ayant été déterminés en début d'infiltration, on peut s'intéresser à leur évolution au cours de l'infiltration.

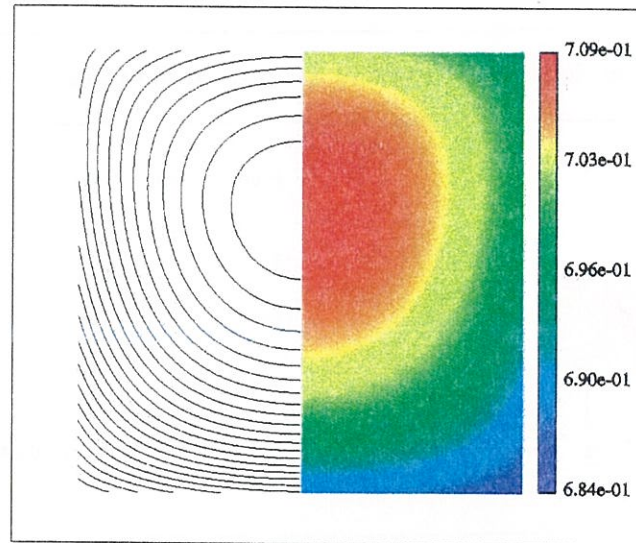


Fig. 5.10 – Champ de porosité en début d'infiltration

La figure 5.10 montre le champ de porosité après 347 heures d'infiltration. Celui-ci est semblable au champ de pression partielle de *MTS* car on a une loi cinétique de dépôt d'ordre 1.

5.6.2 Pressions partielles en milieu libre et milieu poreux

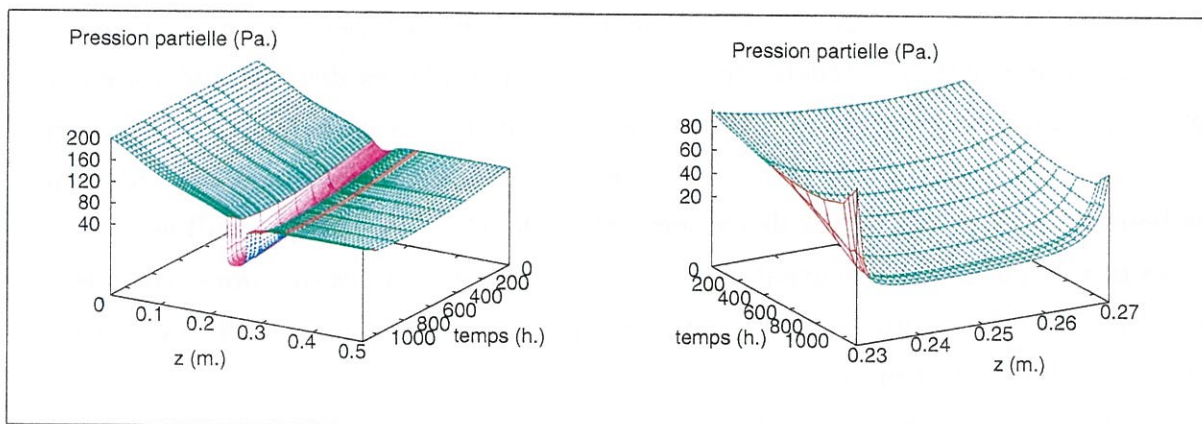


Fig. 5.11 – Pression partielle de *MTS* (Pa.); gauche : milieu libre, droite : milieu poreux

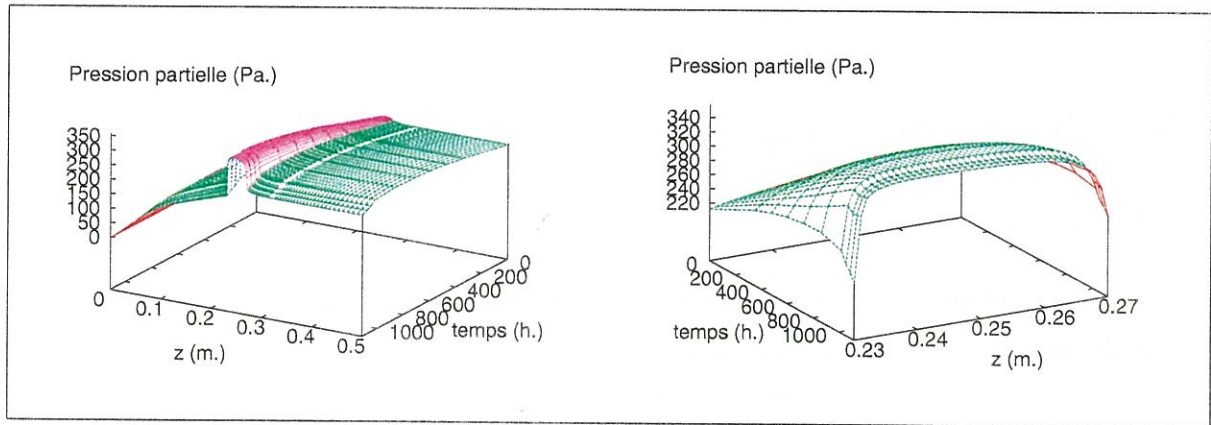


Fig. 5.12 – Pression partielle de HCl (Pa.); gauche : milieu libre, droite : milieu poreux

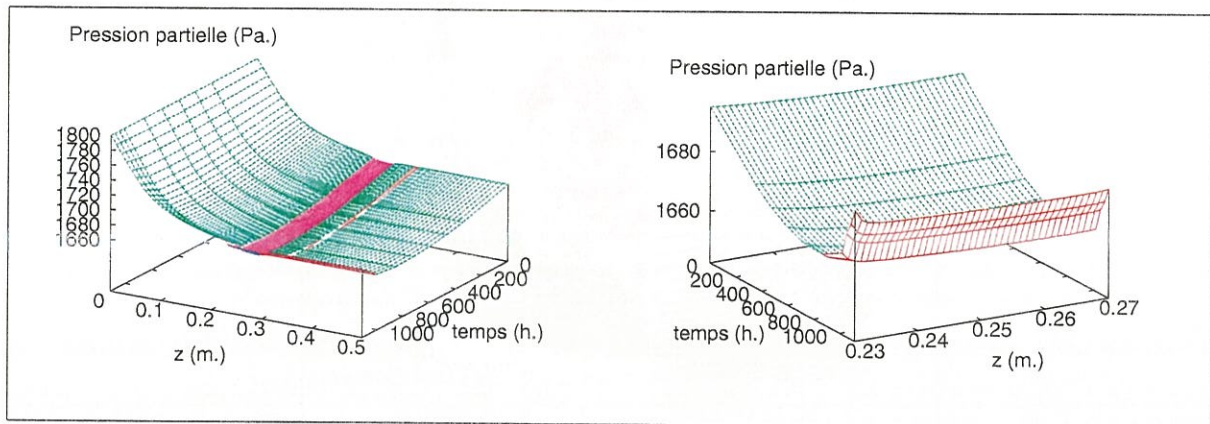


Fig. 5.13 – Pression partielle de H_2 (Pa.); gauche : milieu libre, droite : milieu poreux

Les figures 5.11 à 5.13 montrent l'évolution des pressions partielles de MTS , HCl et H_2 le long de l'axe du réacteur en fonction du temps d'infiltration.

Sur la figure 5.11 on observe que dans un premier temps la pression partielle de MTS diminue en fonction du temps d'infiltration, indiquant que le milieu poreux consomme de plus en plus de MTS . Ceci s'explique par le fait que lorsque la porosité décroît, la surface volumique commence par augmenter. Dans un deuxième temps, on note une remontée des pressions partielles de MTS sur l'ensemble du réacteur. Ceci peut s'expliquer de deux manières. D'une part, le modèle structural utilisé (capillaires disposés aléatoirement) montre que la surface volumique commence par croître puis décroît pour une porosité décroissante. D'autre part, lorsque l'infiltration est avancée, le milieu poreux commence à se boucher, si bien que le flux de consommation de MTS devient plus faible.

Les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'observation des pressions partielles de HCl (Fig. 5.12). Les allures sont juste inversées par rapport à MTS , car HCl est produit alors que MTS est consommé.

Lorsqu'on arrive à une percolation totale du milieu poreux, celui-ci ne constitue plus qu'un substrat plein et on est ramené à un problème de CVD. La surface de dépôt étant beaucoup plus faible que dans le cas d'un problème de CVI, la quantité de MTS

consommée est beaucoup plus faible, ce qui implique une concentration plus importante de *MTS* en phase homogène en fin d'infiltration qu'en début d'infiltration.

On note que l'évolution des pressions partielles reste relativement lente jusqu'à ce que les tendances s'inversent : à partir de cet instant, l'évolution des champs est beaucoup plus rapide, indiquant que l'on atteint un régime fortement non-linéaire et signe avant-coureur de la percolation.

En observant les profils de pressions partielles dans le milieu poreux près des bords de la préforme, on constate qu'au fur et à mesure que l'infiltration avance, les gradients de pressions partielles sont de plus en plus importants, alors qu'au centre de celle-ci ils tendent à s'aplanir. Ceci indique que l'on passe d'un régime de dépôt contrôlé par la réaction chimique, à un régime contrôlé par les transferts de matière par diffusion.

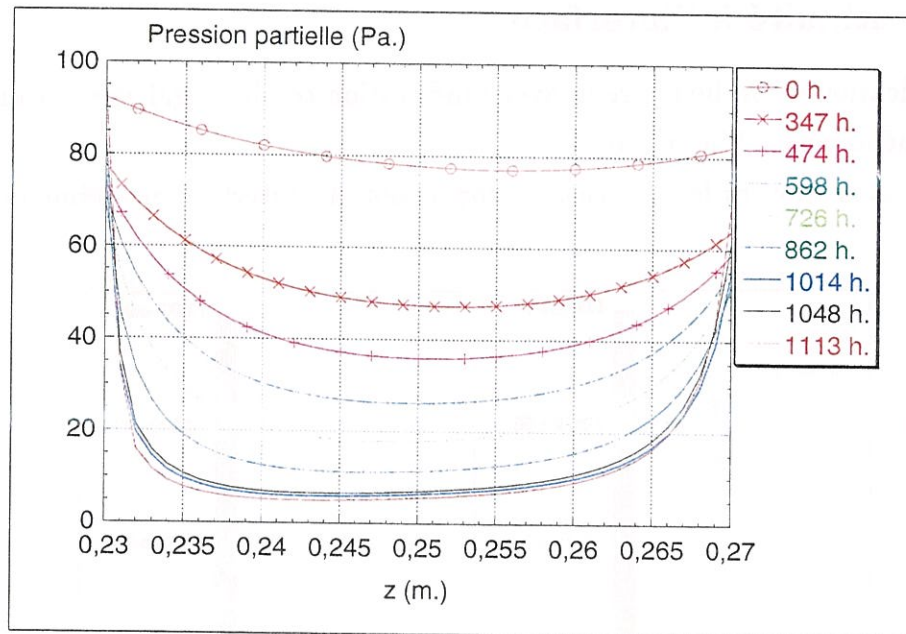


Fig. 5.14 – Pression partielle de *MTS* (Pa.)

La figure 5.14 montre les profils de *MTS* en milieu poreux pour divers temps d'infiltration. En début d'infiltration, les variations sont relativement faibles, mais présentent une dissymétrie entre la partie amont et la partie aval de la préforme, le minimum étant placé légèrement en aval. Au fur et à mesure que la densification avance, la pression partielle de *MTS* diminue au sein du milieu poreux. Les gradients de pression partielle sont toujours plus importants sur la face amont que sur la face aval de la préforme. Parallèlement on constate que le minimum de pression partielle de *MTS* (c'est à dire le point où la vitesse de dépôt est la plus faible) se déplace de l'aval vers l'amont de la préforme. Ceci montre que si en début de densification le côté amont est plus apte à se densifier rapidement, car plus riche en précurseur, au contraire, lorsque la densification est avancée, la face amont de la préforme est quasiment bouchée, le milieu poreux étant alors alimenté en *MTS* par la face aval. Le fait que les pores en entrée de milieu poreux

se bouchent, est caractérisé par une augmentation des pressions partielles sur le bord du milieu poreux, alors que celles-ci continuent à diminuer au centre du milieu poreux.

H_2 ne présente pas de variation de concentration significative dans le milieu poreux, contrairement à MTS et HCl , vraisemblablement parce qu'il doit avoir un coefficient de diffusion effectif élevé. Il présente par contre une variation importante selon la cote du réacteur. Le dégagement de HCl conduit à un nombre de moles de gaz important qui est évacué par convection. H_2 est un diluant "inerte" : pour conserver son flux massique total, si le débit volumique augmente, sa pression partielle doit diminuer, c'est ce que l'on constate ici. Ainsi, de manière indirecte, la pression partielle de H_2 est une mesure de l'accélération du mélange gazeux dans le réacteur.

5.6.3 Continuité à l'interface

La modification du milieu poreux avec l'infiltration conduit également à une modification des phénomènes d'interface.

La figure 5.15 montre les vitesses de convection à l'interface en début et en cours d'infiltration.

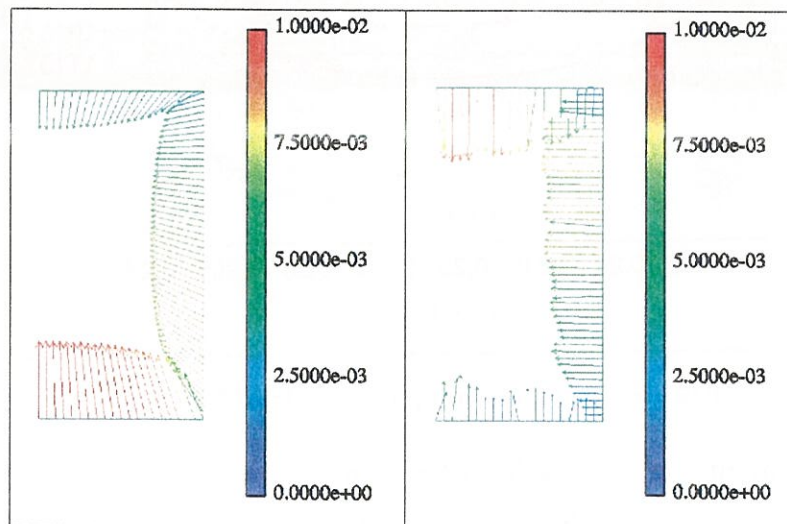


Fig. 5.15 – Vitesses ($m.s^{-1}$) à l'interface : à $t=0$ h. (gauche) et à $t=1285$ h. (droite)

Ces champs de vitesse confirment ce qui a été évoqué plus haut, c'est à dire qu'en début d'infiltration les flux diffusifs de Knudsen (et donc la vitesse de convection à l'interface) sont plus importants sur la face amont de la préforme. En fin de densification, la situation est inversée, et c'est la face aval qui est le siège des flux le plus importants.

On note que le dernier champ est entaché de bruit numérique. En fin de densification, la convergence des calculs est plus délicate à atteindre, ce qui est logique, dans la mesure où l'on tend vers des équations de conservation localement dégénérées : en l'absence de porosité, raisonner sur les équations de diffusion précédemment décrites n'a plus de sens.

Numériquement, le système à résoudre devient singulier dès que la porosité devient nulle sur un seul nœud du maillage en milieu poreux. La limitation qui en découle, est que l'on ne peut étudier la suite de la densification sur l'ensemble du milieu poreux, si le seuil de percolation est atteint localement. Une solution serait d'imposer à la porosité (et aux grandeurs structurales qui en découlent) une valeur minimale non nulle.

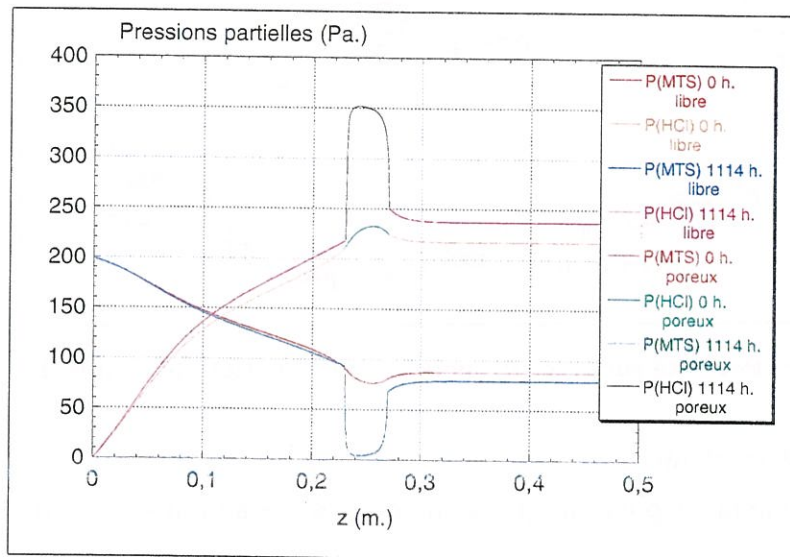


Fig. 5.16 – Pressions partielles (Pa.) de MTS et de HCl sur l'axe de symétrie du réacteur

La figure 5.16 montre plus explicitement les profils de pression partielle de *MTS* et *HCl* en début et en fin de densification. On constate qu'en début d'infiltration, on a une apparente continuité des pressions partielles entre le milieu libre et le milieu poreux. Ce n'est pas strictement exact dans la mesure où les modes de diffusion entre les deux milieux sont différents. Cette apparente continuité montre cependant qu'en milieu poreux on n'a pas encore un régime de diffusion de Knudsen pur, mais un régime intermédiaire. Au contraire, en fin de densification, on observe une forte discontinuité, montrant que près de la percolation, le milieu poreux est quasiment isolé du reste du réacteur. L'essentiel des flux réactifs est alors un flux de réactions de surface.

5.6.4 Porosité

La figure 5.17 montre l'évolution de la porosité de la préforme en fonction du temps d'infiltration. A mesure que la densification avance, les effets non linéaires liés à la déplétion en réactifs au sein du milieu poreux sont de plus en plus marqués. Le déplacement du maximum de porosité suit celui du minimum de réactif. Lorsque la porosité atteint une valeur nulle (sur la face amont de la préforme), les calculs sont stoppés, car la forme des équations à résoudre devient localement dégénérée.

La figure 5.18 montre que le minimum de porosité initialement positionné en aval de la préforme, se déplace vers l'amont et se trouve au centre de la préforme lorsque le seuil

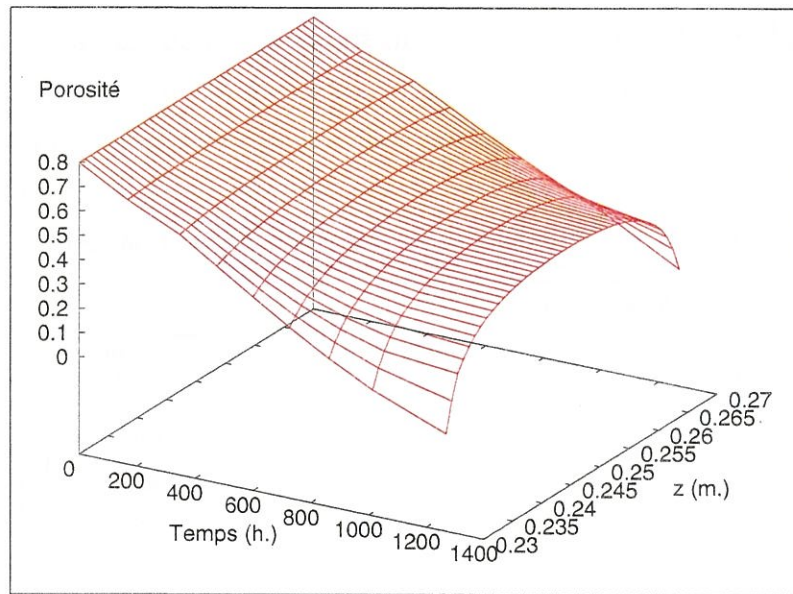


Fig. 5.17 – Porosité sur l'axe de symétrie en fonction du temps d'infiltration

de percolation est localement atteint. Cependant le profil obtenu n'est pas symétrique et les différences deviennent plus marquées entre les zones amont et aval de la préforme en fin de densification.

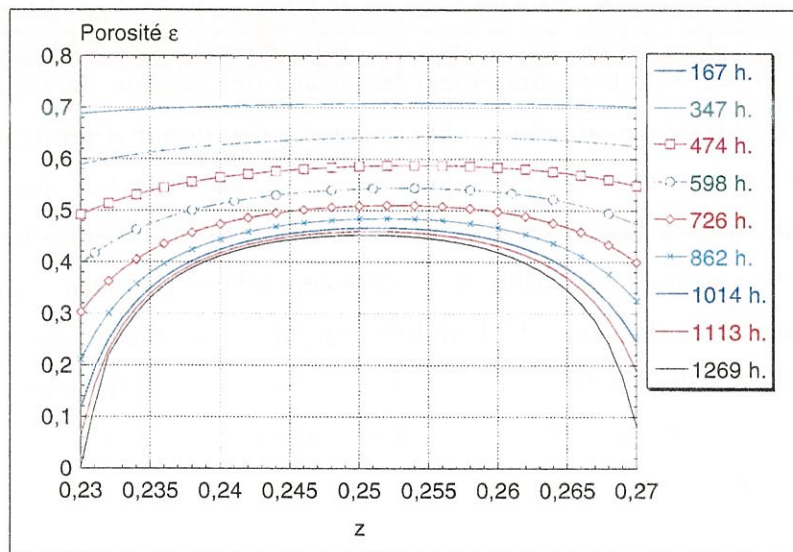


Fig. 5.18 – Porosité sur l'axe de symétrie pour différents temps d'infiltration

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les algorithmes présentés au chapitre 3 ont été mis en œuvre pour décrire la densification d'une préforme poreuse isotrope. On a pu constater les points suivants :

- La prise en compte de l'ensemble du réacteur pour la modélisation de l'infiltration

de la préforme montre que les pressions partielles diffèrent fortement des pressions partielles en entrée de réacteur. La modification de la composition de la phase homogène est due à un effet de pompage (vers l'intérieur ou l'extérieur selon que l'on considère un produit ou un réactif) qu'exerce le milieu poreux sur le milieu libre. Cet effet est beaucoup plus important que pour un substrat plein rencontré en CVD. Il se crée autour du milieu poreux une couche limite de diffusion qui peut jouer un rôle important dans les transferts de matière entre le milieu libre et le milieu poreux.

- On constate également que les profils de pressions partielles et par conséquent les propriétés structurales sont dissymétriques entre la zone amont et la zone aval de la préforme.
- Même si l'élaboration d'un matériau composite par un procédé de type CVI est une opération très longue, pour laquelle on peut considérer qu'un équilibre quasi-stationnaire est atteint, cela n'en reste pas moins un processus dynamique puisque les champs de concentration varient (lentement) en fonction du temps d'infiltration. Cet aspect dynamique n'est pas rencontré dans le cas de procédés CVD (sauf lors de l'établissement du régime stationnaire). Pour la CVI, les évolutions temporelles des champs de concentration sont apparemment dictées par les propriétés structurales du milieu poreux. Celles-ci avaient déjà été mises en évidence dans le cadre de modélisations limitées strictement au poreux, mais on montre ici que l'évolution temporelle des conditions en bord de préforme vient modifier ces prédictions.

Conclusion générale

Le présent travail a traité de la modélisation numérique de l'infiltration chimique en phase vapeur en conditions isobares de pyrocarbone et de carbure de silicium. Par rapport aux travaux antérieurs, deux points essentiels ont été ajoutés :

- Une analyse détaillée des mécanismes chimiques de la pyrolyse de propane menant au dépôt de pyrocarbone a été menée.
- Une étude hydrodynamique rigoureuse de l'ensemble comprenant la préforme à densifier et le réacteur la contenant.

Quant à la pyrolyse du propane, l'étude a été menée en 1D, et s'est focalisée sur les mécanismes homogènes. Un premier modèle a été proposé, à partir de la compilation de bases de données cinétiques. Il a été confronté semi-quantitativement à des mesures expérimentales en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) antérieurement obtenues au LCTS [71, 176]. Ce modèle a été étudié en détail, puis réduit, ce qui a permis de dégager les principales routes menant du propane aux hydrocarbures importants pour le dépôt, comme l'acétylène, le benzène. Le modèle ainsi obtenu a été enrichi afin de prendre en compte des espèces aromatiques de poids moléculaire plus élevé. Une nouvelle validation a été faite vis-à-vis des données expérimentales. Enfin, un modèle très simplifié de dépôt, sur la base d'un mécanisme de Langmuir, a été proposé pour établir une corrélation entre les concentrations apparentes des espèces-clé et les vitesses apparentes de dépôt, également mesurées au LCTS [71, 176]. La transition structurale entre les variétés lisse et rugueuse du pyrocarbone laminaire a pu être ainsi correctement représentée, et corrélée à un effet de maturation de la phase gazeuse, au cours duquel les espèces légères comme C_2H_2 et C_6H_6 se transforment partiellement en hydrocarbures plus lourds.

En ce qui concerne les aspects hydrodynamiques, une nouvelle façon d'aborder la modélisation de la CVI est proposée, dans laquelle on prend complètement en compte le couplage existant entre la préforme poreuse et le milieu libre qui l'entoure. Cette

approche est exposée sur le plan théorique puis numérique ; des algorithmes particuliers ont été développés, validés numériquement, et testés sur un cas d'école. On a pu ainsi montrer que la préforme se comporte comme une véritable pompe à réactif, entraînant des baisses de rendement par rapport aux prévisions établies *a priori*.

On dispose donc maintenant de deux outils qui étaient fondamentaux pour une modélisation précise de la CVI de *PyC*, et qui n'avaient pas été antérieurement développés. Ceci a pris l'ensemble du temps consacré à la thèse, ne permettant pas à son auteur de mener à bien leur utilisation conjointe. Il ne reste plus en effet qu'à paramétrer un modèle simplifié contenant 4 espèces au minimum (le propane, un précurseur du laminaire lisse, un précurseur du laminaire rugueux, et le dihydrogène) sur le modèle chimique validé du chapitre IV, et à l'insérer dans la modélisation hydrodynamique du chapitre V.

Bien d'autres applications des outils développés sont envisageables.

D'une part, l'étude de critères de Turányi modifiés s'est révélée féconde pour la compréhension de mécanismes complexes ; ces critères ne semblent pas avoir été ainsi développés dans des travaux antérieurs de cinétique.

D'autre part, la stratégie de modélisation globale de la CVI peut être appliquée à d'autres domaines où des interactions physiques et chimiques entre un milieu poreux et son environnement sont à étudier : catalyse hétérogène, étude de membranes, écologie des récifs coralliens, des lits fluviaux, etc ..., mais surtout en premier lieu l'"inverse" de la CVI : l'oxydation des composites à matrice carbone ou autre céramique.

De plus, la modélisation présentée peut facilement être enrichie par des couplages avec des calculs préliminaires de thermique incluant du chauffage inductif ou autre, des pertes radiatives, etc ... Elle peut être adaptée à des cas hydrodynamiques différents (forts gradients de pression, fluides incompressibles, turbulence en modèle $k-\epsilon$). Il est donc aisé de modéliser les procédés alternatifs à la CVI isobare tels que la CVI forcée ou la CVI à gradient de température. Seule la CVI pulsée requiert un effort supplémentaire pour traiter les termes transitoires qui ne sont pas pris en compte dans notre approche.

Multidisciplinaire dans son essence, ce travail a permis de concilier science et technologie, recherche amont et application industrielle. Il illustre ce qui fait la spécificité du LCTS : répondre aux attentes des partenaires industriels en termes de connaissance des phénomènes présents dans leurs procédés, leurs matériaux, et de directions pour leur optimisation.

the 'information' and 'communication' fields. The 'information' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'communication' field is defined as:

...the study of the processes of communication production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information science' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information studies' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information technology' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information systems' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information management' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information policy' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information law' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information ethics' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

The 'information education' field is defined as:

...the study of the processes of information production, distribution, access, use and evaluation, and the study of the social, cultural, economic and political contexts in which these processes take place. (p. 10)

Bibliographie

- [1] **R. Naslain**
Introduction aux matériaux composites, p. 19
R. Naslain ed. CNRS, IMC (1985)
- [2] **K. K. Schuegraf (ed.)**
Handbook of thin-film deposition processes and techniques
Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey (1988)
- [3] **R. Naslain et F. Langlais**
Tailoring multiphase and composite ceramics
Mat. Sci. Res. **20**, 145 (1986)
- [4] **D. P. Stinton, T. M. Besmann, W. M. Matlin, T. L. Starr et W. A. Curtain**
Forced chemical vapor infiltration of tubular geometries : modeling, design and scale-up
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **365**, 317 (1995)
- [5] **T. M. Besmann et J. C. Mc Laughlin**
Scale up and modeling of forced CVI
Ceram. Eng. Sci. Proc. **365**, 897 (1995)
- [6] **P. Dupel**
CVD/CVI pulsée du pyrocarbone. Application aux matériaux thermosturcturaux
Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, n° 927 (1993)
- [7] **R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat et G. L. Vignoles**
Pulsed-CVI and related techniques
Key Engineering Materials **159-160**, 369 (1999)

- [8] **S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vignoles et R. Pailier**
The thermal gradient-pulse flow CVI process : a new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms
J. Eur. Ceram. Soc. **18**, 857 (1998)
- [9] **C. H. J. van den Brekel**
Characterization of chemical vapour deposition processes, part 1
Philips Res. Repts. **32**, 118 (1977)
- [10] **C. H. J. van den Brekel et J. Bloem**
Characterization of chemical vapour deposition processes, part 2
Philips Res. Repts. **32**, 134 (1977)
- [11] **M. L. Hitchman, J. Kane et A. E. Widmer**
Polysilicon growth kinetics in a low-pressure chemical vapor deposition reactor
Thin Solids Films **59**, 231 (1979)
- [12] **K. F. Jensen et D. B. Graves**
Modeling and analysis of low-pressure CVD reactors
J. Electrochem. Soc. **130**, 1950 (1983)
- [13] **T. E. Wilke, K. A. Turner et C. G. Takoudis**
Chemical vapor deposition of silicon under reduced pressure in hot-wall reactors
Chemical Engineering Science **41**, 643 (1986)
- [14] **A. E. T. Kuiper, C. H. J. van den Brekel et J. de Groot**
Modeling of low-pressure CVD processes
J. Electrochem. Soc. **129**, 2288 (1982)
- [15] **W. G. Houf, J. F. Grear et W. G. Breiland**
A model for low-pressure chemical vapor deposition in a hot-wall tubular reactor
Materials Science and Engineering **B17**, 163 (1993)
- [16] **H. Huppertz et W. L. Engl**
Modeling of low-pressure deposition of SiO₂ by decomposition of TEOS
IEEE Trans. Electron. Devices **26**, 658 (1979)
- [17] **J. S. Vrentas et C. M. Vrentas**
Transport effects in low-pressure chemical vapor deposition reactors
Chemical Engineering Science **43**, 1437 (1988)
- [18] **A. Ern, V. Giovangigli et M. D. Smooke**
Numerical study of a three-dimensional chemistry vapor deposition reactor with detailed chemistry
Journal of Computational Physics **126**, 21 (1996)

- [19] **C.R. Kleijn et C. Werner**
Modeling of Chemical Vapor Deposition of Tungsten Films
Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [20] **S. A. Gokoglu, M. Kuczmarski et P. Tsui**
Convection and chemistry effects in CVD. A 3D analysis for silicon deposition
J. Phys. 50, C5, 17 (1989)
- [21] **F. Teyssandier et Y. B. Wang**
Gas phase reactivity in chemical vapor deposition
Surface and Coatings Technology **76-77**, 303 (1995)
- [22] **C. Vinante, P. Duverneuil et J. P. Couderc**
A two-dimensionnal model for lpcvd reactor hydrodynamics and mass transfer
J. Phys. **50**, C5, 35 (1989)
- [23] **F. de Jong et M. Meyyappan**
Numerical simulation of silicon carbide chemical vapor deposition
Diamond and Rel. Mat. **5**, 141 (1996)
- [24] **J. P. Couderc**
LPCVD reactors modeling : consequence for films structure analysis
Proceedings of EuroCVD XI p. 194 (1997)
- [25] **S. V. Patankar**
Numerical heat transfer and fluid flow
Computational methods in mechanics and thermal sciences
Hemisphere Pub. Corp. Whashington (1980)
- [26] **P. Duverneuil et J. P. Couderc**
2-dimensionnal modeling of low-pressure CVD hot wall tubular reactors. 1 : Hypotheses, methods and first results
J. of Electrochem. Soc. **139**, 296 (1992)
- [27] **M. Pons, J. N. Barbier, C. Bernard et R. Madar**
A coupled approach to thermochemical and mass transport modeling : application to TiSi_2 deposition by CVD
Applied Surface Science **73**, 71 (1993)
- [28] **M. Pons, C. Bernard et R. Madar**
Numerical modelling for CVD simulation and process optimization : coupled thermochemical and mass transport approaches
Surface and Coating Techno. **61**, 274 (1993)

- [29] **M. Pons, C. Bernard, H. Rouch et R. Madar**
The modelling routes for the CVD process : application to $Si_{1-x}Ge_x$ deposition
Applied Surface Science **91**, 34 (1995)
- [30] **H. Rouch**
Modélisation du procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD). Application au cas du dépôt de silicium-germanium
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1992)
- [31] **H. Rouch, M. Pons, A. Benezech et C. Bernard**
Thermodynamic equilibrium and mass transport coupled modelling of the chemical vapour deposition process
Thin Solid Films **282**, 64 (1996)
- [32] **A. Ern et V. Giovangigli**
Multicomponent Transport Algorithms
Lecture Notes in Physics, New Series Monographs m24
Springer Verlag, Heidelberg (1994)
- [33] **E. W. Thiele**
Relation between catalytic activity and size of particle
Ind. Eng. Chem. **31**, 916 (1939)
- [34] **E. E. Petersen**
Reaction of porous solids
A. I. Ch. E. Journal **3**, 443 (1957)
- [35] **N. H. Tai et T. W. Chou**
Theoretical analysis of chemical vapor infiltration in ceramic/ceramic composites
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **120**, 185 (1988)
- [36] **N. H. Tai et T. W. Chou**
Analytical modeling of chemical vapor infiltration of ceramic composites
J. Amer. Ceram. Soc. **720**, 414 (1989)
- [37] **R. Fédou**
Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) isotherme et isobare. Etude de l'infiltration d'un pore rectiligne par diverses céramiques
Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, n° 792 (1992)
- [38] **R. Fédou, F. Langlais et R. Naslain**
A model for the isothermal isobaric CVI in a straight cylindrical pore. Application to the CVI of SiC
Journal of Materials Synthesis and Processing **1**, 43 (1993)

- [39] **R. Fédou, F. Langlais et R. Naslain**
A model for the isothermal isobaric CVI in a straight cylindrical pore. Application to the CVI of SiC
Journal of Materials Synthesis and Processing **1**, 61 (1993)
- [40] **M. Grujicic**
An analysis of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration of TiB_2
Calphad **18**, 81 (1994)
- [41] **S. B. Desu et C. Tsai**
Contribution of gas-phase reactions to the deposition of SiC by forced-flow CVI process
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **250**, 227 (1992)
- [42] **S. Middleman**
The interaction of chemical kinetic and diffusion in the dynamics of chemical vapor infiltration
J. Mater. Res. **4**, 1515 (1989)
- [43] **J. P. Dekker, R. Moene et J. Schoonan**
The influence of surface kinetics in modelling chemical vapour infiltration
Journal of Materials Science **31**, 3021 (1996)
- [44] **H. C. Chang, T. F. Morse et B. W. Sheldon**
Minimizing infiltration times during isothermal chemical vapor infiltration with methyltrichlorosilane
J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1805 (1997)
- [45] **W. Benzinger et K. J. Hüttinger**
Chemical vapour infiltration of pyrocarbon : 1. some kinetic considerations
Carbon **34**, 1465 (1996)
- [46] **W. Benzinger et K. J. Hüttinger**
Chemical vapour infiltration of pyrocarbon : 2. the influence of increasing methane partial pressure at constant total pressure on infiltration rate and degree of pore filling
Carbon **36**, 1033 (1997)
- [47] **W. Benzinger et K. J. Hüttinger**
Chemical vapour infiltration of pyrocarbon : 3. the influence of increasing methane partial pressure at increasing total pressure on infiltration rate and degree of pore filling
Carbon **37**, 181 (1999)

- [48] **W. Benzinger, A. Becker et K. J. Hüttinger**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 1. fundamentals and chemical reaction engineering
Carbon **34**, 957 (1996)
- [49] **G. Y. Chung and B. J. Mc Coy et J. M. Smith**
CVI : Modelling solid matrix deposition for ceramic composites reinforced with layered woven fabrics
Chem. Eng. Sci. **47**, 311 (1992)
- [50] **R. R. Melkote et K. F. Jensen**
A model for CVI of fibrous substrates
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **168**, 67 (1990)
- [51] **J. Y. Ofori et S. V. Sotirchos**
Structural model effects on the predictions of CVI models
J. Electrochem. Soc. **143**, 962 (1996)
- [52] **S. V. Sotirchos et M. M. Tomadakis**
Modeling transport, reaction and pore structure evolution during densification of cellular or fibrous structure
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **168**, 73 (1990)
- [53] **J. Y. Ofori et S. V. Sotirchos**
Multicomponent mass transport in CVI
J. Am. Chem. Soc. **35**, 1275 (1996)
- [54] **S. V. Sotirchos**
Dynamic modeling of chemical vapor infiltration
A. I. Ch. E. Journal **37**, 1365 (1991)
- [55] **E. A. Mason and A. P. Malinauskas**
Gas transport in porous media : the Dusty-Gas model
Chemical engineering monographs
Elsevier, Amsterdam (1983)
- [56] **J. Y. Ofori et S. V. Sotirchos**
Investigation of the potential of forced-flow chemical vapor infiltration
J. Electrochem. Soc. **144**, 274 (1997)
- [57] **J. Y. Ofori et S. V. Sotirchos**
Optimal pressures and temperatures for isobaric isothermal CVI
A. I. Ch. E. Journal **42**, 2828 (1996)

- [58] **S. K. Griffiths et R. H. Nilson**
Optimum conditions for chemical vapor infiltration
J. Electrochem. Soc. **145**, 1263 (1998)
- [59] **S. M. Gupte et J. A. Tsamopoulos**
Densification of porous materials by chemical vapor infiltration
J. Electrochem. Soc. **136**, 555 (1989)
- [60] **M. K. King**
Modeling study of effects of temperature profiling on CVI processing of woven graphite preforms with dimethyldichlorosilane
J. Mat. Res. **9**, 2174 (1994)
- [61] **D. J. Skamser, H. M. Jennings et D. L. Johnson**
Model of chemical vapor infiltration using temperature gradients
J. Mat. Res. **12**, 724 (1997)
- [62] **J. I. Morell, D. J. Economou et N. R. Amundson**
A mathematical model for CVI with microwave heating and external cooling
J. of Electrochem. Soc. **139**, 328 (1992)
- [63] **V. Midha et D. J. Economou**
A two-dimensional model of chemical vapor infiltration with radio frequency heating
J. Electrochem. Soc. **144**, 4062 (1997)
- [64] **D. et J. W. Evans**
A mathematical model for CVI with microwave heating and external cooling
J. of Amer. Ceram. Soc. **76**, 1924 (1993)
- [65] **D. Gupta et J. W. Evans**
A mathematical model for CVI with microwave heating and external cooling
J. of Mat. Res. **6**, 810 (1991)
- [66] **M. Sasaki**
Gas flow simulation of isothermal chemical vapor infiltration
Journal of materials synthesis and processing **2**, 133 (1994)
- [67] **P. McAllister et E. E. Wolf**
Simulation of a multiple substrate reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites
A. I. Ch. E. Journal **39**, 1196 (1993)
- [68] **V. G. Minkina**
Chemical vapor deposition in a porous body
Theoretical Foundations of Chemical Engineering **31**, 281 (1997)

- [69] **M. Jones et T. L. Starr**
Enhancements to the Georgia Technology Institute CVI process model for ceramic matrix composites
Ceramic Engineering and Sciences Proceedings p. 829 (1995)
- [70] **X. Hou, H. Li, Y. Chen et K. Li**
Modeling of chemical vapor infiltration process for fabrication of carbon-carbon composites by finite difference methods
Carbon **37**, 669 (1999)
- [71] **O. Féron**
CVD-CVI du pyrocarbone. Analyse insitu de la phase gazeuse. Etudes cinétique et structurale
Thèse de doctorat, Université Bordeaux I n° 1867 (1998)
- [72] **S. Whitaker**
Chemical reactor analysis : concept and design
Gordon Breach, New York, S. Whitaker and A. E. Cassano ed. (1986)
- [73] **P. Le Helley**
Etude théorique et expérimentale des instabilités de combustion et de leur contrôle dans un brûleur laminaire prémélangé
Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris (1994)
- [74] **R. Byron Bird and Warren E. Stewart and Edwin N. Lightfoot**
Transport phenomena
John Wiley & Sons, New York (1960)
- [75] **R. Prud'homme**
Fluides hétérogènes et réactifs : écoulements et transferts
Computational methods in mechanics and thermal sciences
Springer Verlag, Berlin (1983)
- [76] **C. Vidal, G. Dewel et P. Borckmans**
Au dela de l'équilibre
Hermann, Paris (1994)
- [77] **M. Barrère, R. Prud'homme**
Equations fondamentales de l'aérothermochimie
Masson, Paris (1973)
- [78] **A. Ern et V. Giovangigli**
Volume viscosity of dilute polyatomic gas mixtures
European J. Mech. B/Fluids **14**, 653 (1995)

- [79] **M. J. Pilling et P. W. Seakins**
Reaction kinetics
Oxford Science Publications, Oxford (1996)
- [80] **J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird**
Molecular theory of gases and liquids
John Wiley & Sons, New York, second edition (1963)
- [81] **C. F. Curtiss et J. O. Hirschfelder**
Transport properties of multicomponent gas mixtures
J. Chem. Phys. **17**, 550 (1949)
- [82] **R. Taylor and R. Krishna**
Multicomponent mass transfer
Series in chemical engineering
John Wiley & Sons, New York (1993)
- [83] **V. Giovangigli**
Convergent iterative methods for multicomponent diffusion
Impact Sci. Comput. Eng. **3**, 244 (1991)
- [84] **P. J. A. M. Kerkhof**
A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes : the binary friction model
The Chemical Engineering Journal **64**, 319 (1996)
- [85] **R. C. Reid and J. M. Prausnitz and B. E. Poling**
The properties of gases and liquids
Mc Graw Hill Book Company, New York, fourth edition (1987)
- [86] **S. W. Benson**
Thermochemical kinetics
John Wiley & Sons, New York, second edition (1976)
- [87] **S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw et R. Walsh**
Additivity rules for the estimation of thermochemical properties
Chem. Rev. **69**, 279 (1968)
- [88] **E. R. Gilliland**
Diffusion coefficients in gaseous systems
Ind. Eng. Chem. **26**, 681 (1934)

- [89] **E. P. Bartlett, R. M. Kendall et R. Rindal**
An analysis of the coupled chemically reacting boundary layer and charring ablator. Part IV : a unified approximation for mixture transport properties for multicomponent boundary layer applications
Technical Report CR 1063, NASA (1968)
- [90] **C. Desmeuszes et G. Duffa**
Termes de diffusion dans les écoulements hors équilibre chimique
30^{ème} Colloque d'Aérodynamique Appliquée, Nantes (1993)
- [91] **S. A. Svehla**
Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures
Technical Report TR R-132, NASA (1962)
- [92] **P. Forchheimer**
Wasser Bewegung durch Boden
Zeit. Verein. Deutsch. Ing. **45**, 782 (1901)
- [93] **E. Arquis**
Transferts en milieu poreux et à l'interface : de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique
Thèse d'état, Université Bordeaux I (1994)
- [94] **M. Knudsen**
The kinetic theory of gases
Methuen, London, third edition (1950)
- [95] **C. N. Satterfield**
Mass transfer in heterogenous catalysis
Technical Report MA-41, MIT Press, Cambridge (1970)
- [96] **B. Luquin et O. Pironneau**
Introduction au calcul scientifique
Masson, Paris (1996)
- [97] **V. Giovangigli**
Mass conservation and singular multicomponent diffusion algorithms
Impact of Computing in Science and Engineering **2**, 73 (1990)
- [98] **N. Reuge**
Modélisation de la CVI
LCTS, rapport interne NR-99-02 (1999)

- [99] **C. Prébendé**
Mécanismes physicochimiques mis en jeu dans le processus CVD d'élaboration de céramiques à base de carbure de silicium en réacteur à parois chaudes
Thèse de doctorat, Université Bordeaux I n° 347 (1989)
- [100] **C. Azzaro, P. Duverneuil et J. P. Couderc**
2-dimensionnal modeling of low-pressure CVD hot wall tubular reactors. 2 : Systematic analysis of pure and phosphorus in situ doped polycrystalline silicon deposition
J. of Electrochem. Soc. **139**, 305 (1992)
- [101] **G. Q. Lu**
Modelling the densification of porous structures in CVI ceramic composites
Journal of Materials Processing Technology **37**, 487 (1993)
- [102] **P. Lajzerowicz**
Modélisation de l'élaboration de composites carbone-carbone par dépôt chimique en phase vapeur
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (1987)
- [103] **N. H. Tai, T. W. Chou et C. C. M. Ma**
Effects of deposition mechanisms in the modelling of forced flow/temperature gradient chemical vapor infiltration
J. Amer. Ceram. Soc. **77**, 849 (1994)
- [104] **T. L. Starr et A. W. Smith**
3D modeling of forced flow thermal gradient CVI for ceramic composite fabrication
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **168**, 55 (1990)
- [105] **T. L. Starr et A. W. Smith**
Advanced in modeling of forced the chemical vapor infiltration process
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **250**, 207 (1992)
- [106] **Y. Roman**
Forced flow chemical vapour infiltration
PhD thesis, T. U. Eindhoven (1994)
- [107] **J. C. Bokros**
Variation in the cristallinity of carbons deposited in fluidized beds
Carbon **3**, 201 (1965)
- [108] **J. C. Bokros**
Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon
Chemistry and Physics of Carbon **5**, 1 (1969)

- [109] **R. J. Diefendorf**
Reactivity of solids, 461
 J. W. Mitchell, R. C. de Vries, P. Cannon ed. (1969)
- [110] **P. Loll, P. Delhaes, A. Pacault et A. Pierre**
 Diagramme d'existence et propriété de composites carbone-carbone
Carbon **15**, 383 (1977)
- [111] **P. Lucas**
Dépôt de carbone pyrolytique à partir du méthane. Influence des contraintes : température, débit, pression
 Thèse de doctorat, Université Bordeaux I n° 378 (1985)
- [112] **P. A. Tesner**
 Kinetics of pyrolytic carbons
Chemistry and Physics of Carbon **19**, 65 (1984)
- [113] **S. Thery**
Cinétique de pyrolyse du méthane. Etude en système fermé et réalisation d'un réacteur ouvert
 Thèse de doctorat, Université Bordeaux I n° 378 (1985)
- [114] **H. B. Palmer et C. F. Cullis**
 The formation of carbon from gases
Chemistry and physics of carbon **1**, 265 (1965)
- [115] **T. J. Hirt et H. B. Palmer**
 Kinetics of deposition of pyrolytic carbon films from methane and carbon suboxide
Carbon **1**, 65 (1963)
- [116] **A. Becker et K. J. Hüttinger**
 Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 2. pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime
Carbon **36**, 177 (1998)
- [117] **A. Becker et K. J. Hüttinger**
 Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 3. pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime
Carbon **36**, 201 (1998)
- [118] **A. Becker et K. J. Hüttinger**
 Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 4. pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime
Carbon **36**, 213 (1998)

- [119] **A. Becker et K. J. Hüttinger**
Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon : 5. influence of reactor volume/deposition surface area ratio
Carbon **36**, 225 (1998)
- [120] **F. Fau-Canillac, F. Carrere, A. Reynes, C. Valhas et F. Maury**
Mass spectroscopic study of the gas phase during the chemical vapor deposition of pyrolytic carbon
J. de Physique IV **5**, 89 (1995)
- [121] **D. L. Trimm et C. J. Turner**
The pyrolysis of propane. Production of gases liquids and carbon
J. Chem. Tech. Biotechnol. **31**, 195 (1981)
- [122] **D. B. Murphy et R. W. Carroll**
Kinetics and mechanism of carbon film deposition by acetylene pyrolysis
Carbon **30**, 47 (1992)
- [123] **P. Lieberman et H. O. Pierson**
Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbon incarbon/carbon composites
Carbon **12**, 233 (1974)
- [124] **P. Loll**
Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone, déposés en phase vapeur
Thèse de doctorat, Université Bordeaux I n° 240 (1976)
- [125] **R. O. Grisdale**
The formation of black carbon
Journal of Applied Physics **24**, 1082 (1953)
- [126] **J. L. Kaae**
The mechanism of the deposition of pyrolytic carbon
Carbon **23**, 665 (1985)
- [127] **M. Frenklach et H. Wang**
Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition
26th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, p. 2295 (1996)
- [128] **M. D. Allendorf et R. J. Kee**
A model of silicon carbide chemical vapor deposition
J. of Electrochem. Soc. **138**, 841 (1992)

- [129] **M. Okkerse, M. H. J. M. de Croon, C. R. Kleijn, H. E. A. van den Akker et G. B. Marin**
A surface and a gas-phase mechanism for the description of growth on the diamond (100) surface in an oxy-acetylene torch reactor
Journal of Applied Physics **84**, 6387, (1998)
- [130] **C. J. Chen et M. H. Back**
The simultaneous measurement of the rate of formation of carbon and of hydrocarbon products in the pyrolysis of methane
Carbon **17**, 175 (1979)
- [131] **J. T. McKinnon et J. B. Howard**
The roles of pah and acetylene in soot nucleation and growth
24th Symposium (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 965 (1992)
- [132] **M. Frenklach**
On surface growth mechanism of soot particles
Combust. Sci. and Tech. **51**, 265 (1987)
- [133] **M. Berthelot**
Théorie des corps pyrogénés
Annales de chimie et de physique **4**, 469 (1866)
- [134] **J. G. Davidson**
Ind. Eng. Chem. **10**, 901 (1918)
- [135] **E. N. Hague et R. V. Wheeler**
J. Chem. Soc. (London), p. 378 (1929)
- [136] **I. Glassman**
Phenomenological models of soot processes in combustion systems
Technical Report n° 1450, AFSOR Engineering Report (1979)
- [137] **G. M. Badger et R. G. Buttery**
The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures
Journal of the Chemical Society, p. 2449 (1958)
- [138] **R. E. Kinney et D. J. Crowley**
Ind. Eng. Chem. **46**, 258 (1954)
- [139] **M. Weisman et S. W. Benson**
Pyrolysis of methyl chloride, a pathway in the chlorine-catalysed polymerization of methane
Int. J. of Chemical Kinetics **16**, 307 (1984)

- [140] **M. Weisman et S. W. Benson**
Mechanism of soot initiation in methane systems
Prog. Energy Combust. Sci. **15**, 273 (1989)
- [141] **H. Bockhorn, F. Fetting, H. W. Wenz**
Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames
Ber. Bunsenges Phys. Chem. **87**, 1067 (1983)
- [142] **M. B. Colket**
21st Symp. (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 851 (1986)
- [143] **J. A. Cole, J. D. Bitnner, J. P. Longwell et J. B. Howard**
Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames
Combustion and Flame **56**, 51 (1984)
- [144] **F. C. Stehling, J. D. Frazee et R. C. Anderson**
Carbon formation from acetylene
6th Symposium (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 247 (1956)
- [145] **C. H. Wu et R. D. Kern**
Shock-tube study of allene pyrolysis
J. Phys. Chem. **91**, 6291 (1987)
- [146] **P. R. Westmoreland et J. B. Howard**
Carbon formation from acetylene
21st Symposium (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 773 (1986)
- [147] **S. Senkan et M. Castaldi**
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion : comparative new results from premixed flames
Combustion and Flame **107**, 141 (1996)
- [148] **J. A. Miller et C. F. Melius**
Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels
Combustion and Flame **91**, 21 (1992)
- [149] **M. Frenklach et J. Warnatz**
Detailed modeling PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame
Combust. Sci. and Tech. **51**, 265 (1987)
- [150] **A. D'Anna, A. Violi et A. D'Alessio**
Formation of high molecular mass structures in premixed flames
Third International Conference ICE. Experiments and modeling (1997)

- [151] **N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi et S. M. Senkan**
Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames
Combust. Sci. and Tech. **116-117**, 211 (1996)
- [152] **C. F. Melius, M. E. Coltrin, N. M. Marinov, W. J. Pitz et S. M. Senkan**
Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C_5H_5 cyclopentadienyl moiety
26th Symp. (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 685 (1996)
- [153] **J. L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman**
Oxidation of o-xylene
23th Symp. (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 77 (1990)
- [154] **L. F. Albright, B. L. Cranes, and W. H. Corcoran, editors**
Pyrolysis : Theory and industrial practice
Academic Press Inc. (1983)
- [155] **D. Edelson et D. L. Allara**
A computational analysis of the alkane pyrolysis mechanism : sensitivity analysis of individual reaction steps
International Journal of Chemical Kinetics **12**, 605 (1980)
- [156] **A. S. Tomlin, M. J. Pilling, J. H. Merckin, J. Brindley, N. Burgess, et A. Gough**
Reduced mechanisms for propane pyrolysis
Ind. Eng. Chem. Res. **34**, 3749 (1995)
- [157] **M. J. Castaldi, A. M. Vincitore et S. M. Senkan**
Microstructures of premixed hydrocarbon flames : methane
Combust. Sci. and Tech. **107**, 1 (1995)
- [158] **S. E. Stein, J. A. Walker, M. M. Suryan et A. Fahr**
A new path to benzene in flames
23th Symp. (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 85 (1990)
- [159] **M. E. Dente et E. M. Ranzi**
Mathematical modeling of hydrocarbon pyrolysis reactions
In Pyrolysis : Theory and industrial practice p. 133
L. F. Albright, B. L. Cranes, and W. H. Corcoran ed.
Academic Press Inc. (1983)

- [160] **W. Tsang**
Chemical kinetic data base for hydrocarbon pyrolysis
Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 3 (1992)
- [161] **W. Tsang et R. F. Hampson**
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part 1 : Methane and related compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data **15**, 1087 (1986)
- [162] **W. Tsang**
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part 1 : Methanol and related compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, 471 (1987)
- [163] **W. Tsang**
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part 3 : Propane
J. Phys. Chem. Ref. Data **17**, 887 (1988)
- [164] **W. Tsang**
Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part 5 : Propene
J. Phys. Chem. Ref. Data **20**, 221 (1991)
- [165] **D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker et J. Warnatz**
Evaluated kinetic data for combustion modelling
J. Phys. Chem. Ref. Data **21**, 411 (1992)
- [166] **D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, , P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrels, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker et J. Warnatz**
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modelling : supplement 1
Combustion and Flame **98**, 59 (1994)
- [167] **A. M. Dean**
Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions
J. Phys. Chem. **89**, 4600 (1985)
- [168] **Y. Hidaka, K. Hattori, T. Okuno, K. Inami, T. Abe et T. Koike**
Shock-tube and modeling study of acetylene pyrolysis and oxidation
Combustion and Flame **107**, 401 (1996)

- [169] **P. Barbé, F. Battin-Leclerc et G. M. Côme**
Experimental and modelling of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K
J. Chem. Phys. **92**, 1666 (1995)
- [170] **G. M. Côme, V. Warth F., P. A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc et G. Scacchi**
Computer aided design of gas phase oxidation mechanism : application to the modelling of normal heptane and iso-octane oxidation
26th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, p. 755 (1997)
- [171] **R. Fournet**
Communication personnelle
DCPR Nancy (1996)
- [172] **R. Fournet, J. C. Baugé et F. Battin-Leclerc**
Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiène
Int. J. Chemical Kinetics **31**, 361 (1996)
- [173] **M. W. Chase Jr, C. A. Davies, J. R. Downey Jr, D. J. Frurip, R. A. McDonald et A. N. Syverud**
JANAF thermochemical tables 3rd ed.
Journal of Physical and Chemical Reference Data **14**, sup. 1 (1985)
- [174] **S. Barin, F. Sauert, E. Shultze-Rhonhok et W. S. Sheng**
Thermochemical data of pure substances
VCH Verlag Gesellschaft, Weinheim (1993)
- [175] **G. M. Côme**
Réactions thermiques en phase gazeuse. Thermodynamique, cinétique, mécanismes réactionnels
Ellipses, Paris (1999)
- [176] **J. Lavenac**
Rapport semestriel
LCTS, Université Bordeaux 1 (1999)
- [177] **T. Turányi**
Reduction of large reaction mechanisms
New J. Chem. **14**, 795 (1990)

- [178] **N. Peters et B. Rogg (Eds.)**
Reduced kinetic mechanisms for applications in combustion systems
Computational methods in mechanics and thermal sciences
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg (1993)
- [179] **A. S. Tomlin, T. Turányi et M. J. Pilling**
Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms
Comprehensive Chem. Kin. **35** (1997)
- [180] **T. Turányi**
Sensitivity analysis of complex kinetic systems : tools and applications
Journal of Mathematical Chemistry **5**, 203 (1990)
- [181] **T. Turányi, T. Bérces et S. Vajda**
Reaction rate analysis of complex kinetic systems
International Journal of Chemical Kinetics **21**, 83 (1989)
- [182] **S. Vajda, P. Valko et T. Turányi**
Principal component analysis of kinetic models
International Journal of Chemical Kinetics **17**, 55 (1985)
- [183] **J. R. Leis et M. A. Kramer**
The simultaneous solution and sensitivity analysis of systems described by ordinary differential equations
ACM Transactions on Mathematical Software **14**, 45 (1988)
- [184] **A. M. Dunker**
The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics
J. Chem. Phys. **81**, 2385 (1984)
- [185] **C. Chanmugathas et J. Heicklen**
Pyrolysis of acetylene-benzene mixtures between 400 and 500 C°
Int. J. Chemical Kinetics **18**, 701 (1986)
- [186] **S. Bammidipati, G. D. Stewart, J. R. Elliot Jr., S. A. Gokoglu et M. J. Purdy**
Chemical vapor deposition of carbon on graphite by methane pyrolysis
A. I. Ch. E. Journal **42**, 3123 (1996)
- [187] **K. J. Hüttinger**
CVD in hot wall reactors : the interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions
Chemical Vapor Deposition **4**, 151 (1998)

- [188] **T. L. Sordo, J. A. Sordo et R. Flòrez**
Theoretical study of adsorption of hydrocarbons
Journal of Computational Chemistry **11**, 291 (1990)
- [189] **T. Turányi**
Reduction of reaction mechanisms on the basis of the repro-modelling approach
Workshop on numerical aspects of reduction in chemical kinetics
CERMICS, Champ sur Marne (1997)
- [190] **T. Blasenbrey, D. Schmidt et U. Maas**
Efficient numerical tools for the simplification of chemical kinetics based on ILDMs
Workshop on numerical aspects of reduction in chemical kinetics
CERMICS, Champ sur Marne, (1997)
- [191] **A. Wölfert, M. Nau, U. Maas et J. Warnatz**
Application of automatically reduced reaction mechanisms in the calculation of turbulent reactive flows
in Scientific computing in chemical engineering
Springer Verlag, Berlin (1996)
- [192] **N. H. Tai et T. W. Chou**
Theoretical modeling of the CVI process for forming highly densified ceramic/ceramic composites
The Mine. Met. and Mat. Soc. p. 303 (1993)
- [193] **M. F. Carolan et J. N. Michaels**
Chemical vapor deposition of yttria stabilized zirconia on porous supports
Solid State Ionics **25**, 207 (1987)
- [194] **D. Lespiaux**
Processus de nucléation-croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl
Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, n° 766 (1992)
- [195] **F. Loumagne**
CVD du SiC à partir de $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$. Processus homogènes et hétérogènes. Caractérisation microstructurale
Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, n° 1044 (1993)
- [196] **A. Josiek**
CVD dans le système $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$. Cinétique expérimentale du dépôt de SiC et SiC + Si
Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, n° 1382 (1995)

- [197] **G. D. Papasouliotis et S. V. Sotirchos**
On the homogeneous chemistry of the thermal decomposition of methyltrichlorosilane. Thermodynamic analysis and kinetic modeling
J. Electrochem. Soc. **141**, 1599 (1994)
- [198] **G. Schoch, W. Fritz et E. Fitzer**
Ceramic/Ceramic composite materials. Modelling of CVI process
Technical Report Contract MA1E/0018/C, Tech. R. Rep. EURAM (1991)
- [199] **F. Antich**
Mémoire de DEA de Mécanique
Université Bordeaux I (1997)
- [200] **E. Brémont**
Mémoire de stage court de DESS CUCIΦ
Université Bordeaux I (1998)
- [201] **N. Grandoulier**
Rapport de stage ingénieur au LCTS
Université Bordeaux I (1998)
- [202] **G. R. Gavalas**
A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates
A. I. Ch. E. Journal **26**, 577 (1980)
- [203] **W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery**
Numerical recipes in FORTRAN. The art of scientific computing
Cambridge University Press, New York, second edition (1992)
- [204] **Y. Hidaka, T. Higashihara, N. Ninomiya, H. Masaoka, T. Nakamura, et H. Kawano**
Shock-tube and modeling study of 1,3-butadiene pyrolysis
Int. J. Chem. Kinet. **28**, 137 (1996)
- [205] **P. R. Westmoreland, A. M. Dean, J. B. Howard et J. P. Longwell**
Forming benzene in flames by chemically activated isomerization
J. Phys. Chem. **93**, 8171 (1989)
- [206] **K. M. Leung et R. P. Lindstedt**
Detailed kinetic modelling of C1-C3 alkane diffusion flames
Combustion and Flame **102**, 1291 (1995)
- [207] **R. P. Lindstedt et G. Skevis**
Carbon formation from acetylene
26th Symposium (Int.) on Combustion / The Combustion Institute, p. 703 (1996)

[208] **J. L. Emdee, K. Brezinsky et I. Glassman**

A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K.

J. Phys. Chem. **96**, 2151 (1992)

The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study. It then presents a literature review of the existing research on the topic. The next section describes the methodology used in the study, including the data sources and the statistical techniques employed. The results of the study are then presented, followed by a discussion of the findings and their implications. Finally, the paper concludes with a summary of the main points and suggestions for future research.

The research was conducted using a quantitative approach, with data collected from a large sample of participants. The results show a significant positive correlation between the variables studied, indicating that the hypothesis was supported. The findings have important implications for the field and suggest that further research is needed to explore the underlying mechanisms.

In conclusion, the study provides valuable insights into the relationship between the variables and highlights the need for continued research in this area. The results are consistent with previous findings and offer new perspectives on the topic.

Méthode du simplexe

La méthode du simplexe permet de déterminer l'extremum (minimum ou maximum) d'une fonction de plusieurs variables. Nous allons l'expliquer pour le cas d'une fonction de deux variables $z = f(x, y)$. Un point de coordonnées x_i, y_i aura pour cote z_i . Ce point et sa cote associés seront notés P_i

Pour une fonction de n variables, on considère $n + 1$ points P_i . Le meilleur point est noté P_{min} et le plus mauvais P_{max} . Pour rechercher le minimum de la fonction, quatre opérations sont mises en jeu :

1. La réflexion
2. La dilatation
3. La contraction
4. Le facteur d'échelle.

A.1 La réflexion

On essaie de remplacer le plus mauvais point P_{max} par un autre point P_n . Pour ceci, on prend son symétrique par rapport au point barycentre P_g . P_g étant défini par :

$$P_g = \frac{1}{n} \sum_{i \neq P_{max}}^{n+1} \quad (\text{A.1})$$

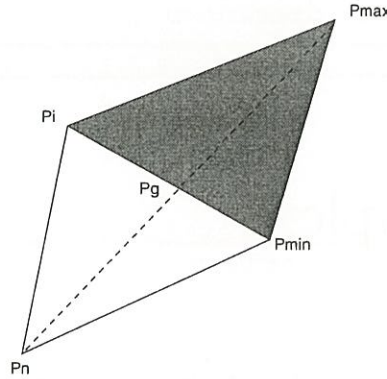
et

$$P_n = (1 + a)P_g - aP_{max} \quad \text{avec } a = 0,9985 \quad (\text{A.2})$$

En fonction de la valeur de ce nouveau point P_n , trois possibilités s'offrent à nous :

1. $P_{min} \leq P_n \leq P_{max}$. Le point obtenu est meilleur que P_{max} . Ce dernier est remplacé par P_n et on peut refaire une réflexion.

2. $P_n \leq P_{min}$. Le nouveau point P_n est meilleur que le meilleur point que l'on avait auparavant. La direction est *a priori* très bonne. On effectue alors une dilatation.
3. $P_n \geq P_{max}$. Le nouveau point P_n n'est pas meilleur que les points que l'on avait auparavant. On effectue donc une contraction.

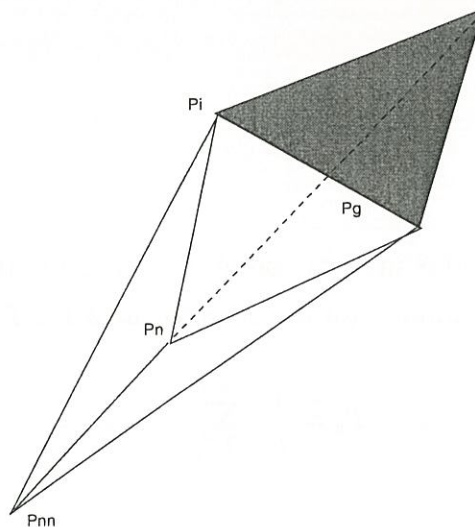


A.2 La dilatation

Comme on se déplace dans la bonne direction, on peut accélérer la convergence en cherchant un nouveau point P_{nn} dans la même direction que P_n , mais plus loin.

$$P_{nn} = bP_n + (1 - b)P_g \quad \text{avec } b = 1,95 \quad (\text{A.3})$$

On remplace alors P_{max} par le meilleur des deux points P_n et P_{nn} . On refait alors une réflexion.



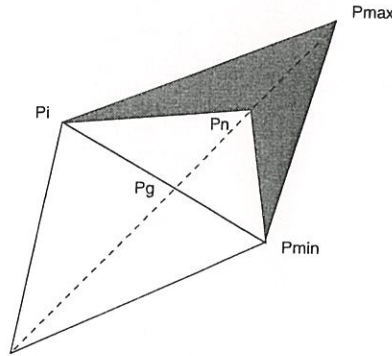
A.3 La contraction

En symétrisant P_{max} par rapport à P_g , on est parti dans la mauvaise direction par rapport à P_g . On cherche un nouveau point entre P_{max} et P_g .

$$P_n = (1 - c)P_g + cP_{max} \quad \text{avec } c = 0,4985 \quad (\text{A.4})$$

Il y a alors trois possibilités

1. $P_{min} \leq P_n \leq P_{max}$. Le point obtenu est meilleur que P_{max} . Ce dernier est remplacé par P_n et on peut refaire une réflexion.
2. $P_n \leq P_{min}$. Le nouveau point P_n est meilleur que le meilleur point que l'on avait auparavant. La direction est a priori très bonne. On effectue alors une dilatation.
3. $P_n \geq P_{max}$. Le nouveau point P_n n'est pas meilleur que les points que l'on avait auparavant. On effectue donc un facteur d'échelle.

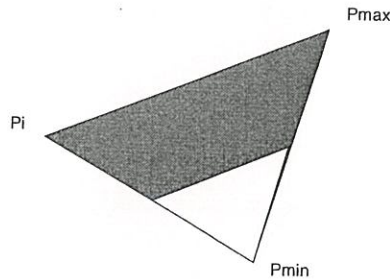


A.4 Le facteur d'échelle

Si après une réflexion et une contraction on n'aboutit pas un meilleur point, c'est que l'on est proche d'un minimum qu'il s'agit de mieux cerner. Tous les points sont donc modifiés, sauf le meilleur.

$$P_{in} = P_i + k(P_{min} - P_i) \quad \text{avec } k = 0,49 \text{ et } i \neq min \quad (\text{A.5})$$

On recommence alors une réflexion.



The first part of the paper discusses the importance of the research and the need for a new approach. It then presents a detailed description of the methodology used in the study. The results of the study are then presented, followed by a discussion of the implications of the findings. The paper concludes with a summary of the main points and a list of references.

The research was conducted in a laboratory setting. The participants were all male, aged between 20 and 30 years. They were all students at the University of [Name]. The study was approved by the ethics committee of the university. The participants were given a written consent form to sign before the study began.

The study was designed to investigate the effects of [Name] on [Name]. The participants were divided into two groups: a control group and an experimental group. The control group received a placebo, while the experimental group received [Name]. The participants were then subjected to a series of tests to measure [Name].

The results of the study showed that [Name] had a significant effect on [Name]. The experimental group showed a significantly higher level of [Name] than the control group. This suggests that [Name] may be a potential treatment for [Name].

The implications of the findings are discussed in the paper. It is suggested that further research be conducted to investigate the effects of [Name] on [Name]. It is also suggested that [Name] be used as a treatment for [Name].

Annexe

B

Coefficients de diffusion par la méthode de bifurcation

i	j	$\mathcal{D}_{ij}(cm^2s^{-1})$	F_i	erreur (%)
H ₂	CH ₄	3.96133	0.203279	-25.75
H ₂	C ₂ H ₂	3.43996		-9.58
H ₂	C ₂ H ₄	3.31364		-8.41
H ₂	C ₂ H ₆	3.06726		-8.48
H ₂	CH ₂ CHCH ₃	2.77178		-0.31
H ₂	CH ₃ CCH	2.75623		-2.42
H ₂	C ₃ H ₆	2.72279		-1.57
H ₂	C ₃ H ₈	2.52187		-2.29
H ₂	n-C ₄ H ₁₀	2.60226		7.85
H ₂	i-C ₄ H ₁₀	2.34045		3.52
H ₂	n-C ₅ H ₁₂	2.06054		5.1
H ₂	C(CH ₃) ₄	1.86066		1.09
H ₂	C ₆ H ₆	2.24314		8.55
H ₂	C ₆ H ₁₂	1.90262		5.48
H ₂	n-C ₆ H ₁₄	1.95055		7.48
CH ₄	C ₂ H ₂	1.06062	0.696283	-3.76
CH ₄	C ₂ H ₄	1.01521		-3.31

Tab. B.1 – Coefficients de diffusion binaire, coefficients F et erreur commise avec la méthode de bifurcation

i	j	$D_{ij}(cm^2s^{-1})$	F_i	erreur (%)
CH ₄	C ₂ H ₆	0.93935		-3.41
CH ₄	CH ₂ CHCH ₃	0.81473		0.37
CH ₄	CH ₃ CCH	0.81892		-0.64
CH ₄	C ₃ H ₆	0.80557		-0.23
CH ₄	C ₃ H ₈	0.74908		-0.54
CH ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.73227		4.39
CH ₄	i-C ₄ H ₁₀	0.67535		2.38
CH ₄	n-C ₅ H ₁₂	0.59065		3.35
CH ₄	C(CH ₃) ₄	0.54565		1.53
CH ₄	C ₆ H ₆	0.63045		5.01
CH ₄	C ₆ H ₁₂	0.54521		3.70
CH ₄	n-C ₆ H ₁₄	0.55251		4.65
C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	0.78656	0.920143	-0.90
C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	0.72679		-1.14
C ₂ H ₂	CH ₂ CHCH ₃	0.61773		0.56
C ₂ H ₂	CH ₃ CCH	0.62403		0.06
C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	0.61253		0.25
C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	0.56969		-0.04
C ₂ H ₂	n-C ₄ H ₁₀	0.54201		2.26
C ₂ H ₂	i-C ₄ H ₁₀	0.50539		1.29
C ₂ H ₂	n-C ₅ H ₁₂	0.43900		1.60
C ₂ H ₂	C(CH ₃) ₄	0.40941		0.69
C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	0.46464		2.46
C ₂ H ₂	C ₆ H ₁₂	0.40429		1.73
C ₂ H ₂	n-C ₆ H ₁₄	0.40732		2.12
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	0.69371	0.965491	-0.99
C ₂ H ₄	CH ₂ CHCH ₃	0.58845		0.52
C ₂ H ₄	CH ₃ CCH	0.59479		0.07
C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	0.58365		0.23
C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	0.54313		-0.002

Tab. B.2 – Coefficients de diffusion binaire, coefficients F et erreur commise avec la méthode de bifurcation (suite)

i	j	$\mathcal{D}_{ij} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	F_i	erreur (%)
C ₂ H ₄	n-C ₄ H ₁₀	0.51526		2.01
C ₂ H ₄	i-C ₄ H ₁₀	0.48108		1.17
C ₂ H ₄	n-C ₅ H ₁₂	0.41779		1.46
C ₂ H ₄	C(CH ₃) ₄	0.39011		0.68
C ₂ H ₄	C ₆ H ₆	0.44150		2.17
C ₂ H ₄	C ₆ H ₁₂	0.38468		1.57
C ₂ H ₄	n-C ₆ H ₁₄	0.38739		1.92
C ₂ H ₆	CH ₂ CHCH ₃	0.54426	1.04236	0.38
C ₂ H ₆	CH ₃ CCH	0.55057		0.007
C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	0.54020		0.16
C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	0.50350		0.08
C ₂ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	0.47576		1.70
C ₂ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	0.44560		1.17
C ₂ H ₆	n-C ₅ H ₁₂	0.38752		1.59
C ₂ H ₆	C(CH ₃) ₄	0.36290		1.10
C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	0.40836		2.03
C ₂ H ₆	C ₆ H ₁₂	0.35712		1.80
C ₂ H ₆	n-C ₆ H ₁₄	0.35928		2.05
CH ₂ CHCH ₃	CH ₃ CCH	0.46125	1.24747	0.27
CH ₂ CHCH ₃	C ₃ H ₆	0.45181		0.25
CH ₂ CHCH ₃	C ₃ H ₈	0.42115		0.19
CH ₂ CHCH ₃	n-C ₄ H ₁₀	0.38891		-0.48
CH ₂ CHCH ₃	i-C ₄ H ₁₀	0.36766		-0.09
CH ₂ CHCH ₃	n-C ₅ H ₁₂	0.31772		-0.29
CH ₂ CHCH ₃	C(CH ₃) ₄	0.29994		0.02
CH ₂ CHCH ₃	C ₆ H ₆	0.33239		-0.57
CH ₂ CHCH ₃	C ₆ H ₁₂	0.29209		-0.32
CH ₂ CHCH ₃	n-C ₆ H ₁₄	0.29234		-0.59
CH ₃ CCH	C ₃ H ₆	0.45860	1.22864	0.22
CH ₃ CCH	C ₃ H ₈	0.42773		0.22
CH ₃ CCH	n-C ₄ H ₁₀	0.39743		0.17
CH ₃ CCH	i-C ₄ H ₁₀	0.37480		0.32
CH ₃ CCH	n-C ₅ H ₁₂	0.32462		0.34

Tab. B.3 – Coefficients de diffusion binaire, coefficients F et erreur commise avec la méthode de bifurcation (suite)

i	j	$\mathcal{D}_{ij} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	F_i	erreur (%)
CH ₃ CCH	C(CH ₃) ₄	0.30586		0.45
CH ₃ CCH	C ₆ H ₆	0.33997		0.17
CH ₃ CCH	C ₆ H ₁₂	0.29862		0.37
CH ₃ CCH	n-C ₆ H ₁₄	0.29938		0.27
C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	0.41901	1.25411	0.21
C ₃ H ₆	n-C ₄ H ₁₀	0.38864		-0.02
C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	0.36664		0.17
C ₃ H ₆	n-C ₅ H ₁₂	0.31730		0.11
C ₃ H ₆	C(CH ₃) ₄	0.29906		0.25
C ₃ H ₆	C ₆ H ₆	0.33206		-0.14
C ₃ H ₆	C ₆ H ₁₂	0.29171		0.08
C ₃ H ₆	n-C ₆ H ₁₄	0.29240		-0.04
C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	0.36199	1.34451	-0.16
C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	0.34247		0.31
C ₃ H ₈	n-C ₅ H ₁₂	0.29689		0.42
C ₃ H ₈	C(CH ₃) ₄	0.28058		0.83
C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	0.30991		-0.08
C ₃ H ₈	C ₆ H ₁₂	0.27323		0.49
C ₃ H ₈	n-C ₆ H ₁₄	0.27364		0.30
n-C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	0.31009	1.44636	-2.35
n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	0.26548		-3.52
n-C ₄ H ₁₀	C(CH ₃) ₄	0.25387		-1.88
n-C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₆	0.27542		-4.68
n-C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	0.24351		-3.79
n-C ₄ H ₁₀	n-C ₆ H ₁₄	0.24159		-4.98
i-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	0.25488	1.53596	-1.54
i-C ₄ H ₁₀	C(CH ₃) ₄	0.24267		-0.37
i-C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₆	0.26437		-2.70
i-C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₂	0.23340		-1.71
i-C ₄ H ₁₀	n-C ₆ H ₁₄	0.23318		-2.42
n-C ₅ H ₁₂	C(CH ₃) ₄	0.20989	1.77374	-0.49
n-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₆	0.22599		-4.03
n-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₂	0.20105		-2.51
n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	0.19979		-3.52

Tab. B.4 – Coefficients de diffusion binaire, coefficients F et erreur commise avec la méthode de bifurcation (suite)

i	j	$\mathcal{D}_{ij}$ (cm^2s^{-1})	F_i	erreur (%)
$C(CH_3)_4$	C_6H_6	0.21634	1.88464	-2.28
$C(CH_3)_4$	C_6H_{12}	0.19272		-0.64
$C(CH_3)_4$	n- C_6H_{14}	0.19225		-1.25
C_6H_6	C_6H_{12}	0.20667	1.69077	-4.62
C_6H_6	n- C_6H_{14}	0.20511		-5.78
C_6H_{12}	n- C_6H_{14}	0.18297	1.92872	-3.95

Tab. B.5 – Coefficients de diffusion binaire, coefficients F et erreur commise avec la méthode de bifurcation (suite)

The first part of the paper discusses the importance of the research and the need for a new approach. It then presents a detailed description of the methodology used in the study. The results of the study are then presented, followed by a discussion of the implications of the findings. The paper concludes with a summary of the main points and a list of references.

The research was conducted in a laboratory setting. The participants were all male, aged between 20 and 30 years. They were all students at the University of X. The study was approved by the ethics committee of the university.

The participants were divided into two groups. The first group was the control group, and the second group was the experimental group. The control group was given a standard test, and the experimental group was given a modified test. The results of the study showed that the experimental group performed significantly better than the control group.

The implications of the findings are that the modified test is more effective than the standard test. This suggests that the research has identified a new approach to the study of X. The research has also identified a number of factors that influence the results of the study.

The research was funded by the X Foundation. The authors would like to thank the X Foundation for their support. The authors would also like to thank the participants for their participation in the study.

Mise en équation du modèle 1D

Le modèle 1D consiste à calculer la composition gazeuse le long d'un tube dans lequel un gaz est injecté. Ce modèle tient compte du transport convectif, de la multidiffusion et des réactions chimiques en phase homogène. Pour chaque espèce chimique i , on écrit l'équation de conservation :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla j_i = S_i \quad (\text{C.1})$$

où j_i est le flux massique de i et S_i la production massique de i . On fait apparaître le flux convectif et le flux diffusif :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\rho v \omega_i) + \nabla j_i^D = S_i \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\rho v M_i}{\bar{M}} \nabla x_i - x_i \frac{\rho v M_i}{\bar{M}^2} \nabla \bar{M} - \sum_{j=1}^n \left(\nabla D_{ij} \nabla x_j + D_{ij} \nabla^2 x_j \right) = S_i \quad (\text{C.3})$$

Après discrétisation, l'équation C.3 devient :

$$\begin{aligned} & M_i \frac{(P_i)_t - (P_i)_{t-1}}{\mathcal{R}T^k \delta t} + \frac{M_i v^k}{\mathcal{R}T^k} \left(\frac{P_i^k - P_i^{k-1}}{\delta h} \right) - P_i^k \frac{M_i v^k}{\mathcal{R}T^k (\bar{P}\bar{M})^k \delta h} \left(1 - \frac{(\bar{P}\bar{M})^{k-1}}{(\bar{P}\bar{M})^k} \right) \\ & - \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{D_{ij}^{k+1} - D_{ij}^{k-1}}{2\delta h} \right) \left(\frac{P_j^{k+1} - P_j^{k-1}}{2\delta h} \right) + D_{ij}^k \left(\frac{P_j^{k+1} + P_j^{k-1} - 2P_j^k}{\delta h^2} \right) \right) - S_i = 0 \quad (\text{C.4}) \end{aligned}$$

L'exposant k correspond à l'indice du point de maillage. L'indice t correspond au pas de temps. La méthode de résolution employée étant implicite, lorsqu'il n'y a rien d'indiqué, il s'agit de l'instant considéré t . δh et δt représentent respectivement le pas d'espace et le pas de temps employés. Si on a n^k points de calculs et n^e espèces chimiques, on a un système non linéaire de dimension $n^e n^k$ à résoudre :

$$\begin{cases} G_i^k(\dots x_i^k \dots) = 0 \\ i = 1 \dots n^e \\ k = 1 \dots n^k \end{cases} \quad (C.5)$$

Il est possible de résoudre ce système par une méthode du type Newton-Raphson. Par un développement limité à l'ordre 1, on peut écrire sous forme matricielle :

$$G(x + \delta x) \approx G(x) + J(x)\delta x \quad (C.6)$$

où J est la matrice jacobienne de G définie par :

$$J_{ij} = \frac{\partial G_i}{\partial x_j} \quad (C.7)$$

i et j représentent ici les $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ composantes de G et x . Comme on cherche à avoir $G_i=0$, on doit résoudre le système matriciel :

$$J(x^{(n)}) \delta x = -G(x^{(n)}) \quad (C.8)$$

Les nouvelles valeurs $x^{(n+1)}$ sont calculées par :

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} + \delta x \quad (C.9)$$

On reprend alors ce calcul itératif jusqu'à convergence.

Les termes du système tridiagonal par blocs obtenu après linéarisation sont alors les suivants :

$$\begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GD_{ij}^1 \\ \vdots & GD_{ii}^1 & \vdots \\ GD_{ij}^1 & \dots & \ddots \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GU_{ij}^1 \\ \vdots & GU_{ii}^1 & \vdots \\ GU_{ij}^1 & \dots & \ddots \end{bmatrix} & 0 \\ \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GL_{ij}^k \\ \vdots & GL_{ii}^k & \vdots \\ GL_{ij}^k & \dots & \ddots \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GD_{ij}^k \\ \vdots & GD_{ii}^k & \vdots \\ GD_{ij}^k & \dots & \ddots \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GU_{ij}^k \\ \vdots & GU_{ii}^k & \vdots \\ GU_{ij}^k & \dots & \ddots \end{bmatrix} \\ 0 & \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GL_{ij}^n \\ \vdots & GL_{ii}^n & \vdots \\ GL_{ij}^n & \dots & \ddots \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \ddots & \dots & GD_{ij}^n \\ \vdots & GD_{ii}^n & \vdots \\ GD_{ij}^n & \dots & \ddots \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_i^1 \\ \vdots \\ P_i^k \\ \vdots \\ P_i^n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_i^1 \\ \vdots \\ G_i^k \\ \vdots \\ G_i^n \end{bmatrix}$$

Dans notre cas les composants de la jacobienne s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned}
 \frac{\partial G_i^k}{\partial P_i^k} = GD_{ii}^k &= \frac{M_i}{\mathcal{R}T^k \delta t} + \frac{M_i v^k}{\mathcal{R}T^k \delta h} \\
 &\quad - \frac{M_i v^k}{\mathcal{R}T^k \delta h} \left(1 - \frac{(P\overline{M})^{k-1}}{(P\overline{M})^k} \right) - \frac{M_i^2 v^k P_i^k (P\overline{M})^{k-1}}{\mathcal{R}T^k \delta h (P\overline{M})^{2k}} \\
 &\quad - \sum_{j=1}^n \left(\frac{P_j^{k+1} + P_j^{k-1} - 2P_j^k}{\delta h^2} \right) \frac{\partial D_{ij}^k}{\partial P_i^k} + 2 \frac{D_{ii}^k}{\delta h^2} - \frac{\partial S_i}{\partial P_i^k} \\
 \\
 \frac{\partial G_i^k}{\partial P_i^{k-1}} = GL_{ii}^k &= - \frac{M_i v^k}{\mathcal{R}T^k \delta h} + \frac{M_i^2 v^k P_i^k}{\mathcal{R}T^k \delta h} \frac{1}{(P\overline{M})^k} \\
 &\quad + \sum_{j=1}^n \left(\frac{P_j^{k+1} - P_j^{k-1}}{4\delta h^2} \right) \frac{\partial D_{ij}^{k-1}}{\partial P_i^{k-1}} + \frac{D_{ii}^{k+1} - D_{ii}^{k-1}}{4\delta h^2} - \frac{D_{ii}^k}{\delta h^2} \\
 \\
 \frac{\partial G_i^k}{\partial P_i^{k+1}} = GU_{ii}^k &= - \sum_{j=1}^n \left(\frac{P_j^{k+1} - P_j^{k-1}}{4\delta h^2} \right) \frac{\partial D_{ij}^{k+1}}{\partial x_i^{k+1}} - \frac{D_{ii}^{k+1} - D_{ii}^{k-1}}{4\delta h^2} - \frac{D_{ii}^k}{\delta h^2} \\
 \\
 \frac{\partial G_i^k}{\partial P_j^k} = GD_{ij}^k &= - \frac{M_i M_j v^k P_i^k (P\overline{M})^{k-1}}{\mathcal{R}T^k \delta h (P\overline{M})^{2k}} \\
 &\quad - \sum_{l=1}^n \left(\frac{P_l^{k+1} + P_l^{k-1} - 2P_l^k}{\delta h^2} \right) \frac{\partial D_{il}^k}{\partial P_j^k} + 2 \frac{D_{ij}^k}{\delta h^2} - \frac{\partial S_i}{\partial P_j^k} \\
 \\
 \frac{\partial G_i^k}{\partial P_j^{k-1}} = GL_{ij}^k &= \frac{M_i M_j v^k P_i^k}{\mathcal{R}T^k \delta h} \frac{1}{(P\overline{M})^k} \\
 &\quad + \sum_{l=1}^n \left(\frac{P_l^{k+1} - P_l^{k-1}}{4\delta h^2} \right) \frac{\partial D_{il}^{k-1}}{\partial P_j^{k-1}} + \frac{D_{ij}^{k+1} - D_{ij}^{k-1}}{4\delta h^2} - \frac{D_{ij}^k}{\delta h^2} \\
 \\
 \frac{\partial G_i^k}{\partial P_j^{k+1}} = GU_{ij}^k &= - \sum_{l=1}^n \left(\frac{P_l^{k+1} - P_l^{k-1}}{4\delta h^2} \right) \frac{\partial D_{il}^{k+1}}{\partial P_j^{k+1}} - \frac{D_{ij}^{k+1} - D_{ij}^{k-1}}{4\delta h^2} - \frac{D_{ij}^k}{\delta h^2}
 \end{aligned} \right. \quad (C.10)$$

Algorithme de Thomas

Pour la résolution du système tridiagonal par blocs obtenu après discrétisation du modèle 1D, l'algorithme de Thomas a été employé. Il s'agit d'une généralisation de la résolution d'un système tridiagonal [203].

Le système à résoudre s'écrit sous la forme :

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & & & \\ A_2 & B_2 & C_2 & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & 0 & & A_{p-1} & B_{p-1} & C_{p-1} \\ & & & A_p & B_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ X_{p-1} \\ X_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ Y_{p-1} \\ Y_p \end{bmatrix} \quad (\text{D.1})$$

où A_i , B_i et C_i sont des matrices carrées d'ordre n . X_i et Y_i sont des vecteurs de dimension n .

On construit alors une suite de matrices α_i et de vecteurs δ_i . Par une technique de montée-descente on peut alors obtenir les solutions X_i du système :

$$\begin{cases} \alpha_1 = B_1 \\ \alpha_i = B_i - A_i \alpha_{i-1}^{-1} C_{i-1} \quad \text{pour } i = 2 \dots p \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

$$\begin{cases} \delta_1 = Y_1 \\ \delta_i = Y_i - A_i \alpha_{i-1}^{-1} \delta_{i-1} \quad \text{pour } i = 2 \dots p \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

A la remontée on a finalement :

$$\begin{cases} X_p = \alpha_p^{-1} \delta_p \\ X_i = \alpha_i^{-1} (\delta_i - C_i X_{i+1}) \quad \text{pour } i = p-1 \dots 1 \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Annexe E

Mécanisme réduit à 40 espèces et 136 réactions

Cette annexe rassemble les réactions chimiques du modèle réduit B conduisant au benzène et au naphthalène. Pour chaque réaction, les paramètres cinétiques en accord avec une loi d'Arrhénius-Kooij ont été reportés. Toutes les grandeurs sont en unités SI (m.,s.,J.). La dernière colonne correspond aux références d'où sont tirées les données cinétiques, ou à partir desquelles elles ont été calculées s'il s'agit de constantes de vitesses inverses.

$$k = AT^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{E.1})$$

Pour les réactions faisant intervenir un régime dit de "fall-off" dépendant de la pression, les valeurs des paramètres dans la limite basse pression sont indiquées entre paranthèses.

Réactions du propane C_3H_8

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_3H_8 + H \rightarrow H_2 + 1-C_3H_7$	1.33e0	28215	2.54	Tsang 88 [163]
$C_3H_8 + H \rightarrow H_2 + 2-C_3H_7$	1.30e0	18685	2.40	Tsang 88
$C_3H_8 + CH_3 \rightarrow CH_4 + 1-C_3H_7$	0.9e-6	29887	3.65	Tsang 88
$C_3H_8 + CH_3 \rightarrow CH_4 + 2-C_3H_7$	1.5e-6	22906	3.46	Tsang 88
$C_3H_8 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + 1-C_3H_7$	6.0e-4	43890	3.3	Tsang 88
$C_3H_8 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + 2-C_3H_7$	1.0e-3	43890	3.3	Tsang 88
$C_3H_8 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + 1-C_3H_7$	0.9e-6	38205	3.65	Tsang 88
$C_3H_8 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + 2-C_3H_7$	1.21e-6	31224	3.46	Tsang 88
$C_3H_8 + aC_3H_5 \rightarrow C_3H_6 + 1-C_3H_7$	2.5e7	98230	0	Ranzi [159]

Réactions du propane C_3H_8 (suite)

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_3H_8 + vC_3H_5 \rightarrow C_3H_6 + 1-C_3H_7$	7.9e6	32604	0	Ranzi
$C_3H_8 + vC_3H_5 \rightarrow C_3H_6 + 2-C_3H_7$	2.5e6	32604	0	Ranzi
$C_3H_8 + CyC_5H_5 \rightarrow CyC_5H_6 + 1-C_3H_7$	2.51e7	135850	0	Ranzi
$C_3H_8 + CyC_5H_5 \rightarrow CyC_5H_6 + 2-C_3H_7$	7.94e6	135850	0	Ranzi
$2-C_3H_7 \rightarrow 1-C_3H_7$	1.0e13	158840	0	Ranzi
$1-C_3H_7 \rightarrow 2-C_3H_7$	2.5e12	142120	0	Ranzi
$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	5.01e13	292600	0	Tomlin [156]
$C_3H_8 (+M) \rightarrow C_2H_5 + CH_3 (+M)$	7.9e22	3.71e5	-1.8	Tsang 88
	(7.8e12)	(2.72e5)	(0)	Fournet [171]

Réactions de l'éthylène C_2H_4

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	1.3e0	50996	2.53	Tsang 86 [161]
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$	3.3e-6	39710	3.7	Tsang 86
$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow C_3H_6 + H$	6.6e5	66462	0	Tsang 86
$C_2H_4 + C_2H_3 \rightarrow C_4H_6 + H$	5.0e5	31350	0	Tsang 86
$C_2H_4 + C_2H_3 \rightarrow 4-C_4H_7$	3.98e5	25080	0	Ranzi
$4-C_4H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_3$	1.995e14	165110	0	Ranzi
$C_2H_4 + 2-C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_2H_3$	5.6e-9	33440	4.2	Tsang 88
$C_2H_4 + 2-C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5$	2.65e4	27588	0	Tsang 88
$C_2H_4 + C_2H \rightarrow C_4H_4 + H$	1.2e7	0	0	Tsang 86
$C_2H_5 + 2-C_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_2H_4$	1.8e7	0	-0.3	Tsang 88
$1-C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	2.0e13	129580	0	Ranzi
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow 1-C_3H_7$	21.40	33865	1.34	Ranzi
$C_2H_5 (+M) \rightarrow C_2H_4 + H (+M)$	8.2e13	1.67e5	0	Baulch 94 [166]
	(3.4e11)	(1.397e5)	(0)	Baulch 94
$C_2H_4 + H (+M) \rightarrow C_2H_5 (+M)$	3.97e3	5.44e3	1.28	Baulch 94
	(1.35e7)	(3.18e3)	(0)	Baulch 94

Réactions du méthane CH_4

Réaction	A	E_a	β	réf.
$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	1.3e-2	33440	3.0	Baulch 94
$CH_4 + C_2H_3 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	5.01e6	32604	0	Ranzi
$CH_4 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + CH_3$	1.86e-15	38550	6.52	Baulch 94
$CH_4 + vC_3H_5 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$	7.8e16	41230	-3.22	Tsang
$CH_4 + nC_4H_3 \rightarrow C_4H_4 + CH_3$	1.73e6	54612	0.61	Fournet
$CH_4 + CyC_5H_5 \rightarrow CyC_5H_6 + CH_3$	1.58e7	135850	0	Ranzi

Réactions du méthane CH_4 (suite)

Réaction	A	E_a	β	réf.
$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	3.0e7	56430	0	Baulch 94
$CH_4 (+ M) \rightarrow CH_3 + H (+ M)$	2.4e16	440154	0	Tsang 86
	(1.29e12)	(1.59e3)	(0)	Tsang 86

Réactions du propène C_3H_6

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_3 + CH_3$	1.2e21	408474	1.2	Tsang 88
$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_3H_6$	2.5e7	0	0	Tsang 88
$1-C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + H$	3.0e13	158840	0	Tsang 88
$2-C_3H_7 + 2-C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	2.4e6	0	0	Tsang 88
$aC_3H_5 + H \rightarrow C_3H_6$	1.7e8	0	0	Tsang 91 [164]
$vC_3H_5 \rightarrow aC_3H_5$	5.0e13	154660	0	Benson 89 [140]
$aC_3H_5 \rightarrow vC_3H_5$	3.47e16	2.58e5	-0.685	Benson 89

Réactions du dihydrogène H_2

Réaction	A	E_a	β	réf.
$H_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + H$	6.0e-3	39292	2.7	Baulch 94
$H_2 + C_2H_3 \rightarrow H + C_2H_4$	1.26e6	32604	0	Ranzi
$H_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + H$	4.49e-2	40167	2.33	Miller 92 [148]
$H_2 + 2-C_3H_7 \rightarrow H + C_3H_8$	1.55e-5	31853	3.46	Tsang 88
$H_2 + C_3H_3 \rightarrow pC_3H_4 + H$	4.53e-5	66235	3.16	Tsang 91
$H_2 + C_3H_3 \rightarrow aC_3H_4 + H$	70.0	68272	0.77	Hidaka 89 [204]
$H_2 + nC_4H_3 \rightarrow C_4H_4 + H$	2.8e6	46816	0	Colket 86 [142]
$H_2 + iC_4H_3 \rightarrow C_4H_4 + H$	4.2e6	91542	0	Colket 86
$H_2 + iC_4H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_3$	5.0e4	83600	0	Colket 86
$H_2 + C_6H_4C_2H \rightarrow C_6H_5C_2H + H$	1.65e-2	34047	0.85	Frenklach [149]
$H_2 + C_6H_5CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + H$	7.04e0	57037	3.58	Emdee 92 [208]

Réactions de l'éthane C_2H_6

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	1.4e3	30932	1.5	Baulch 94
$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$	1.5e-13	24244	6.0	Baulch 94
$C_2H_6 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_4$	6.0e-4	43890	3.3	Tsang 86
$C_2H_6 (+ M) \rightarrow CH_3 + CH_3 (+ M)$	3.16e23	3.84e5	-1.86	Baulch 94
	(9.80e44)	(3.97e5)	(-8.84)	Baulch 94
$CH_3 + CH_3 (+ M) \rightarrow C_2H_6 (+ M)$	3.6e7	0	0	Baulch 94
	(1.3e29)	(1.25e4)	(-7.0)	Baulch 94

Réactions de l'acétylène C_2H_2

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_2H_3 + C_2H_2 \rightarrow nC_4H_5$	1.0e6	22990	0	Benson
$nC_4H_5 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_2$	2.0e13	119966	0	Ranzi
$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow vC_3H_5$	2.0e6	38038	0	Benson
$vC_3H_5 \rightarrow CH_3 + C_2H_2$	2.0e13	129580	0	Benson
$C_2H_2 + nC_4H_3 \rightarrow C_6H_5$	3.33e18	38498	-3.89	Westmoreland [205]
$C_2H_2 + 2-C_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_4H_6$	2.77e4	27170	0	Fournet
$C_2H_2 + aC_3H_5 \rightarrow CyC_5H_6 + H$	1.99e5	54340	0	Fournet
$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow C_2H + CH_4$	6.92e5	86612	0.12	Baulch 94
$C_2H_2 + C_2H \rightarrow nC_4H_3$	1.0e6	-1508	0.5	Fournet
$nC_4H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H$	6.45e17	2.2e5	-0.59	Fournet
$C_2H_2 + C_2H \rightarrow C_4H_2 + H$	4.0e7	0	0	Colket 86
$C_2H_2 + H (+M) \rightarrow C_2H_3 (+M)$	8.43e6	1.07e4	0	Baulch 94
	(3.43e6)	(6.15)	(0)	Baulch 94
$C_2H_3 (+M) \rightarrow C_2H_2 + H (+M)$	1e14	1.66e5	0	Baulch 94
	(6.00e35)	(190399)	(-7.5)	Baulch 94

Réactions du 1,3-butadiène C_4H_6

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_4H_6 + CH_3 \rightarrow nC_4H_5 + CH_4$	7.0e7	77330	0	Kern 87 [145]
$C_4H_6 + C_2H_2 \rightarrow CyC_6H_8$	2.3e6	1.46e5	0	Westmoreland 89
$CyC_6H_8 \rightarrow C_4H_6 + C_2H_2$	1.49e25	3.835e5	-2.56	Westmoreland 89
$C_4H_6 + C_2H_3 \rightarrow CyC_6H_8 + H$	2.28e6	41466	-0.24	Westmoreland 89
$C_4H_6 + H \rightarrow aC_4H_7$	1.26e8	7942	0	Ranzi
$aC_4H_7 \rightarrow C_4H_6 + H$	1.0e14	204820	0	Ranzi
$C_4H_6 + H \rightarrow 4-C_4H_7$	3.98e7	8360	0	Ranzi
$4-C_4H_7 \rightarrow C_4H_6 + H$	1.0e13	142120	0	Ranzi
$aC_4H_7 \rightarrow 4-C_4H_7$	2.51e13	204820	0	Ranzi
$4-C_4H_7 \rightarrow aC_4H_7$	5.01e12	146300	0	Ranzi
$C_4H_6 + C_2H_3 \rightarrow CyC_5H_6 + CH_3$	1.0e5	20900	0	Ranzi
$C_4H_6 + CH_3 \rightarrow iC_4H_5 + CH_4$	7.0e7	45980	0	Kern (anal.)

Réactions du vinylacétylène C_4H_4

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_4H_4 + CH_3 \rightarrow nC_4H_3 + CH_4$	7.0e7	77748	0	Fournet
$C_2H_4 + C_2H \rightarrow C_4H_4 + H$	3.1e8	60610	0	Tsang 86
$C_4H_4 + CH_3 \rightarrow iC_4H_3 + CH_4$	7.0e7	60610	0	Fournet
$iC_4H_5 + H \rightarrow C_4H_4 + H_2$	3.0e1	4180	2.0	Miller 92
$iC_4H_5 + H \rightarrow C_4H_6$	3.53e8	17590	-0.25	Lindstedt 96 [207]
$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow iC_4H_5 + H$	4.0e7	0	0	Miller 92
$iC_4H_5(+M) \rightarrow H + C_4H_4(+M)$	1.0e14 (2.0e9)	2.09e5 (1.756e4)	0 (0)	Miller 92

Réactions du diacétylène C_4H_2

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_4H_2 + H \rightarrow C_2H_2 + C_2H$	6.0e8	64372	0	Colket 86
$iC_4H_3 + H \rightarrow C_4H_2 + H_2$	5.0e7	0	0	Miller 92
$iC_4H_3 \rightarrow nC_4H_3$	1.5e13	283404	0	Leung 95 [206]
$nC_4H_3 \rightarrow iC_4H_3$	5.96e12	2.06e5	0.62	Leung 95
$nC_4H_3(+M) \rightarrow C_4H_2 + H(+M)$	1.0e14 (1.0e8)	1.51e5 (125400)	0 (0)	Miller 92

Réactions de l'allène aC_3H_4

Réaction	A	E_a	β	réf.
$aC_3H_4 \rightarrow pC_3H_4$	2.5e12	246620	0	Hidaka 89
$aC_3H_4 + aC_3H_5 \rightarrow C_3H_3 + C_3H_6$	2.0e6	32186	0	Lindstedt
$aC_3H_4 + CH_3 \rightarrow C_3H_3 + CH_4$	2.0e6	32186	0	Hidaka 89
$aC_3H_5 + H \rightarrow aC_3H_4 + H_2$	5.0e7	0	0	Lindstedt
$aC_3H_5 + CH_3 \rightarrow aC_3H_4 + CH_4$	3.0e6	-418	-0.32	Tsang 91
$aC_3H_5 + C_2H_3 \rightarrow aC_3H_4 + C_2H_4$	2.4e6	0	0	Tsang 91
$aC_3H_5 + C_2H_5 \rightarrow aC_3H_4 + C_2H_6$	2.0e7	-418	0	Tsang 91

Réactions du propyne pC_3H_4

Réaction	A	E_a	β	réf.
$pC_3H_4 \rightarrow aC_3H_4$	2.1e12	250800	0	Hidaka 89
$pC_3H_4 + H \rightarrow C_3H_3 + H_2$	1.7e-1	10450	2.5	Tsang 91
$pC_3H_4 + CH_3 \rightarrow C_3H_3 + CH_4$	2.2e-6	23826	3.5	Tsang 91
$pC_3H_4 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_3 + C_2H_6$	2.2e-6	27588	3.5	Tsang 91
$pC_3H_4 \rightarrow C_2H + CH_3$	4.2e16	418000	0	Kern 87
$C_2H + CH_3 \rightarrow pC_3H_4$	3.0368e9	-68915	-0.85	Kern 87
$pC_3H_4 + H(+M) \rightarrow vC_3H_5(+M)$	6.5e6 (8.45e27)	8360 (2.75e4)	0 (-7.27)	

Formation du benzène C_6H_6 et du toluène $C_6H_5CH_3$

Réaction	A	E_a	β	réf.
$aC_3H_4 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 + H$	1.4e6	41800	0	Hidaka 89
$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	1.0e6	0	0	Stein 90 [158]
$CyC_6H_8 + CH_3 \rightarrow CyC_6H_7 + CH_4$	2.2e-6	29887	2.5	Fournet
$CyC_6H_8 \rightarrow CyC_6H_7 + H$	5.0e15	302339	0	Dean 85 [167]
$CyC_6H_7 + H \rightarrow CyC_6H_8$	2.51e9	702.26	-0.50	Dean 85
$CyC_6H_7 + M \rightarrow C_6H_6 + H + M$	1.24e10	1.197e5	-1.28	Baulch
$C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2$	2.5e8	68134	0	Frenklach
$C_6H_6 + CH_3 \rightarrow C_6H_5 + CH_4$	2.0e6	62700	0	Fournet
$C_6H_6 + CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3 + H$	8.39e1	58712	1.34	Emdee 92
$C_6H_5 + CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_3$	1.07e8	3680	-0.24	Emdee 92
$C_6H_5CH_3 + CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2 + CH_4$	3.16e5	39710	0	Emdee 92
$C_6H_5CH_3 + H \rightarrow C_6H_5CH_2 + H_2$	3.98e-4	13042	3.44	Emdee 92
$C_6H_5CH_2 + H_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + H$	7.04e0	57037	3.58	Emdee 92
$C_6H_5CH_3 + H \rightarrow C_6H_6 + CH_3$	1.2e7	21519	0	Emdee 92

Formation du naphthalène $C_{10}H_8$

Réaction	A	E_a	β	réf.
$C_2H_2 + C_6H_5 \rightarrow C_6H_5C_2H + H$	5.1e32	123728	-7.1	Frenklach
$C_6H_5C_2H + H \rightarrow C_6H_4C_2H + H_2$	2.5e8	66880	0	Frenklach
$C_6H_5C_2H + CH_3 \rightarrow C_6H_4C_2H + CH_4$	2.0e6	62700	0	Frenklach
$C_6H_4C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_{10}H_7$	1.4e46	108680	-11.58	Frenklach
$C_{10}H_7 + H \rightarrow C_{10}H_8$	5.45e36	61446	-8.74	Frenklach
$C_{10}H_8 + H \rightarrow C_{10}H_7 + H_2$	2.5e8	66880	0	Frenklach
$C_{10}H_8 + CH_3 \rightarrow C_{10}H_7 + CH_4$	2.0e6	62700	0	Frenklach
$CyC_5H_6 \rightarrow H + CyC_5H_5$	2.51e15	307230	0	Frenklach
$H + CyC_5H_6 \rightarrow H_2 + CyC_5H_5$	2.51e8	33400	0	Frenklach
$cyC_5H_5 + cyC_5H_5 \rightarrow C_{10}H_8 + H + H$	2.0e7	33440	0	Marinov [151]

Annexe F

Glossaire

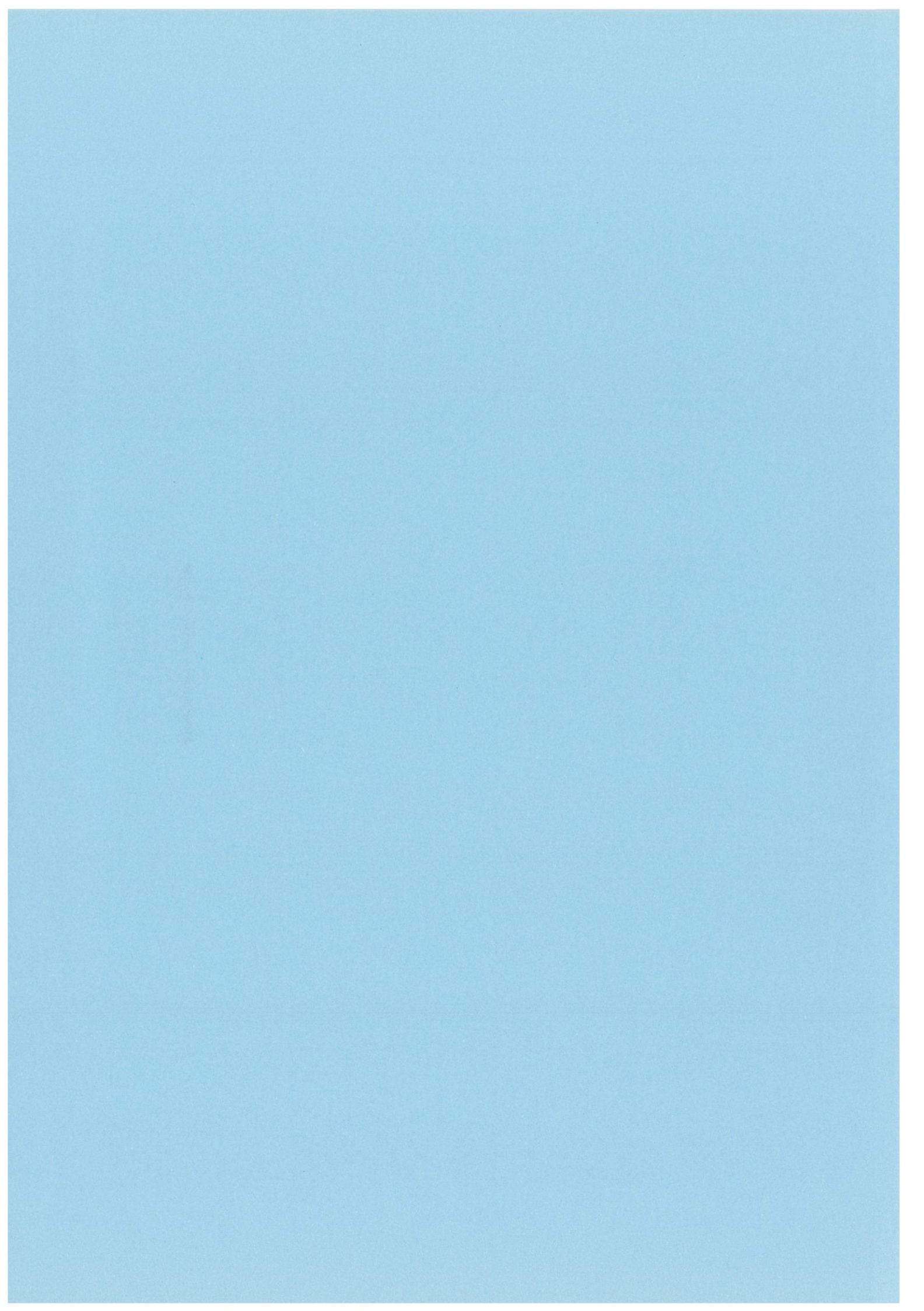
Latin

A	Facteur préexponentiel	p. 28
B_i^n	Critère de sensibilité de la production de l'espèce n à l'espèce i	p. 110
B_i^p	Critère de sensibilité de la création d'un groupe d'espèces à l'espèce i	p. 118
B_i^c	Critère de sensibilité de la consommation d'un groupe d'espèces à l'espèce i	p. 118
C	Concentration totale	p. 22
C_i	Concentration de l'espèce i	p. 23
C_p	Capacité calorifique à pression constante	p. 23
C_v	Capacité calorifique à volume constant	p. 34
d_h	Diamètre hydraulique	p. 47
$\mathcal{D}_{ij}$	Coefficient de diffusion binaire	p. 30
D_{ij}	Coefficient de diffusion multicomposants	p. 30
D^{ref}	Coefficient de diffusion de référence	p. 37
D^K	Coefficient de diffusion de Knudsen	p. 44
D_i^K	Coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i	p. 47
E	Energie totale	p. 23
e	Densité d'énergie	p. 23
E_a	Energie d'activation	p. 28
F_i	Facteur de diffusion de l'espèce i	p. 37
F_K	Facteur de diffusion de Knudsen	p. 49
f_n	Vitesse de production algébrique de l'espèce n	p. 110
f_n^c	Vitesse de consommation de l'espèce n	p. 118
f_n^p	Vitesse de création de l'espèce n	p. 118

$\tilde{F}_j$	Vecteur log-normalisé de sensibilité des vitesses de production à la réaction j	p. 132
g	Gravité	p. 26
g_i	Force extérieure exercée sur l'espèce i	p. 25
ΔG_l°	Variation d'enthalpie libre standard de la réaction l	p. 30
H	Enthalpie	p. 23
H_i	Enthalpie de l'espèce i	p. 26
ΔH_l°	Variation d'enthalpie standard de la réaction l	p. 29
I	Tenseur identité	p. 25
J_{in}	Elément de la jacobienne de la production de l'espèce n par rapport à l'espèce i	p. 110
j^t	Flux massique total	p. 27
j_i^c	Flux massique convectif de l'espèce i	p. 27
J_i^D	Flux molaire diffusif de l'espèce i	p. 45
j_i^K	Flux massique diffusif de Knudsen de l'espèce i	p. 74
K	Perméabilité géométrique	p. 43
K^{eff}	Perméabilité effective	p. 44
k_B	Constante de Boltzmann	p. 33
K_l^C	Constante d'équilibre de la réaction l en termes de concentration	p. 28
K_l^P	Constante d'équilibre de la réaction l en termes de pression	p. 28
Kn	Nombre de Knudsen	p. 17
k_l	Constante de vitesse de la réaction l	p. 28
k_l^r	Constante de vitesse inverse de la réaction l	p. 28
L	Longueur de pore	p. 44
L_{eff}	Longueur effective de pore	p. 46
$\overline{M}$	Masse molaire moyenne	p. 22
M_i	Masse molaire de l'espèce i	p. 22
M_{ij}	Masse molaire réduite des espèces i et j	p. 35
$\dot{n}_i$	Variation du nombre de moles de l'espèce i	p. 26
$\vec{n}$	Vecteur normal au bord du domaine de calcul	p. 57
P	Pression totale	p. 22
P_i	Pression partielle de l'espèce i	p. 23
P°	Pression dans les conditions standard	p. 97
Pe_{th}	Nombre de Peclet thermique	p. 160
Q°	Débit volumique dans les conditions standard	p. 97
q^{th}	Flux thermique	p. 25
q^{cond}	Flux thermique conductif	p. 26

q^{dif}	Flux thermique de diffusion	p. 26
q^{duf}	Flux thermique par effet Dufour	p. 26
$\mathcal{R}$	Constante des gaz parfaits	p. 22
S_i	Terme source massique de l'espèce i	p. 27
s_{ij}	Sensibilité de l'espèce i à la constante de vitesse de la réaction j	p. 131
$\tilde{S}_j$	Vecteur log-normalisé de sensibilité des concentrations à la réaction j	p. 132
$\tilde{s}_{ij}$	Sensibilité log-normalisée de l'espèce i à la réaction j	p. 131
ΔS_l°	Variation d'entropie standard de la réaction l	p. 29
S^{th}	Terme source thermique	p. 25
T	Température	p. 22
T_c	Température critique	p. 33
T^*	Température caractéristique	p. 33
T°	Température dans les conditions standard	p. 97
t_s	Temps de séjour ou de résidence	p. 97
$\mathbf{v}$	Vecteur vitesse	p. 23
$\mathbf{v}_i$	Vecteur vitesse de l'espèce i	p. 23
$\mathbf{v}_i^D$	Vecteur vitesse de diffusion de l'espèce i	p. 23
$\bar{v}$	Vitesse moléculaire moyenne	p. 35
v_r	Composante radiale de la vitesse	p. 60
v_z	Composante axiale de la vitesse	p. 60
V_c	Volume critique	p. 33
V_r	Volume de la zone réactionnelle	p. 97
x_i	Fraction molaire de l'espèce i	p. 22
Grec		
α	Coefficient de sous-relaxation	p. 75
α_i	Fonction d'interpolation	p. 56
β	Correction de courbure pour la constante de vitesse	p. 28
$d\gamma$	Elément différentiel d'intégration linéique	p. 57
γ_i	Coefficient de collage de l'espèce i	p. 148
δ	Epaisseur de la couche limite de diffusion	p. 76
ϵ	Porosité	p. 43
ϵ_{ij}	Energie d'interaction des espèces i et j	p. 35
ϵ_λ	Coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ	p. 102
η_b	Tortuosité pour la diffusion ordinaire	p. 46
η_K	Tortuosité pour la diffusion de Knudsen	p. 48
η_v	Tortuosité pour la perméabilité	p. 47

λ	Conductivité thermique	p. 26
λ_i	Conductivité thermique de l'espèce i	p. 34
$\bar{\lambda}$	Libre parcours moyen	p. 17
μ	Viscosité dynamique	p. 25
μ_i	Viscosité dynamique de l'espèce i	p. 33
μ_v	Viscosité volumique	p. 25
ν	Volume atomique de diffusion	p. 36
ν_{il}^-	Coefficient stœchiométrique du réactif i dans la réaction l	p. 28
ν_{il}^+	Coefficient stœchiométrique du produit i dans la réaction l	p. 28
Ω	Domaine de calcul	p. 57
$\partial\Omega$	Bord du domaine de calcul	p. 57
Ω_v	Intégrale de collision pour la viscosité	p. 33
Ω_{ij}^D	Intégrale de collision pour diffusion des espèces i et j	p. 35
Φ	Module de Thiele	p. 15
Φ	Inconnue	p. 24
Φ	Inconnue discrétisée au point i	p. 55
ϕ_{ij}	Paramètre d'interaction de Wassiljeva	p. 33
π_i^1, π_i^2	Pressions correctives de Knudsen pour l'espèce i	p. 44
ρ	Densité	p. 22
$\dot{\rho}$	Variation de masse	p. 62
ρ_i	Densité de l'espèce i	p. 23
τ	Tenseur des contraintes visqueuses	p. 25
σ_{ij}	Distance caractéristique entre les espèces i et j	p. 35
σ_v	Surface volumique	p. 47
v_ρ	Masse volumique du dépôt	p. 53
ω_i	Fraction massique de l'espèce i	p. 23
$d\omega$	Élément différentiel d'intégration volumique	p. 57



Résumé

L'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI) est un procédé permettant d'élaborer des composites thermostrocturaux à matrice céramique. La maîtrise de ce genre de procédés, en particulier dans le cas de la densification par du pyrocarbone relève parfois de connaissances heuristiques. Le présent travail traite de la modélisation numérique des phénomènes physiques et chimiques couplés rencontrés en CVI et s'oriente donc autour de deux axes majeurs.

- Un premier aspect concerne la modélisation globale du procédé. Cette modélisation inclut l'étude détaillée des phénomènes aérothermochimiques (transferts de masse et de chaleur diffusifs et convectifs, réactions chimiques homogènes et hétérogènes) dans un ensemble comprenant le réacteur et le milieu poreux à densifier (préforme). Les aspects de diffusion multicomposants ont été détaillés dans les deux milieux (lois de Stefan-Maxwell et modèle de gaz poussiéreux). Cette approche permet de mettre en évidence l'importance du couplage entre le milieu poreux et la cavité réactionnelle, ce qui est illustré dans le cas du dépôt de carbure de silicium.
- Un deuxième axe d'étude est celui de la pyrolyse du propane dans un réacteur de CVD (Chemical Vapor Deposition). Un mécanisme détaillé, conduisant à la formation des premiers hydrocarbures aromatiques polycycliques a été étudié, et comparé aux résultats expérimentaux obtenus antérieurement au laboratoire avec un relatif bon accord. Des analyses de sensibilité et des analyses en composantes principales ont été conduites afin de réduire la taille du système chimique et de mettre en évidence les voies de formation des principales espèces présentes. Une proposition de mécanisme réactionnel pour le dépôt de pyrocarbone, basé sur un modèle de Langmuir a également été confronté aux résultats expérimentaux.

La démarche entreprise devrait à terme permettre une modélisation complète de l'élaboration de composites carbone/carbone par CVI isobare.

Mots-clé

CVI, modélisation, transferts de masse en milieu poreux et milieu libre, diffusion multicomposants, pyrolyse du propane, analyse de sensibilité

Abstract

Isobaric chemical vapor infiltration (I-CVI) is a suitable process for the composite materials elaboration for thermostroctural applications. Processing of such materials may be based on heuristic knowledge. The presented work deals with the numeric modeling of coupled physical and chemical phenomena involved in CVI. Two major aspects were treated.

- The first aim of the work is to present a global numerical modeling of the process. This modeling includes the detailed study of various hydrodynamical and chemical phenomena in free and porous media (heat and mass transfers, homogeneous and heterogeneous chemical reactions). The work focuses on multidiffusional aspects in both media (Stefan-Maxwell laws and Dusty Gas Model). It evidences the complex coupling between both media, which was illustrated in the case of silicium carbide deposition.
- Another aspect of the work deals with homogeneous decomposition of propane in a CVD furnace for pyrocarbon deposition. A detailed mechanism leading to the formation of first aromatic compounds was studied. This mechanism was compared to semi-quantitative experimental results previously obtained, leading to a relatively good agreement. Sensitivity and principal component analyses were conducted to reduce the size of the chemical system and to evidence the main formation routes for the major species. A Langmuir-model-based mechanism was proposed and compared to experimental results to describe pyrocarbon deposition.

This work may be considered as a first step of a global modeling of processing carbon/carbon composite materials by isobaric CVI.

Keywords

CVI, modeling, mass transfers in free and porous media, multicomponent diffusion, propane pyrolysis, sensibility analysis