



HAL
open science

Relations entre la structure de milieux fibreux et leurs propriétés thermiques et de transfert de masse

Carole Charles

► **To cite this version:**

Carole Charles. Relations entre la structure de milieux fibreux et leurs propriétés thermiques et de transfert de masse. Autre. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0322 . tel-03710317

HAL Id: tel-03710317

<https://theses.hal.science/tel-03710317v1>

Submitted on 30 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par **Carole CHARLES**

Relations entre la structure de milieux fibreux et leurs
propriétés thermiques et de transfert de masse

Sous la direction de : **Gérard L. VIGNOLES et Cédric DESCAMPS**

Soutenue le 3 décembre 2021

Membres du jury :

Mme. I. MARTIN-GRAUR	Professeure	IUSTI Polytech Marseille	Rapporteuse Présidente
M. S. LE CORRE	Professeur	LTeN Université de Nantes	Rapporteur
M. C. PERROT	Maître de conférences	Université Gustave Eiffel	Examinateur
M. C. BINETRUY	Professeur	Ecole Centrale de Nantes	Examinateur
M. M. BLANCHARD	Ingénieur analyse numérique	ArianeGroup	Examinateur
M. G. L. VIGNOLES	Professeur	Université Bordeaux, LCTS	Directeur
M. C. DESCAMPS	Expert Simulation des Procédés	Safran Ceramics	Co-Encadrant

*Dans 20 ans vous serez plus déçus par les
choses que vous n'avez pas faites que par celles que
vous avez faites. Alors sortez des sentiers battus.
Mettez les voiles. Explorez, révez, découvrez.*

M. Twain

Remerciements

Tout le travail effectué au cours de ces années passées au LCTS (Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux), dans le cadre d'un contrat CIFRE avec ArianeGroup, n'aurait pu se réaliser sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens ici à remercier.

Je tiens premièrement à remercier mes directeurs de thèse Gérard Vignoles et Cédric Descamps qui m'ont permis de mener à bien mon projet par leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils. Mes remerciements vont également à la société ArianeGroup pour le financement de la thèse et plus particulièrement mes ingénieurs de suivi Alban Combe, Nadine Emptoz, Arnaud Fillion, Mathieu Blanchard et Marjolaine Legay.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du jury de thèse pour les discussions et leurs différents points de vue qui ont été très enrichissants, et particulièrement Mme Irina Martin-Graur et M. Steven Le Corre pour avoir évalué mon travail avec beaucoup d'attention. Je remercie aussi M. Camille Perrot ainsi que M. Christophe Binetruy pour avoir examiné ma thèse.

Un grand merci aux nombreux permanents du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à ce projet : Thierry Malard et Sébastien Couthures pour les nombreuses heures passées sur l'appareil de perméamétrie, David Damiani et Stéphane Jouannigot pour leur apport sur les mesures thermiques, Olivier Caty sans qui les images de tomographie n'auraient pas été réalisées, Michael Boisserie pour les longues discussions philosophiques, Sylvain Jacques grâce à qui j'ai pu expérimenter la CVI, et enfin Christian Duhau pour ses accueils chaleureux.

Je tiens également à remercier le laboratoire de l'ICMCB pour m'avoir accueillie afin de réaliser des mesures thermiques sur appareil LFA. Merci également à l'ensemble des thésards, stagiaires et post-docs du laboratoire car grâce à qui l'ambiance au travail était particulièrement joyeuse. Je tiens plus particulièrement à témoigner toute ma reconnaissance à mes propres stagiaires : Victor Asensio mon futur beau-frère pour ses heures passées à la pycnométrie hélium, Charles Boury et Omar Achatoui pour leur aide sur le dispositif de perméabilité et Erwin Douguet pour son engouement avec la salle calcul et sa grande minutie au collage de fibres.

Je tiens à remercier mon ancien co-bureau Jean-Patrick Goulmy qui possède un don particulier pour le chant et Béatrice Plujat pour sa grande écoute et ses innombrables conseils.

Parmi les anciens doctorants la vie au laboratoire n'aurait pas été la même sans Anthony Baux mon partenaire de congrès préféré, Floriane Demeyer et Amandine Raude mon soutien féminin au début de la thèse, puis le bureau

plus masculin de Cyril Levet, Xavier Lamboley et Léonard Turpin à qui on peut rajouter Arthur Ferri pour leurs nombreux conseils scientifiques et pour avoir supporté mes nombreux dérangements intempestifs.

Un grand merci également à la team tarot pour les nombreux midis passés à la cafète et particulièrement Pierre Feneteau, Hugo Carpentier et Edouard Marin pour les soirées qui ont suivies. Je tiens à remercier Thomas Bourdeau qui était présent à la fin de ma rédaction lors de mes nombreux problèmes de distanciel.

Je tiens bien sûr à faire une mention spéciale pour ma sur du laboratoire Constance Amaré qui aura été mon plus gros coup de cœur dans cette aventure.

De nombreuses personnes extérieures au laboratoire m'ont également aidé à m'évader pendant les périodes difficiles : Mehdi Azouz qui m'aura été d'un grand soutien pendant presque la moitié de la thèse, François Sarton alias Mr Covid qui m'a rendue malade presque un bon mois mais qui s'est bien rattrapé par la suite (et Bobby le chat de la voisine), Gael André-dit-Galas qui m'a préparé un bureau sur mesure digne de ce nom pendant mes problèmes d'internet et qui m'a aidé à relire de nombreuses parties du mémoire, mes voisins (Keziah, Jérémy, Max, Ju, Antoine, Marie, Stéfan et Antoine) pour leur soutien émotionnel de fin de parcours et enfin les amis de la danse (Debby, Typhaine, Aurélien) pour m'avoir permis de m'aérer l'esprit quelques instants.

Je tiens également à remercier ma famille : mes parents Anne et Gilbert sans qui je ne serai pas arrivée jusqu'ici, ainsi que mon beau-père Jean-Jacques et mon frère Hervé pour m'avoir suivie et accompagnée au cours de toutes ces années et pour avoir assisté à ma soutenance. J'aimerais également faire un clin d'œil à mes grands-parents qui ne sont plus de ce monde mais qui auraient été fiers de voir ce parcours.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Élaboration des composites Carbone/Carbone et problématique industrielle	5
1.1 Généralités sur les matériaux composites	7
1.2 Composites carbone/carbone	8
1.2.1 Élaboration du renfort fibreux carboné	9
1.2.2 Élaboration de la matrice	11
1.3 Le procédé CVI : généralités	16
1.3.1 Principe général du procédé CVI	16
1.3.2 La CVI Isotherme-Isobare (ICVI) et ses inconvénients	17
1.3.3 Les différentes variantes du procédé	18
1.4 Optimisation du procédé CD-CVI	20
1.4.1 Description des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le procédé	20
1.4.2 La modélisation multi-échelle du procédé	21
1.5 Conclusion	27
2 De la modélisation du procédé TG-CVI aux propriétés de transfert de masse et de chaleur	29
2.1 Les phénomènes de transfert de masse et de chaleur présents dans le procédé TG-CVI	31
2.2 Description du milieu poreux et de son comportement : relations structure/propriétés	34
2.2.1 Les descripteurs de la structure et leur obtention	34
2.2.2 Les corrélations structure/propriétés	36
2.3 Évolution structurale du milieu poreux fibreux : lois d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité	38
2.4 Transport de gaz en milieu poreux	41
2.4.1 Définitions utiles pour le transport de gaz en milieu poreux .	41
2.4.2 Modèles et corrélations pour le transfert de gaz	47

2.4.3	Conclusions sur le transport de gaz en milieu poreux	61
2.5	Propriétés thermiques et transfert de chaleur dans les composites C/C	62
2.5.1	Transfert de chaleur en milieu poreux : théorie	62
2.5.2	Modèles analytiques et numériques pour estimer la conductivité thermique des composites	64
2.5.3	Méthodes de mesures	66
2.5.4	Propriétés thermiques des composites C/C	70
2.5.5	Conclusion sur le transfert de chaleur dans les composites C/C	74
2.6	Conclusion	74
3	Description des matériaux et méthodes	76
3.1	Description des matériaux examinés	77
3.2	Acquisition d'images 3D	80
3.3	Techniques expérimentales de détermination des propriétés structurales	83
3.3.1	Mesures de densité et porosité par pycnométrie à l'hélium	83
3.3.2	Mesures de surface spécifique par la méthode BET	84
3.3.3	Distribution de tailles de pores mesurée par porosimétrie mercure	86
3.4	Perméamétrie aux gaz	88
3.4.1	Présentation du principe et du dispositif expérimental	88
3.4.2	Mise en place d'un programme Labview	91
3.4.3	Incertitude des mesures	93
3.5	Diffusion de la chaleur	94
3.5.1	Mesures de capacité thermique sur fibres	95
3.5.2	Mesures de diffusivité thermique sur fibre et micro-composite	98
3.5.3	Mesures de diffusivité thermique sur échantillons macroscopiques	100
3.6	Méthodes numériques	105
3.6.1	Simulations numériques de diffusion gazeuse : marches aléatoires	106
3.6.2	Écoulements visqueux : PeSto	108
3.7	Conclusion	109
4	Caractérisation structurale et propriétés effectives du transport gazeux dans les composites C/C	112
4.1	Évolution des propriétés géométriques	113
4.1.1	Porosité mesurée par pycnométrie hélium	113
4.1.2	Évolution de la surface volumique avec la porosité	114

4.1.3	Distribution de tailles de pores mesurée par porosimétrie mercure	119
4.1.4	Calculs de longueurs de corde dans le solide	121
4.2	Résultats bruts pour la diffusion	124
4.2.1	Résultats des simulations numériques	124
4.2.2	Diffusion de Knudsen : résultats expérimentaux comparés à ceux des simulations numériques	126
4.3	Résultats bruts pour l'écoulement visqueux	127
4.4	Analyse des résultats bruts	131
4.4.1	Perméabilité : Comparaison avec des modèles et corrélations existantes	131
4.4.2	Diffusion de Knudsen : comparaison avec des modèles et cor- rélations existantes	134
4.4.3	Corrélations entre les différents modes de transport	137
4.5	Conclusion	141
5	Propriétés thermiques des composites C/C	143
5.1	Mesures des propriétés thermiques à partir des dispositifs expéri- mentaux	144
5.1.1	Mesures de capacité calorifique sur fibre Panex 35	144
5.1.2	Mesures de diffusivité thermique	146
5.1.3	Conclusion partielle sur les mesures effectuées	157
5.2	Base de données retenue pour la simulation du front de densification	158
5.2.1	Capacité thermique en fonction de la porosité et de la tem- pérature	158
5.2.2	Conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température	160
5.3	Conclusion	162
6	Conditions d'existence du front de densification et étude paramé- trique	163
6.1	Définition locale du front de densification	166
6.2	Description des différentes équations décrivant le front	168
6.2.1	Équation bilan de masse de gaz	168
6.2.2	Équation de la chaleur	168
6.2.3	Équation d'évolution de la porosité : bilan de masse de solide	168
6.3	Construction du modèle semi-analytique	169
6.3.1	Modèle local du front	169
6.4	Lois modifiées sur matériaux réels	174
6.4.1	Température de référence et loi cinétique de dépôt	174
6.4.2	Distinction entre porosité ouverte et porosité fermée	175

6.4.3	Surface volumique	176
6.4.4	Résultats bruts du modèle	181
6.5	Redimensionnement du système et études paramétriques	186
6.5.1	Flux critique de chaleur	186
6.5.2	Études paramétriques	187
6.5.3	Conclusion	191
	Conclusion générale	192
	Bibliographie	198
	A Base de données des matériaux étudiés	I
	B Élaboration des micro-composites	III
	Nomenclature	VIII
	Table des figures	XIV
	Liste des tableaux	XX

Introduction générale

Les composites dits "thermo-structuraux" maintiennent leur intégrité structurale à très haute température (2500 K). De ce fait, ils sont principalement utilisés dans les systèmes de propulsion (tuyères, turbines à gaz), de freinage et comme boucliers thermiques pour les corps de rentrée atmosphérique. Les matériaux composites carbone/carbone (que l'on appellera par la suite composites C/C), constitués de fibres de carbone et d'une matrice carbonée, font partie de cette classe de matériaux haute performance. L'association de ces deux constituants conduit à un matériau final de faible densité, bon conducteur et de faible dilatation thermique. De ce fait ArianeGroup utilise des composites carbone/carbone dans les cols de tuyères propulseurs spatiaux, et plus spécifiquement propulseurs à propergol solide, où les sollicitations thermiques et mécaniques importantes peuvent générer une ablation des pièces. Lors d'un tir, cette ablation est responsable de l'augmentation de la section du col entraînant une baisse de la poussée par rapport aux performances nominales du propulseur ; c'est pourquoi les qualités et les caractéristiques du matériau composite carbone/carbone constituent un aspect primordial vis à vis du comportement à l'ablation .

Les composites C/C sont généralement élaborés soit par imprégnation liquide de la préforme suivie de la carbonisation de la matrice, soit par Infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI pour Chemical Vapor Infiltration en anglais). Ces deux familles de procédés requièrent plusieurs semaines d'élaboration, ainsi que plusieurs cycles, induisant un coût important de fabrication. Dans le cas de la CVI, la préforme est placée dans un réacteur ouvert à haute température et pression réduite, à l'intérieur duquel est injecté un gaz. Celui-ci pénètre, par convection et diffusion, dans le réseau poreux de la préforme où il se dépose, par réaction chimique hétérogène, sous forme solide. Les gaz ont tendance à réagir avant d'atteindre le cœur de la pièce entraînant un bouchage prématuré des pores et une porosité résiduelle importante. La qualité finale des composites (homogénéité de dépôt, propriétés thermo-mécaniques) dépend donc de cette phase de densification.

Dans ce contexte, le procédé de densification par CVI à gradient thermique (TG-CVI), est une alternative au procédé d'infiltration classique qui permet d'obtenir des matériaux plus homogènes. Afin d'optimiser son procédé et de trouver un bon compromis entre coût du procédé et la qualité finale de la pièce densifiée, il est important pour l'industriel de connaître et de maîtriser les différents processus physico-chimiques mis en jeu lors du procédé de CVI par gradient thermique. L'optimisation du procédé CVI est d'un intérêt d'autant plus grand que la détermination expérimentale des conditions opératoires conduisant au dépôt optimum est longue et coûteuse.

Il est fondamental de connaître, au stade initial et en cours de densification, les phénomènes intervenant lors du procédé qui sont :

- le transport gazeux (transport visqueux et diffusif),

- le transport d'énergie,
- les propriétés structurales (porosité, surface interne, taille des pores) conditionnant ces transports.

Ces phénomènes physico-chimiques sont fortement couplés entre eux rendant le contrôle du procédé et son optimisation particulièrement délicats. Il est nécessaire d'identifier les propriétés effectives associées aux différents phénomènes. Ces propriétés effectives devront être soit mesurées expérimentalement par les techniques adéquates, soit estimées numériquement à partir de calculs basés sur des images tomographiques. Ces estimations ou mesures doivent être menées à différents états de densification du matériau afin de reconstituer leurs lois d'évolution tout au long du cycle d'infiltration

Une explication plus approfondie sur l'élaboration des composites C/C et les avantages et inconvénients des différents procédés seront présentés dans le chapitre 1. Ceci permet de recadrer, de façon plus détaillée, l'étude et la problématique industrielle qui est de réduire les temps de densification ainsi que la puissance consommée (réduire les coûts) tout en garantissant la qualité du matériau final. Puis le chapitre 1 se clôturera par une bibliographie sur la modélisation des procédés CVI.

Le chapitre 2 exposera les différentes approches permettant de déterminer le comportement d'un milieu poreux en utilisant des lois permettant de décrire les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le procédé (transfert de masse et de chaleur). Une mise en équation des phénomènes, qui dépendent de différentes propriétés effectives sera explicitée. Des modèles de la littérature (analytiques, numériques et expérimentaux), impliquant des corrélations entre ces phénomènes et la morphologie des matériaux poreux seront également présentés.

Le chapitre 3 servira à introduire plus spécifiquement les matériaux composites C/C étudiés dans la thèse ainsi qu'une méthode pour décrire leur microstructure à partir d'images réelles. Des images 3D issues de microtomographies ont ainsi été obtenues sur des échantillons à divers stades d'infiltration. Les moyens expérimentaux et numériques utilisés pour obtenir les informations sur les propriétés effectives nécessaires à l'étude seront également discutés. Les résultats bruts obtenus à partir des moyens présentés dans le chapitre 3 seront ensuite discutés dans le chapitre 4, pour la microstructure et le transport massique, et dans le chapitre 5 pour le transfert de chaleur. L'objectif de ces deux chapitres est d'obtenir des lois de corrélation utiles pour évaluer le transport gaz ou de chaleur au cours du procédé dans différentes préformes fibreuses.

Le chapitre 6 décrira un modèle de front de densification pour les procédés d'infiltration chimique en phase vapeur à gradient de température. Il s'appuie sur les lois de transport identifiées dans les chapitres précédents pour étudier les

conditions d'existence d'un tel front, nécessaire à l'optimisation du procédé. Une conclusion générale soulignera les principaux points à retenir de la thèse et les perspectives à envisager.

Chapitre 1

Élaboration des composites Carbone/Carbone et problématique industrielle

Sommaire

1.1	Généralités sur les matériaux composites	7
1.2	Composites carbone/carbone	8
1.2.1	Élaboration du renfort fibreux carboné	9
	Nature des fibres	9
	Assemblage des fibres	9
1.2.2	Élaboration de la matrice	11
	Les différentes voies d'élaboration	11
	Les différents types de pyrocarbones	13
1.3	Le procédé CVI : généralités	16
1.3.1	Principe général du procédé CVI	16
1.3.2	La CVI Isotherme-Isobare (ICVI) et ses inconvénients	17
1.3.3	Les différentes variantes du procédé	18
	La CVI Isobare à Gradient de Température (TG-CVI)	18
	La CVI Forcée (F-CVI)	18
	La CVI pulsée (P-CVI)	19
	Le procédé par caléfaction	19
	La CVI à Fluide Supercritique (SF-CVI)	19
1.4	Optimisation du procédé CD-CVI	20
1.4.1	Description des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le procédé	20
1.4.2	La modélisation multi-échelle du procédé	21

Échelle de la structure du carbone pyrolytique	22
Échelle du pore	22
Échelle du VER	24
Échelle de la préforme et du réacteur	24
Modélisation de la TG-CVI à l'échelle du réacteur	25
1.5 Conclusion	27

Ce premier chapitre introduit quelques généralités sur la fabrication des matériaux composites et plus particulièrement sur les composites à matrice carbone et fibres carbonées. Le procédé d'élaboration par Infiltration Chimique en Phase Vapeur (ICPV), qui est au centre de ce travail, y est plus particulièrement détaillé. Il s'agit du procédé d'élaboration le plus utilisé pour obtenir des composites C/C hautes performances. L'analyse des avantages et des inconvénients de chacune des variantes de la CVI a permis de mettre en évidence l'intérêt du procédé de densification par couplage direct. Les objectifs industriels sont ensuite identifiés : garantir la qualité et les spécifications du matériau et diminuer les coûts de production. La modélisation du procédé est un élément clé pour l'optimiser et répondre aux questions posées. Elle nécessite non seulement la connaissance des propriétés des préformes à densifier, mais également leurs évolutions lors du procédé de densification. Les propriétés influençant le procédé seront donc discutées. Les moyens globaux pour parvenir à une modélisation dans un but d'optimisation du procédé seront présentés en fin de chapitre.

1.1 Généralités sur les matériaux composites

Un grand nombre de matériaux, qu'ils soient naturels (os, bois, pierre, ...) ou industriels, sont des matériaux composites. Ils sont obtenus par l'assemblage d'au moins deux matériaux de nature différente dont les propriétés se complètent : une phase discontinue appelée "renfort", ou "matériau renforçant", et une phase continue appelée "matrice" garantissant l'intégrité structurale. Le nouveau matériau ainsi constitué acquiert des propriétés que les composants isolés ne possèdent pas [1], permettant d'obtenir des matériaux performants pour des applications bien définies [2]. Avec le développement des secteurs de l'aéronautique et du spatial, les matériaux composites, toujours plus légers et résistants, possèdent de nombreux avantages [3].

L'association la plus courante est celle d'une matrice et d'un renfort fibreux. Par sa structure orientée, la fibre confère au matériau une bonne résistance mécanique. Quant à la matrice, elle protège le renfort et assure le transfert de charges mécaniques. Les composites industriels les plus anciens mais aussi les plus répandus aujourd'hui sont les Composites à Matrice Organique (CMO) [2, 4]. Il existe une grande variété de CMO, du fait de la grande diversité de résines (phénolique, polyester, époxy, ...) et de fibres (verre, carbone, aramide, ...). De ce fait ils sont utilisés dans de nombreuses applications comme l'aéronautique, l'automobile, le sport, la défense ou la médecine. En revanche, la température d'utilisation ne dépasse pas les 300 °C [1], à l'exception des composites ablatifs utilisés comme protections thermiques dans des corps de rentrée ou des divergents spatiaux.

Les Composites à Matrice Métallique (CMM), qui peuvent être constitués d'une

matrice en magnésium, aluminium ou titane [5], en sont encore au stade préindustriel. Leur tenue à des températures plus élevées (jusqu'à 800 °C) en font des matériaux d'avenir, mais ils posent actuellement divers problèmes fondamentaux et technologiques, notamment pour leur mise en forme [6, 7].

Enfin, les Composites à Matrice Céramique (CMC) [5] ont été mis au point dans les industries aéronautique et spatiale, où les matériaux doivent conserver des propriétés mécaniques élevées à des températures très hautes. Les céramiques sont généralement des carbures, des nitrures, des oxydes ou du carbone. Elles ont un comportement fragile, mais l'ajout de fibres longues permet l'obtention d'un matériau de plus grande ténacité [8]. L'allongement à rupture et l'énergie nécessaires à la propagation d'un endommagement sont augmentés. Une interphase est parfois intercalée entre les fibres et la matrice pour contrôler les liaisons interfaciales fibre-matrice.

1.2 Composites carbone/carbone

Les composites C/C sont constitués d'une matrice de carbone associée à des fibres de carbone. Adaptés à des conditions d'utilisation extrêmes, les composites carbone/carbone sont les plus anciens et les plus utilisés [9]. Le premier composite carbone/carbone aurait été découvert en 1958 dans un laboratoire américain lors de la pyrolyse accidentelle d'un composite fibreux à matrice organique [10]. La voie d'infiltration en phase gaz a ensuite été découverte et est devenue une alternative séduisante en comparaison à la voie en phase liquide. En effet, le procédé en phase gaz, appelé Infiltration Chimique en Phase Vapeur (ICPV ou CVI pour Chemical Vapor Infiltration), produit une matrice de grande qualité et de grande pureté sans dégrader les fibres [8, 11].

Il existe une très large gamme de composites C/C en terme de propriétés car les constituants et les procédés sont très variés. Leur masse volumique se situe entre 1,5 et 2,0 g.cm⁻³. Ces sont des matériaux très conducteurs qui dissipent bien l'énergie, avec une faible dilatation thermique et présentant une grande résistance aux chocs thermiques et mécaniques jusqu'à 3000 K [9]. Leurs propriétés les rendent particulièrement intéressants pour les applications suivantes [5, 12] : tuyères [13], boucliers thermiques [14], disques de frein [15, 16]. Généralement le processus de fabrication des composites C/C commence par la fabrication de fibres de carbone, ensuite assemblées sous forme d'un renfort fibreux, possédant déjà la forme de la pièce finale, d'où le nom de "préforme". Ensuite, ce renfort est densifié par dépôt d'une matrice en carbone, puis des traitements thermiques sont généralement appliqués pour améliorer les propriétés thermiques. Les divers procédés de densification génèrent une porosité résiduelle plus ou moins importante rendant le matériau moins performant, notamment en affectant les propriétés thermiques.

1.2.1 Élaboration du renfort fibreux carboné

Nature des fibres

La première étape d'élaboration du renfort fibreux (préforme) est l'élaboration des fibres de carbone, qui mesurent quelques micromètres de diamètre [17].

Les fibres de carbone sont obtenues en carbonisant des fibres organiques qui peuvent être d'origines différentes [18] : les fibres organiques naturelles (ex-cellulose), les fibres organiques synthétiques (rayonne, ex-PAN) ou les fibres ex-brai. Les fibres les plus utilisées sont les fibres ex-PAN car elles représentent le meilleur compromis entre performances et coûts de fabrication (incluant les aspects hygiène et sécurité). Les propriétés des fibres dépendent fortement du traitement thermique qu'elles subissent. Elles peuvent aussi être classées suivant leurs propriétés mécaniques. Parmi les fibres ex-PAN, on distingue ainsi les fibres HR (Haute Résistance), IM (Module Intermédiaire) et HM (Haut Module). Quelques caractéristiques mécaniques des différents types de fibres sont rassemblées figure 1.1.

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

FIGURE 1.1 – Classement des fibres de carbone ex-PAN selon leurs propriétés mécaniques [19].

Assemblage des fibres

Les fibres peuvent s'assembler sous différentes architectures [20], en fonction de la qualité et de l'application recherchée :

- Les structures 1D, dans lesquelles toutes les fibres sont regroupées sous forme de fils disposés parallèlement. On appelle ces structures des nappes unidirectionnelles (ou nappes UD) : les fils sont liés par un liant organique ou un fil de guipure. Pour un empilement de nappes UD, les propriétés mécaniques dans la direction des fils sont les meilleures mais cette structure est sujette aux délaminages.

- Les feutres, sont des matériaux 2D non tissés dans lesquels des fibres, généralement de petites tailles, sont disposées de façon aléatoire dans un plan : c'est l'architecture la plus simple. La porosité des feutres est très élevée et les propriétés mécaniques sont faibles.

- Les structures 2D, où les fils sont tissés (toile, sergé, satin) [21], tressés [22] ou tricotés [23] selon des modes bien définis. Ces types de matériaux sont généralement assez résistants sous des orientations préférentielles, notamment au cisaillement, mais les fibres doivent être assez souples pour pouvoir être maniées.

- Les structures 2,5D qui consistent à lier plusieurs couches par aiguilletage. Cette technique consiste à faire traverser les couches par des aiguilles munies de crochets qui entraînent une partie des fibres perpendiculairement à la direction d'empilement des couches [24].

- Les structures 3D sont généralement fabriquées par tissage, tressage ou tricotage [21] pour lier plusieurs couches entre elles (ex : interlock).

- D'autres structures 3D existent également, elles sont construites à partir d'arrangements de baguettes droites constituées de fibres de carbone en arrangement UD. On parle de structure "4D", "5D", etc.. ou "nD", mais le "D" se réfère ici au nombre de directions plutôt qu'à la dimensionnalité. Une structure bien connue par exemple est la structure 4D, dont les baguettes sont orientées suivant les quatre diagonales d'un cube [25]. Le placement des fils se fait manuellement sous forme de baguette, cette structure est donc très peu fabriquée.

La figure 1.2 donne quelques exemples de ces architectures fibreuses.

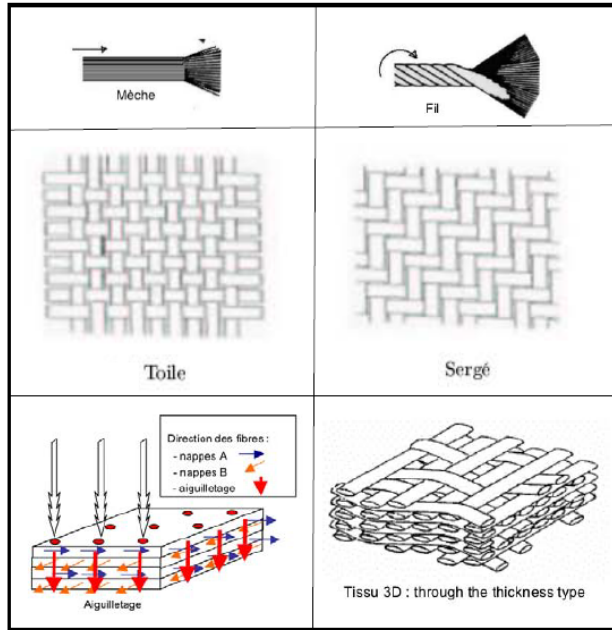


FIGURE 1.2 – Quelques exemples de renforts 1D (en haut), 2D (milieu) et 3D (en bas). L'aiguilletage est présenté en bas à gauche [15].

1.2.2 Élaboration de la matrice

Les différentes voies d'élaboration

Après avoir fabriqué le renfort fibreux, la matrice peut être déposée à l'intérieur des pores. Il est possible de traiter thermiquement les matrices de pyrocarbone; leur réponse à ce traitement est liée à leur degré d'anisotropie. Les pyrocarbones peuvent ainsi être séparés en deux classes : les pyrocarbones graphitables ou non graphitables. Toutes ces propriétés structurales vont avoir un effet non négligeable autant sur les propriétés mécaniques que thermiques des pyrocarbones. Pour notre application, il est préférable de déposer une matrice carbonée graphitable que l'on va traiter thermiquement afin d'augmenter la conductivité thermique finale des composites. Les différentes voies de dépôt sont les suivantes :

- Par voie liquide [26] en imprégnant la préforme d'un précurseur liquide organique (ex : résine phénolique) qui est ensuite pyrolysé. Cette technique est la

moins chère et est assez simple à mettre en œuvre, cependant chaque étape de pyrolyse génère une certaine quantité de porosité résiduelle. Il faut réaliser plusieurs étapes d'imprégnation rendant le procédé long et coûteux. De plus, le type de pyrocarbone déposé est de type "mosaïque", peu graphitable avec des propriétés thermophysiques moins intéressantes qu'avec le procédé de densification par voie gazeuse. Du brai mésophasique peut être utilisé pour avoir un pyrocarbone de meilleure qualité [26] mais le procédé est très coûteux [27]. Plusieurs cycles sont nécessaires pour densifier complètement la préforme par voie liquide, ce qui entraîne un temps d'élaboration assez élevé avec une dégradation des fibres.

- Par voie gazeuse dans laquelle des gaz précurseurs (des hydrocarbures) vont pénétrer dans la préforme et réagir sur la surface des fibres, dans des conditions déterminées de pression et de température. Ce procédé, appelé Infiltration Chimique en phase Vapeur (ICPV ou CVI pour "Chemical Vapor Infiltration"), dérive des procédés CVD ("Chemical Vapor Deposition"), dont le principe est décrit figure 1.3 [28]. La différence entre les deux procédés vient de la nature du substrat qui est poreux dans le cas de la CVI. Le transport réactif des gaz à l'intérieur d'un four CVD ou CVI relève des mêmes processus physico-chimiques, sauf qu'en CVI il se produit un phénomène supplémentaire : le processus d'infiltration dans les pores. La difficulté consiste alors à obtenir une bonne uniformité du dépôt sur toute la surface interne. Ce type de procédé permet de déposer du carbone pyrolytique, aussi appelé pyrocarbone.

- Par voie mixte en utilisant simultanément la voie liquide et la voie gazeuse [29].

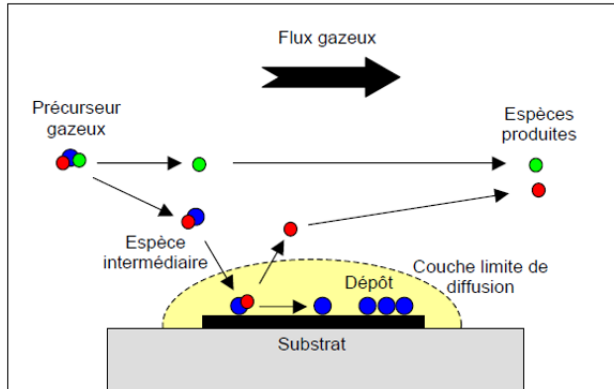


FIGURE 1.3 – Principe du procédé CVD [28].

Les différents types de pyrocarbones

Les matrices en pyrocarbone (PyC) possèdent des propriétés différentes en fonction de leur texturation. Certaines possèdent une structure dite lamellaire où chaque couche graphitique est empilée parallèlement à la surface du dépôt avec un désordre de rotation autour de la normale à cette surface, appelé turbostratisme. Les différentes familles sont intimement liées aux conditions d'élaboration (maturation de la phase gazeuse, débit de gaz, pression, température) [30,31]. La classification des pyrocarbones repose sur la caractérisation de leur nanotexture par spectrométrie Raman en mesurant la largeur de la bande D (voir figure 1.4 et par Microscopie Optique en Lumière Polarisée (MOLP) [32,33] sur des dépôts effectués sur fibre [34,35].

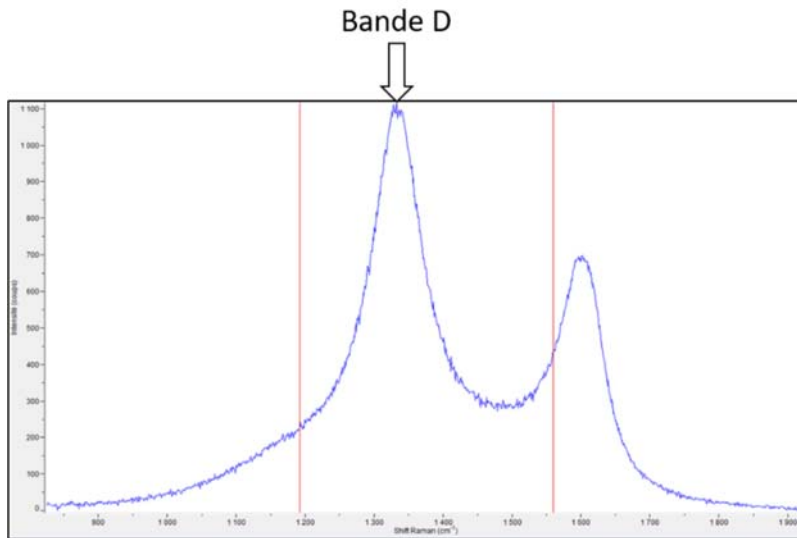







FIGURE 1.4 – Les différentes bandes du pyrocarbone visibles par spectrométrie Raman.

Cette dernière fait apparaître des structures en forme de croix de Malte plus ou moins nettes et régulières. Quatre types de structures avec différentes propriétés sont ainsi différenciées suivant l'aspect des croix de Malte et suivant la mesure de l'angle d'extinction traduisant l'anisotropie du matériau [30,36]. Le tableau figure 1.5 présente différents clichés de pyrocarbures visualisés en MOLP ainsi que les conditions à obtenir sur les moyens de caractérisation pour différencier chaque type de pyrocarbone (angle d'extinction au MOLP, largeur de la bande D au Raman).

	Laminaire Rugueux (LR)	Laminaire Lisse (LL)	Laminaire Régénéré (LRe)	Laminaire Sombre (LS)	Isotrope (ISO)
MOLP sur fibres et angle d'extinction A_e (°)	 [18-25]* [12-20]**	 [12-18]* [5-12]**	 [18-25]* [12-20]**	 [4°-12°]* [0-5]**	[0-4]* [0-5]**
Ratio d'anisotropie Raman (Ra)	[5,5-10]	[4-5,5]	[5,5-10]	[4-4,5]	< 4
Largeur à mi-hauteur de la bande D au Raman (cm ⁻¹)	[80-100]	[110-160]	[150-200]	[110-140]	[50-200]
ρ (g.cm ⁻³)	[2,10-2,20]	[1,90-2,00]	[2,05-2,15]	[1,70-1,90]	[1,70-1,90]
Graphitable	oui	Non	oui	non	non
Conditions de dépôt	 T croissante ; t _c croissante ; S/V décroissante Réactivité croissante du gaz source				

* A_e d'après la méthode manuelle [Bourrat et al. 2002]

** A_e d'après la méthode numérique [Gillard et al. 2015]

FIGURE 1.5 – Les différents moyens pour caractériser les différents types de pyrocarbone [37, 38].

Il existe donc cinq types de pyrocarbones basse température :

- (i) Isotrope : possède une faible densité (1,70-1,90 g.cm⁻³), une anisotropie optique nulle et n'est pas graphitable.
- (ii) Laminaire sombre : possède une faible densité (1,70-1,90 g.cm⁻³), une anisotropie optique très faible et n'est pas graphitable.
- (iii) Laminaire lisse : possède une densité moyenne (1,90-2,00 g.cm⁻³), une anisotropie optique faible et est peu graphitable.
- (iv) Laminaire régénéré : possède une forte densité (2,05-2,15 g.cm⁻³). Il s'agit d'un dépôt aussi anisotrope que le laminaire rugueux avec une forte graphitabilité, mais riche en défauts de structure comme le laminaire lisse.
- (v) Laminaire rugueux : possède une forte densité (2,10-2,20 g.cm⁻³), une forte anisotropie optique, une graphitabilité forte.

C'est le pyrocarbone laminaire rugueux qui est recherché dans les matériaux de cols de tuyère car il est graphitable, ce qui permet d'améliorer la conductivité

thermique.

La CVI est un procédé permettant d'avoir un bon compromis entre qualité de matériau et coût de procédé, il s'agit du procédé utilisé pour élaborer les composites C/C de cette étude. Le principe est détaillé de façon plus approfondie à la section suivante.

1.3 Le procédé CVI : généralités

La première mention de la CVI est apparue en 1962 ; la technique avait alors été utilisée pour densifier une préforme en fibres de carbone [39,40]. Un premier brevet a été déposé en 1964 [40,41]. Le procédé est fort présent en industrie mais sa compréhension n'est pas simple et nécessite une étude sur les phénomènes physico-chimiques qui sont fortement couplés entre eux.

1.3.1 Principe général du procédé CVI

Le principe général du procédé CVI, présenté figure 1.6 peut être détaillé en plusieurs étapes :

- Un substrat est placé à l'intérieur du réacteur CVI à pression réduite (de l'ordre de 1-10 kPa) sous certaines conditions de température.
- Les gaz précurseurs (dilués dans un gaz neutre ou non) pénètrent dans le réacteur et subissent des réactions de craquage spécifiques à la température et la pression opératoires.
- Ces gaz vont ensuite pénétrer dans la préforme fibreuse par différents phénomènes de convection et diffusion.
- En pénétrant en cœur de préforme, les gaz vont se déposer sur les fibres et réagir en créant la matrice en pyrocarbone.
- Les sous-produits de la réaction sont ensuite éliminés du réacteur (qui est un réacteur ouvert).

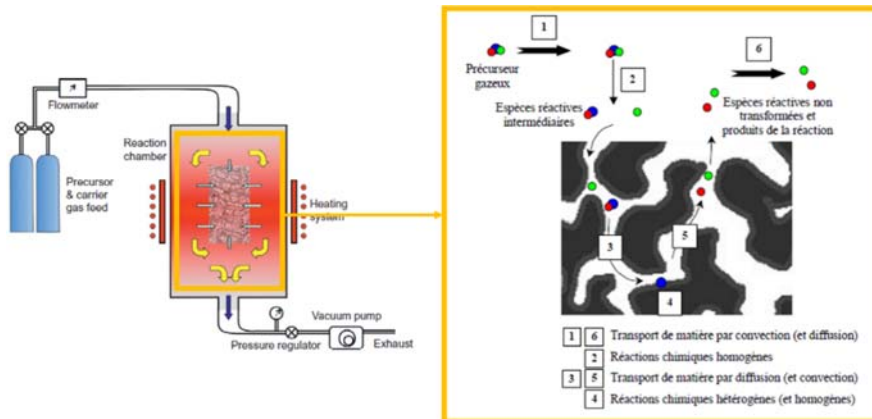


FIGURE 1.6 – Schéma illustrant les principaux phénomènes physico-chimiques intervenant en CVI [30, 42].

Les principaux paramètres sur lesquels on peut agir pour optimiser le procédé sont : la géométrie du four, la nature des précurseurs gazeux, le débit des gaz, la dilution des gaz réactifs, la pression et la température des parois du four et du substrat. La densification se termine lorsque les pores ne sont plus accessibles par le précurseur.

1.3.2 La CVI Isotherme-Isobare (ICVI) et ses inconvénients

C'est le procédé le plus couramment utilisé industriellement, principalement en raison de sa versatilité. Le principe est le même que celui décrit dans la section précédente [43] en utilisant une température fixe. Il permet de densifier un grand nombre de pièces de différentes formes simultanément. Dans ce cas le transport de matière dans le milieu poreux se fait principalement par diffusion, ce phénomène conduit inévitablement à un gradient de concentration des espèces gazeuses plus élevée aux bords qu'au cœur. Le besoin d'uniformité au niveau de la densité du composite final implique que le transport du gaz dans la préforme poreuse ne soit pas limité par rapport aux réactions de dépôt. Par conséquent, la température est modérée, de sorte que les réactions de dépôt soient suffisamment lentes ; l'inconvénient est que cela allonge le temps de densification. De plus, l'uniformité est favorisée par de faibles pressions car les coefficients de diffusion des espèces gazeuses sont inversement proportionnels à la pression ; et ceci représente un autre facteur de ralentissement du procédé. Malgré ces précautions, les gaz ont tout de même tendance à réagir avant de pénétrer jusqu'au cœur de la préforme qui sera

donc moins dense que le reste de la structure. La topologie des fibres et les appauvrissements locaux en gaz rendent impossible un remplissage des pores à 100%. Afin d'éviter un bouchage prématuré des pores, le procédé est parfois interrompu pour usiner la surface externe et rendre les pores de nouveau accessibles aux gaz. Plus les pièces seront épaisses, plus il sera difficile de densifier le cœur de la préforme : ce procédé n'est donc pas optimal pour densifier les cols de tuyère. D'autres variantes de procédé CVI existent et sont présentées dans la section suivante.

1.3.3 Les différentes variantes du procédé

Les autres procédés CVI sont classés en cinq catégories en fonction de l'uniformité du chauffage et de la manière suivant laquelle les réactifs parviennent dans la préforme [44].

La CVI Isobare à Gradient de Température (TG-CVI)

Ce procédé a été développé pour remédier aux inconvénients de l'I-CVI [45]. Le principe est presque identique sauf qu'un gradient thermique est imposé au sein de la préforme. Le but est de favoriser les réactions chimiques en cœur de préforme en ayant un gradient thermique qui s'oppose au gradient de concentration, soit une pièce plus chaude à cœur qu'aux bords. La compétition entre le transport de chaleur et le transport des espèces gazeuses va favoriser un dépôt de l'intérieur des pores vers l'extérieur [46]. Pour imposer ce gradient thermique, plusieurs méthodes existent : soit on place un suscepteur directement à l'intérieur de la préforme, soit la préforme est elle-même chauffée par chauffage résistif [47], par micro-ondes (MW-CVI) [48, 49] ou par couplage direct en induction radio-fréquence (CD-CVI ou RF-CVI) [50, 51]). Les bords de la pièce sont refroidis par un flux de gaz frais sous l'effet de la convection des gaz et par rayonnement. Avec ce procédé, le temps de densification se trouve réduit [52]. La densification des cols de tuyère se fait donc par CD-CVI, les fibres de carbone étant électriquement conductrices, la préforme sert elle-même de suscepteur.

La CVI Forcée (F-CVI)

Dans ce procédé, un gradient de pression est établi entre deux faces opposées de la préforme afin de forcer l'apport en gaz précurseur pour éviter son appauvrissement. Dans ce cas, les espèces gazeuses sont transportées par convection forcée et non par diffusion. Ce type de procédé est souvent combiné à un gradient thermique dans le sens opposé au gradient de pression afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt, et de réduire la porosité résiduelle ainsi que le temps de densification [53–55]. Cependant, une pression très élevée va faire apparaître de la nucléation homogène

ou des grains de suie isotropes induisant un mauvais contrôle de la nanotexture du dépôt de pyrocarbone. Les étanchéités étant difficiles à gérer, le procédé nécessite l'utilisation de pièces ayant des géométries simples [52] ainsi que des épaisseurs faibles. En effet, plus la préforme est épaisse, plus les pertes de charge sont élevées et plus l'énergie nécessaire à l'établissement du gradient de pression est importante.

La CVI pulsée (P-CVI)

La CVI pulsée (P-CVI) [56] joue d'avantage sur la dynamique de l'écoulement. Elle consiste à imposer des pulses de pression pour avoir des flux convectifs locaux et compenser les appauvrissements de matière. Cette série de pulses permet un renouvellement périodique des précurseurs au sein de la préforme et une évacuation des sous-produits de réaction. L'homogénéité du dépôt s'en trouve améliorée. Certains auteurs ont également étudié les pulses de température associés à des pulses de pression (TP-CVI) [57]. La préforme est d'abord chauffée, puis le chauffage est arrêté ce qui va créer un gradient de température au niveau de la préforme. C'est à ce moment que les gaz sont injectés par pulse de pression.

Le procédé par caléfaction

La caléfaction [58–60] est un cas particulier de la TG-CVI dans lequel la préforme baigne dans un liquide en ébullition dans un réacteur fermé et à pression atmosphérique ; les régimes de vitesse de dépôt sont donc différents de la CVI classique. A cause des flux thermiques importants mis en jeu, il se forme un film isolant de gaz autour de la préforme (appelé crise d'ébullition). Ainsi, la température au bord de la pièce est légèrement supérieure à la température d'ébullition du précurseur et le gradient thermique est beaucoup plus important que dans le cas d'une TG-CVI classique. Les espèces qui vont pénétrer la préforme se retrouvent essentiellement sous forme gazeuse ; les paramètres physico-chimiques à l'intérieur de la préforme sont donc similaires à ceux d'une TG-CVI classique. La densification est encore plus rapide avec ce procédé, mais son coût énergétique est très important [15]. De plus cela pose des problèmes d'un point de vue SSE (Santé, Sécurité, Environnement) avec l'utilisation de gaz inflammables dans un procédé difficile à contrôler.

La CVI à Fluide Supercritique (SF-CVI)

La CVI à Fluide Supercritique (SF-CVI) est une technique peu développée et étudiée récemment [61, 62]. Elle utilise, comme son nom l'indique, un précurseur sous un état de fluide supercritique. Un fluide supercritique est une substance à une température et une pression supérieures à son point critique thermodynamique

(la température est généralement choisie très supérieure à celle du point critique). Dans le cas d'un dépôt de pyrocarbone, la pression doit être supérieure à celle de la pression critique du méthane qui est de 4600 kPa. Elle s'apparente donc à une TG-CVI accélérée par de très fortes pressions, augmentant considérablement la cinétique. Les vitesses d'infiltration sont de l'ordre de grandeur de celles du procédé par caléfaction mais avec l'avantage qu'il n'y a pas d'ébullition. Cela pose moins de problèmes d'un point de vue SSE mais il faut tout de même gérer les fortes pressions. Du pyrocarbone de type laminaire régénéré ou laminaire lisse a déjà été déposé avec ce type de procédé en laboratoire [62].

1.4 Optimisation du procédé CD-CVI

1.4.1 Description des phénomènes physico-chimiques intervenant dans le procédé

Nous venons de voir que l'élaboration des composites C/C pour des applications telles que les cols de tuyère, qui sont des pièces généralement épaisses, se fait préférentiellement en densifiant une préforme fibreuse par voie gazeuse. Le procédé de CD-CVI a été sélectionné car, comparé à la I-CVI classique, il permet une densification plus homogène, avec moins de porosité résiduelle et un temps de densification réduit. La densification d'une préforme par procédé de type CVI fait intervenir un grand nombre de phénomènes physiques et chimiques que l'on peut rassembler dans trois grands groupes :

- Les phénomènes liés à l'infiltration de la préforme par le précurseur gazeux. Il s'agit principalement de phénomènes de transfert de masse.
- Les réactions chimiques homogènes, qui ont lieu dans la phase gazeuse, et hétérogènes, qui conduisent au dépôt de pyrocarbone.
- Les phénomènes de transfert de chaleur.

Ces phénomènes sont nombreux et complexes, rendant la tâche de modélisation difficile. Elle l'est d'autant plus que les réactions chimiques et les phénomènes de transfert sont fortement couplés et que le milieu poreux évolue constamment au cours du procédé, avec un impact sur les phénomènes de transfert. Tous les phénomènes sont donc liés entre eux et c'est le contrôle de ces divers paramètres qui va jouer sur la qualité finale du composite. De plus, les conditions du procédé telles que la température, la pression, l'architecture fibreuse et le choix du gaz précurseur vont aussi avoir un impact sur tous ces phénomènes.

Afin de trouver les meilleures directions pour améliorer l'efficacité de ce procédé tout en améliorant la qualité du matériau, les principaux phénomènes physico-chimiques intervenant dans le procédé CVI doivent être évalués. Pour y répondre,

une modélisation du procédé semble être la meilleure solution en termes de coût et de temps d'étude.

1.4.2 La modélisation multi-échelle du procédé

Une question importante que se pose l'industriel sur ce procédé est de savoir ce qu'il se passe lors de la densification d'un composite, notamment lorsqu'il change des paramètres du procédé tels que le chauffage, l'architecture du renfort fibreux, etc. Pour cela, il est nécessaire de disposer d'outils de modélisation relativement simples prenant en compte des lois d'évolution et les propriétés des matériaux. Différentes échelles complémentaires sont à considérer pour modéliser et comprendre les différents phénomènes physiques qui interviennent lors du procédé [63] (cf. figure 1.7).

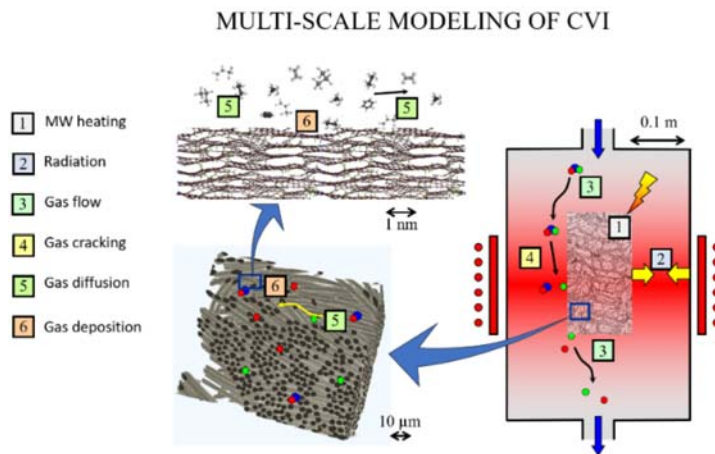


FIGURE 1.7 – Différentes échelles et phénomènes dans un réacteur CVI. À droite : échelle du réacteur, en bas à gauche : échelle de la préforme, en haut à gauche : échelle micro/nano [63].

Pour notre étude, cinq échelles ont été considérées et détaillées dans les paragraphes suivants :

- L'échelle de la structure du carbone pyrolytique (quelques nm).
- L'échelle du pore (de 1 μm à 100 μm).
- L'échelle de la cellule élémentaire, ou Volume Élémentaire Représentatif (VER). Ce VER doit être plus petit que la taille caractéristique d'une pièce et plus grand que la taille caractéristique des constituants élémentaires (pores, diamètre

de fibre, épaisseur de dépôt) afin que leur nombre soit suffisant pour permettre une représentation correcte de l'homogénéité du matériau étudié.

- L'échelle de la préforme (1 à 10 cm).
- L'échelle du réacteur (10 cm à quelques mètres).

Échelle de la structure du carbone pyrolytique

Cette échelle comprend l'étude fondamentale des mécanismes réactionnels conduisant au dépôt à partir des précurseurs gazeux. L'étude peut se faire selon trois types d'approches : une étude des cinétiques des dépôts, une étude de la texture des dépôts et enfin une analyse de la composition de la phase gazeuse. La spécificité du dépôt de pyrocarbone découle de sa chimie particulièrement complexe. Des études dans ce domaine ont fourni des connaissances approfondies de la décomposition des gaz précurseurs. Les cas du méthane [64–73] et du propane [74–84] ont été traités attentivement. Le point principal est que le dépôt de carbone pyrolytique peut se produire à partir de plusieurs hydrocarbures produits dans la phase gazeuse par craquage thermique. De plus, on sait que la nanotexture du pyrocarbone dépend de la composition de la phase gazeuse locale, de la pression et de la température utilisées dans le procédé ainsi que du rapport surface/volume [85]. Le Poche a proposé un modèle qualitatif simplifié de formation des différents pyrocarbones à partir du propane via une approche expérimentale [86]. En utilisant une approche de modélisation, Descamps [87] a construit un modèle de chimie complexe de la pyrolyse du propane à partir de données bibliographiques. Reuge [28] a établi une corrélation entre les vitesses de dépôt calculées des différentes espèces moyennes et l'angle d'extinction du pyrocarbone obtenu en confrontant des résultats expérimentaux sur la densification de milieux poreux modèles avec des simulations numériques. Vignoles et al. [88] ont développé un outil pour évaluer l'épaisseur et la nanotexture du dépôt de pyrocarbone après densification en utilisant des mécanismes cinétiques simplifiés de la décomposition du propane et des réactions hétérogènes. Le principal objectif de ces études est de déterminer des corrélations entre les conditions opératoires (pression, temps de séjour, température, rapport surface/volume) et les différents types de pyrocarbone déposés [73].

Échelle du pore

C'est la première échelle qui a été étudiée et de nombreux modèles réduisent la description du milieu poreux à un pore unique et rectiligne. Bien que n'étant pas destinée initialement à l'étude de la CVI, la première mise en équation des phénomènes de réactions chimiques hétérogènes et de diffusion d'espèces gazeuses, a été réalisée par Thiele en 1939 [89]. Il a mis en évidence la compétition entre les

phénomènes de diffusion et de réaction à travers le module de Thiele ϕ_T :

$$\phi_T = L_{pore} \sqrt{\frac{k_{het} \cdot S_v}{\mathcal{D}_{eff}}} \quad (1.1)$$

où S_v représente la surface volumique, k_{het} la constante cinétique des réactions hétérogènes, L_{pore} la longueur caractéristique du pore et \mathcal{D}_{eff} le coefficient de diffusion effectif des gaz dans la préforme. Quand le module de Thiele est supérieur à 1, le contrôle est diffusionnel ce qui favorise un bouchage prématuré des pores et empêche une infiltration homogène.

Ce modèle de pore a ensuite été amélioré par Petersen [90] qui prend en compte l'évolution de la géométrie du pore sous l'effet des réactions chimiques hétérogènes. L'influence de la température sur l'infiltration sur un pore unique a été étudié par Tai et Chou [91, 92]. Ils ont montré qu'une augmentation de la température augmentait l'inhomogénéité du dépôt, en accélérant la cinétique de dépôt par rapport à la vitesse de diffusion.

Fitzner et al. ont déterminé, à l'aide de calculs analytiques itératifs, les épaisseurs de dépôts dans un modèle de pore [93], dont les paramètres cinétiques ont été déterminés à partir d'études CVD antérieures. Les calculs ont été validés à partir de densifications expérimentales.

Fédou a également traité le problème de la densification d'un pore modèle [94]. Il a déterminé qu'une diminution de la longueur du pore mène à une meilleure uniformité du dépôt. Tsai et Desu [95] ont repris les résultats expérimentaux de Fédou pour valider un modèle similaire. Grujicic [96] a utilisé une approche tout à fait comparable en considérant l'effet du transport en régime raréfié.

Chang et al. [97] ont testé plusieurs ordres réactionnels dans les lois de vitesses des réactions de dépôt et montré que le choix du modèle pouvait avoir une influence notable d'une part sur les profils de dépôt calculés, et d'autre part sur la pression optimale déterminée.

Jones [98] a réussi à produire des estimations asymptotiques du profil d'infiltration dans un pore cylindrique pour plusieurs valeurs de module de Thiele. Il a été mis en évidence que plus le module de Thiele était élevé plus la densification était rapide mais que le dépôt devenait moins homogène.

Gupte et Tsamopoulos [99] ont montré que l'on peut obtenir un très haut degré de densification en imposant un gradient de température le long du pore. En effet, l'élévation de température vers l'intérieur du pore permet de compenser l'appauvrissement du réactif que l'on observe en conditions isothermes.

Reuge et Vignoles [100] ont proposé un modèle simple prenant en compte l'interaction entre le milieu poreux et le milieu libre.

Tous ces travaux offrent l'avantage de fournir des pistes concernant l'influence des conditions opératoires sur l'efficacité du procédé, mais ils ont leurs limites

en termes d'exactitude. Les préformes fibreuses de l'industrie sont des milieux très complexes qui ne peuvent pas être représentés par des modèles basés sur la représentation d'un pore unique.

Échelle du VER

Cette échelle de modélisation sert plus particulièrement à déterminer les propriétés équivalentes qui alimenteront les modèles aux échelles supérieures, comme les transferts de masse et de chaleur ou l'évolution de la structure de la préforme. Pour cela un volume suffisamment représentatif de l'échantillon, ou un Volume Élémentaire Représentatif (VER), doit être étudié. Pour certains matériaux avec une architecture fibreuse complexe il est difficile d'obtenir une estimation réelle du VER. Par exemple, lors de la mesure de la dilatation thermique sur des matériaux composites tissés aiguilletés, Charron [34] trouva des résultats différents sur des échantillons de plusieurs millimètres de côté prélevés à différents endroits d'un même matériau. Coindreau [42] tenta d'estimer un VER en mesurant la porosité sur différents volumes de matériaux tissés aiguilletés. Elle estima ainsi qu'un cube de 0,6 mm de côté représentait un volume représentatif soit environ 75 fois le volume des fibres. Pour un volume similaire, la porosité pouvait varier légèrement en fonction de la zone du matériau où était extrait ce volume mais restait proche de la porosité macroscopique mesurée. Cependant ce volume représentatif s'avérait plus grand pour la surface volumique ou pour les propriétés de transport et variait en fonction de l'état de densification des composites. Elle en conclut qu'un cube de quelques millimètres de côté permettait de contenir suffisamment de fils et d'aiguilletages pour représenter la texture fibreuse dans sa globalité.

Ce type d'analyse constitue un axe important du travail de la thèse ; on peut y étudier l'influence du milieu poreux sur chacun des mécanismes de transport. La diversité des méthodes employées pour déterminer les propriétés équivalentes dans des volumes élémentaires sera plus détaillée au chapitre suivant.

Échelle de la préforme et du réacteur

Grâce à la détermination de propriétés effectives citées au paragraphe précédent, il est ensuite possible de considérer l'ensemble de la préforme et du gaz comme un milieu homogène et continu et de lui appliquer des lois de conservation moyennées. Ainsi, Ofori et Sotirchos [101] ont utilisé ces propriétés effectives dans la modélisation de la densification d'une préforme. À partir de leur modèle, ils ont pu mettre en évidence des paramètres de pression et température optimaux pour la I-CVI [102].

Enfin, plus rares sont les travaux de modélisation de l'ensemble du réacteur qui traitent du couplage entre la préforme et le milieu libre. Les premiers à avoir réalisé

ce couplage sont Mc Allister et Wolf [103] ainsi que Minkina [104]. Ils ont modélisé la densification d'un empilement de plusieurs préformes fibreuses par du pyrocarbone. Plus récemment, certains auteurs [70, 71, 105–107] ont étudié l'ensemble du réacteur pour modéliser la densification de préformes à partir de méthane ou de propane. Ils considèrent des modèles de réactions homogènes et hétérogènes multi-étapes en prenant en compte l'effet inhibiteur de l'hydrogène, ainsi que les divers phénomènes de transfert et l'évolution structurale de la préforme en cours de densification. Ibrahim et Paolucci [105] ont en plus proposé des conditions de pression et de température optimales pour densifier les composites C/C.

Modélisation de la TG-CVI à l'échelle du réacteur

De nombreux auteurs ont présenté les avantages de la TG-CVI par rapport à la I-CVI en termes de temps de densification et d'homogénéité de dépôt. Cependant, il est démontré que des gradients de température minimaux sont nécessaires pour assurer la situation souhaitée. Les simulations de Melkote et Jensen [108], Gupta et Evans [109], Morell et al. [110], Midha et Economou [50], Leutard et al. [51], Golecki et al. [45], ont indiqué que même si la densification se faisait correctement au début, ce n'était plus le cas à la fin du procédé. Cette situation, assez fréquente, est schématisée à la Figure 1.8.

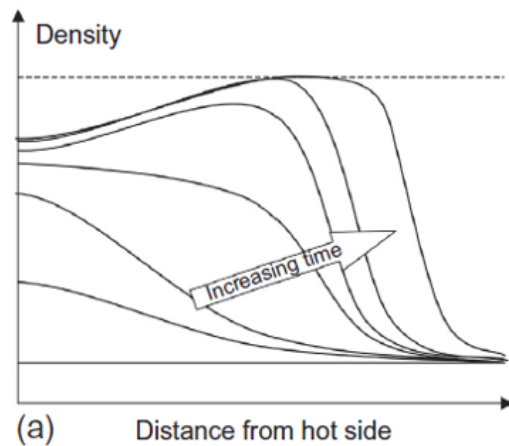


FIGURE 1.8 – Un scénario d'évolution de densité indésirable typique en TG-CVI [63].

Très récemment, Pandey et al. [111] ont proposé un modèle mathématique

multi-échelles prenant en compte les réactions hétérogènes à partir de propylène, le transport de masse, le transfert de chaleur et l'évolution structurale de la préforme pour identifier les paramètres optimaux du procédé. Ils étudient l'effet de la température, du gradient de température, de la concentration en précurseur et du débit du gaz précurseur sur l'homogénéité finale des composites.

Morell et al. se sont intéressés à la modélisation de la CVI pulsée avec un chauffage par micro-ondes [112]. Ils ont pu mettre en évidence l'influence des variables de contrôle (période du pulse, densité de puissance, fraction molaire du gaz en entrée) sur l'uniformité de la densification et le temps de la densification.

D'autre part, des études sur le procédé de TG-CVI associé à la CVI forcée [54] ainsi que le procédé par caléfaction [113] ont montré que, dans ce cas, un front de densification semble exister du début à la fin du procédé. Cependant, ce dernier procédé a d'autres inconvénients comme la forte consommation d'énergie qui sous-tend la présence de gradients extrêmes, et la nécessité de manipuler des liquides inflammables avec une forte source d'énergie.

Une étude de modélisation détaillée a été réalisée sur ce procédé par caléfaction et validée par rapport aux résultats expérimentaux [114, 115]. Il est apparu qu'il s'agit en effet d'un cas extrême de TG-CVI, dans lequel le gradient de température est maintenu très élevé en maintenant le côté extérieur froid à la température d'ébullition du précurseur. Le modèle 2D transitoire proposé et validé par Lines et al. [19, 115] donne l'évolution temporelle de tous les phénomènes physico-chimiques à partir d'un disque vierge jusqu'à sa densification complète.

Résumant ces résultats de travaux antérieurs, il est apparu que le point central dans la TG-CVI est le contrôle de l'existence du front de densification.

Une étude mathématique du front [116, 117] met en évidence l'existence d'un flux massique maximal et d'un flux de chaleur minimal pour l'établissement d'un front. Une densification efficace n'est possible que pour une bande mince de combinaison de ces deux flux (figure 1.9). Ce modèle sera utilisé par la suite pour estimer l'existence de front dans nos préformes et sera donc détaillé au chapitre 6.

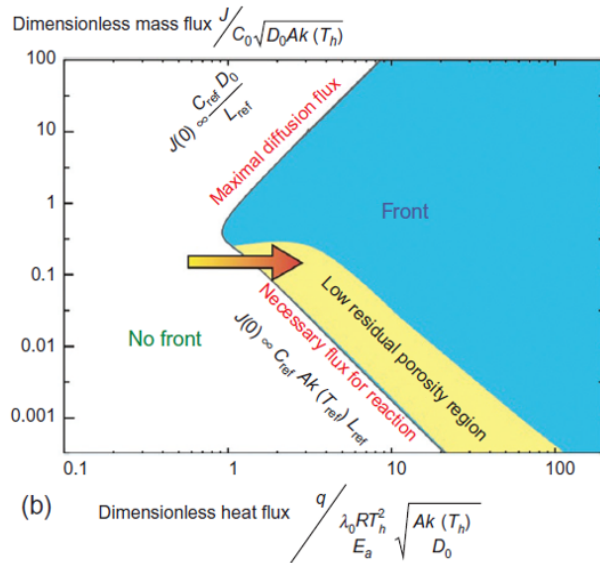


FIGURE 1.9 – Domaine d’existence du front en fonction des paramètres de densification en TG-CVI [63].

Dans le cadre de la TG-CVI le couplage entre la préforme et le milieu libre est moins important que dans les autres types de CVI car, les parois du four étant froides, les gaz arrivent au voisinage de la préforme à des températures relativement basses.

1.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les différentes façons d’obtenir des composites C/C et le fait que le procédé CD-CVI soit le aujourd’hui le meilleur compromis pour densifier industriellement les composites C/C des cols de tuyère. L’industriel a besoin de savoir ce qu’il se passe lors de la densification d’un composite, notamment lorsqu’il change des paramètres dans son procédé (manière de chauffer, l’architecture du renfort fibreux, etc). Or, ce procédé implique l’existence de nombreux phénomènes physico-chimiques complexes et fortement couplés entre eux. Pour répondre aux besoins de l’industriel il est nécessaire de disposer d’outils de modélisation prenant en compte des lois d’évolution et de connaissances sur les propriétés des matériaux. Il a été discuté que pour ce type de procédé, une

approche multi-échelles est nécessaire pour avoir une modélisation complète.

Les différentes échelles sont :

- L'échelle nanoscopique, utile pour la détermination des mécanismes réactionnels chimiques. La cinétique chimique du dépôt de pyrocarbone à partir d'hydrocarbures a déjà fait l'objet de nombreuses études (section 1.4.2). Cette échelle ne sera donc pas étudiée ici.
- L'échelle du pore, très utile pour mettre en évidence la compétition entre les différents phénomènes physiques et chimiques mais pas représentative des matériaux réels avec des architectures fibreuses complexes.
- L'échelle de la cellule élémentaire, permet de mieux comprendre comment apparaît la porosité résiduelle et surtout de déterminer des propriétés effectives.
- L'échelle de la préforme, pour prévoir l'homogénéité macroscopique de la densification.
- L'échelle du procédé, pour raccorder les modèles de densification aux paramètres de contrôle.

Pour optimiser son procédé, l'industriel a donc besoin dans un premier temps de trouver des lois d'évolution des propriétés effectives, propres aux matériaux composites fibreux, en fonction de l'avancée de la densification (porosité) et de l'architecture de la préforme puis d'utiliser ces lois aux échelles supérieures pour étudier l'impact des conditions du procédé sur la densification. C'est pourquoi le chapitre suivant présentera de façon plus détaillée les différentes propriétés effectives à étudier. Il contiendra une présentation générale du transport gazeux en milieux poreux et du transfert de chaleur dans les composites C/C, ainsi qu'une étude de leurs variations en fonction de l'architecture fibreuse et/ou de la température.

Chapitre 2

De la modélisation du procédé TG-CVI aux propriétés de transfert de masse et de chaleur

Sommaire

2.1	Les phénomènes de transfert de masse et de chaleur présents dans le procédé TG-CVI	31
2.2	Description du milieu poreux et de son comporte- ment : relations structure/propriétés	34
2.2.1	Les descripteurs de la structure et leur obtention	34
2.2.2	Les corrélations structure/propriétés	36
2.3	Évolution structurale du milieu poreux fibreux : lois d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité	38
2.4	Transport de gaz en milieu poreux	41
2.4.1	Définitions utiles pour le transport de gaz en milieu poreux	41
	Les différents types de transfert de gaz	41
	Description détaillée des phénomènes	42
	Délimitation des régimes	45
2.4.2	Modèles et corrélations pour le transfert de gaz	47
	Modèles utilisés pour la CVI	47
	Modèles développés pour les filtres	51
	Autres modèles de perméabilité en milieux fibreux	52
	Comparaison des modèles de perméabilité avec des va- leurs expérimentales de la littérature	54
	Transfert de gaz en régime de glissement et raréfié	57

	Relations entres indicateurs liés aux solides et liés aux pores	61
2.4.3	Conclusions sur le transport de gaz en milieu poreux	61
2.5	Propriétés thermiques et transfert de chaleur dans les composites C/C	62
2.5.1	Transfert de chaleur en milieu poreux : théorie	62
	Équation de la chaleur dans les composites C/C	62
	Les différentes variables intervenant dans le transfert de chaleur	63
2.5.2	Modèles analytiques et numériques pour estimer la conductivité thermique des composites	64
2.5.3	Méthodes de mesures	66
	Capacité thermique	66
	Diffusivité/Conductivité	68
2.5.4	Propriétés thermiques des composites C/C	70
	Capacité thermique spécifique	70
	Conductivité et diffusivité thermique	70
2.5.5	Conclusion sur le transfert de chaleur dans les composites C/C	74
2.6	Conclusion	74

Comme il a été évoqué dans le chapitre 1, la modélisation du transport réactif dans un milieu poreux requiert la connaissance des phénomènes physico-chimiques qui interviennent au cours du procédé et des propriétés effectives qui leurs sont associées, ainsi que de leur évolution au cours de la densification. Dans ce chapitre, nous allons préciser ce lien, apporter quelques définitions nécessaires à la compréhension de la suite du document et discuter des méthodes et modèles employés pour décrire les propriétés de transport dans les milieux fibreux.

2.1 Les phénomènes de transfert de masse et de chaleur présents dans le procédé TG-CVI

De nombreux phénomènes physico-chimiques, fortement couplés, interviennent lors de la densification de la préforme fibreuse par procédé CVI. Le plus évident à prendre en compte est l'ajout progressif du pyrocarbone solide dans la préforme, se traduisant par un terme de diminution de la porosité au terme de vitesse de réaction de dépôt solide R en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$:

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \Omega_s R \quad (2.1)$$

Ω_s correspondant à la masse volumique molaire du solide en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$.

Dans l'hypothèse d'une réaction hétérogène directe d'ordre 1 et sans effet de maturation de gaz, la vitesse de réaction de dépôt R , dépend de trois paramètres : la surface volumique S_v , qui varie avec la porosité, la constante de réaction k_{het} , qui dépend de la température à travers une loi d'Arrhénius, et la concentration en gaz précurseurs C_{prec} .

$$R = S_v(\varepsilon).k_{het}(T).C_{prec} \quad (2.2)$$

Pour connaître le taux local d'infiltration, il est donc nécessaire au modélisateur de connaître les valeurs : la porosité, la température et les concentrations en espèces gazeuses (en particulier du ou des précurseurs). L'accès aux champs de ces variables se fait par la résolution des équations de bilan de solide (pour la porosité), d'énergie (pour la température) et d'espèces gazeuses (pour les concentrations des gaz). Dans les milieux poreux fibreux, les pores sont de généralement petites tailles et les fibres freinent l'écoulement, limitant ainsi les vitesses et les effets inertiels. Nous allons donc les présenter les différentes variables, dans le cadre d'une approximation où la vitesse des écoulements est lente par rapport à celle de la diffusion de masse, de mouvement ou de chaleur (bas nombre de Reynolds).

L'équation bilan des espèces gazeuses dépend de la compétition entre leur transport et leur réactions chimiques :

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_i^t = \nu_i R \quad (2.3)$$

ou bien, en formulation massique :

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_i^t = M_i \nu_i R \quad (2.4)$$

où $i = p$ (précurseur) ou d (sous-produit gazeux) et ν_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction de dépôt (par exemple, $\nu_i = -1$ pour le précurseur).

Le flux molaire total des espèces gazeuses \vec{J}_i^t résulte de l'action de trois mécanismes de transport : le transport visqueux, la diffusion binaire et la diffusion de Knudsen qui seront détaillés dans la section 2.4.

Avec les hypothèses simplificatrices choisies (bas nombre de Reynolds), et en utilisant le fait que la chaleur des réactions de dépôt est négligeable, l'équation de la chaleur se ramène à :

$$\rho c_P(\varepsilon, T) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda(\varepsilon, T) \nabla T) = 0 \quad (2.5)$$

Elle dépend de deux propriétés thermophysiques : la capacité thermique volumique ρc_P et la conductivité λ qui dépendent elles-mêmes de la quantité de pyrocarbone déposé (donc de la porosité) et de la température.

Le tableau 2.1 résume les différents phénomènes qui interviennent lors de la CVI, et les propriétés effectives associées. Mis à part la surface volumique et la capacité calorifique volumique, les grandeurs à déterminer sont tensorielles lorsque le milieu poreux est anisotrope, ce qui est le cas dans l'étude présente.

TABLEAU 2.1 – Les différentes propriétés du milieu poreux liées aux phénomènes physico-chimiques du procédé TG-CVI.

Phénomène	Propriété(s) associée(s)
Évolution structurale suite au dépôt	Surface volumique
Transport de gaz par diffusion binaire	Tenseurs de propriétés effectives de transport de gaz
Transport de chaleur	Capacité thermique volumique et tenseur de conductivité

Le schéma 2.1 présente la façon dont les divers phénomènes à étudier sont couplés entre eux. Ce schéma met en évidence que la géométrie du réseau poreux, qui évolue en fonction de l'état d'infiltration, affecte différemment les propriétés effectives (cf. tableau ci-dessus) d'où le grand intérêt de disposer de lois d'évolution de ces propriétés en fonction de la porosité ou de la température.

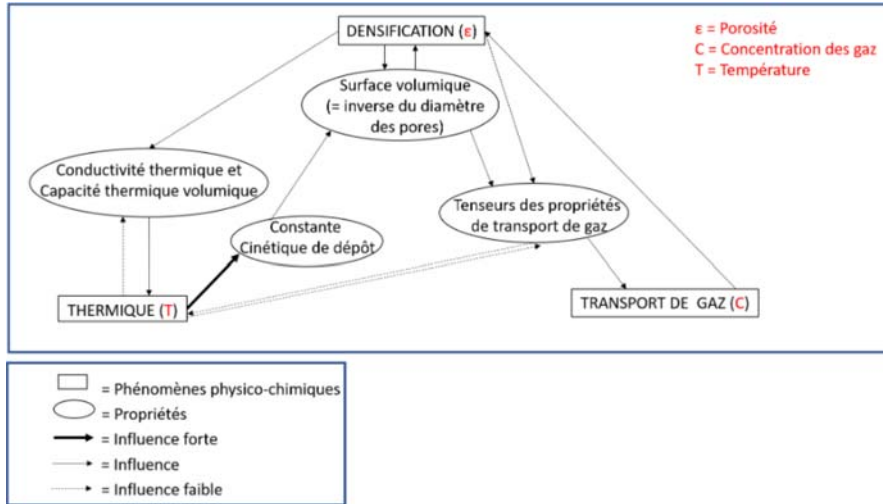


FIGURE 2.1 – Schéma des phénomènes physiques du procédé à considérer et de leurs interactions.

Il faudra différencier la porosité ouverte de la porosité fermée qui représente les pores non accessibles aux gaz dont le nombre a tendance à croître quand la porosité totale diminue avec la densification, jusqu'à une valeur critique appelé seuil de percolation (la préforme ne présente plus de porosité accessible et ne peut donc plus être densifiée). Pour établir les lois d'évolution des propriétés de la préforme, celles-ci doivent être calculées dans un milieu dont la porosité diminue d'une valeur initiale jusqu'au seuil de percolation.

La section suivante (section 2.2) présentera les différentes méthodologies à appliquer afin de décrire un milieu poreux et son comportement. Puis, la suite du chapitre sera divisée en plusieurs grands axes d'études qui reprendront les notions de la figure 2.1 :

- Axe 1 (section 2.3) : évolution structurale du milieu poreux : lois d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité.
- Axe 2 (section 2.4) : le transport gazeux ; théorie et état de l'art sur la détermination des propriétés effectives.

- Axe 3 (section 2.5) : détermination des propriétés effectives pour le transport de chaleur.

2.2 Description du milieu poreux et de son comportement : relations structure/propriétés

Le besoin exprimé ici est de relier des propriétés effectives de transport et de réaction à des caractères structuraux et morphologiques. Y répondre amène nécessairement à mener un travail en plusieurs tâches (voir figure 2.2) : (i) la caractérisation structurale, (ii) la caractérisation des propriétés de transport, (iii) la création de « lois » permettant de relier les uns aux autres.

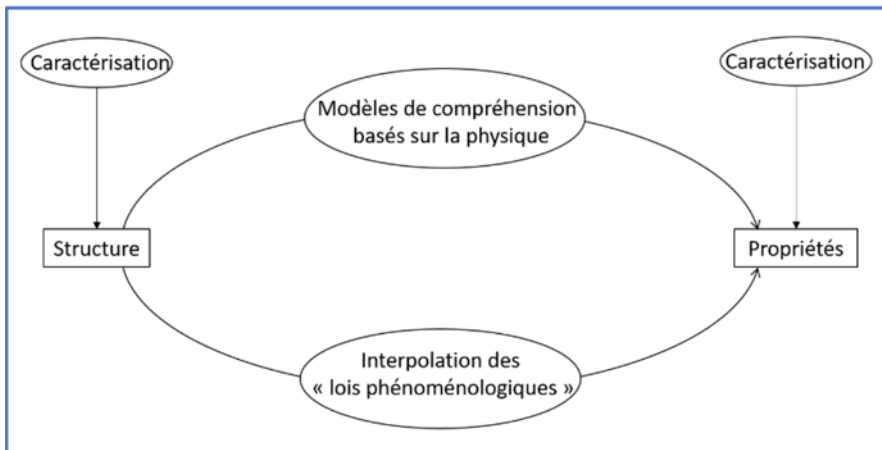


FIGURE 2.2 – Méthodologie pour obtenir des relations structure/propriétés.

2.2.1 Les descripteurs de la structure et leur obtention

Concernant le premier point, un problème essentiel concernant les milieux poreux est leur apparente complexité structurale. En effet, ils contiennent nécessairement plusieurs échelles spatiales : l'échelle des pores ou des constituants solides (comme des fibres, des plaquettes ou des grains) et l'échelle « macroscopique » pour laquelle s'expriment les lois de comportement effectif. La question centrale est de savoir si l'on a besoin de décrire le milieu poreux dans tous ses détails pour en maîtriser l'ingénierie.

Plusieurs niveaux de traitement sont possibles : (i) on peut travailler dans le plus grand niveau de détail accessible à notre capacité de traitement de l'information, (ii) à l'autre extrême, on peut se concentrer uniquement sur un ensemble minimal de paramètres descriptifs (par exemple la seule valeur de la porosité), (iii) entre les deux, la prise en compte de plusieurs éléments descriptifs de la structure et/ou des propriétés.

Différents modes de description existent :

- L'imagerie directe (à diverses échelles), en 2D ou en 3D, consiste à obtenir directement des images expérimentales des échantillons, généralement après certaines routines de traitement d'images, comme le filtrage du bruit et les segmentations [118]. Cela peut se faire :

(i) par la reconstruction d'images issues de coupes fines ou bien de polissages successifs de matériaux imprégnés de résine [119, 120], mais cette technique est destructive et fastidieuse,

(ii) par Microscopie électronique à balayage (MEB) par faisceau ionique focalisé (Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy (FIB-SEM)) [121] qui permet d'obtenir une image 3D de structures nanométriques et méso-dimensionnelles. La surface de l'échantillon est décapée par un faisceau ionique et imagée par un MEB installé orthogonalement au faisceau,

(iii) par imagerie à résonance magnétique [122, 123] où des images 2D peuvent être produites en excitant le matériau à différentes profondeurs,

(iv) par microscopie confocale [124, 125] permettant d'avoir une image du plan focal à différentes profondeurs pour reconstruire une image 3D (à condition que le matériau soit assez peu opaque),

(v) par tomographie à rayons X [118] qui est une méthode non destructive permettant de générer une image en coupe d'un matériau en envoyant des rayons X à travers celui-ci.

- Les descripteurs statistiques (moyennes, variances, moments d'ordre plus élevé) et corrélogrammes (statistiques de paires, de triplets, etc) [126, 127].

- La modélisation structurale en posant un a priori sur la géométrie des objets constituant le poreux et en identifiant a posteriori les dimensions et autres quantités. Une des techniques consiste à reconnaître certaines caractéristiques et dimensions du matériau et de se référer à un milieu idéal soit périodique (par exemple un arrangement carré ou hexagonal de cylindres parallèles), soit aléatoire [128]. De nombreux auteurs ont ainsi choisi de construire des images de milieux fibreux idéaux, avec ou sans recouvrement entre les fibres, que l'on peut regrouper en trois catégories :

(i) les structures unidirectionnelles dans lesquelles les fibres (ou fils) sont toutes parallèles à une seule direction [129–132],

(ii) les structures bidimensionnelles dans lesquelles les fibres (ou fils) sont orientées

aléatoirement parallèles à un plan [133, 134],

(iii) les structures tridimensionnelles dans lesquelles les fibres (ou fils) sont orientées de façon aléatoire dans l'espace [133, 134].

Cependant, ces milieux idéaux ne sont que partiellement représentatifs de la complexité des microstructures des matériaux réels qui comportent de nombreuses hétérogénéités, notamment concernant l'orientation des fibres. Des modélisations plus complètes des renforts fibreux existent, mais il y a peu d'études sur l'utilisation de ces modèles pour la détermination des propriétés qui nous intéressent [135], et surtout sur leur évolution avec la densification.

Pour alimenter les descriptions sur la microstructure plusieurs méthodes de caractérisation expérimentales peuvent être abordées :

- L'imagerie et le traitement d'images (statistiques) pour trouver des propriétés structurales et modéliser un milieu tridimensionnel à partir des caractéristiques recueillies [136, 137]. Par exemple la microscopie électronique à balayage ne permet pas d'obtenir directement des images 3D, mais elle fournit des informations qualitatives sur les caractéristiques géométriques des matériaux comme les diamètres des fibres ou leurs orientations [138–140].

- Les méthodes « physiques » (qui reposent parfois sur certains a priori interprétatifs) mesurant directement les propriétés recherchées (exemple : pycnométrie, adsorption de gaz, pénétration par le mercure, etc...).

2.2.2 Les corrélations structure/propriétés

Comme présenté à la figure 2.2, parallèlement à la description structurale il faut également décrire les propriétés de transport. Dans notre cas, nous avons vu qu'il fallait se pencher particulièrement sur les propriétés de surface volumique, de transport massique et de chaleur. La description de ces propriétés et leur moyens de caractérisation se fera directement dans les sections 2.3, 2.4 et 2.5 respectivement.

Les lois qui relient la structure et aux propriétés de transport sont généralement représentées par une relation flux force, à travers un coefficient de proportionnalité lié à la microstructure (exemples de lois : Darcy, Fick, Fourier, Hook, Ohm, ...) :

$$\text{Flux} = \text{Coefficient} \times \text{Force} \quad (2.6)$$

Les lois peuvent être construites de deux façons :

- Par des lois « phénoménologiques » : la méthode consiste dans un premier temps à constater l'existence de la relation flux force en observant directement

l'allure des lois. Par exemple pour la loi de Darcy on va observer quel est le coefficient de proportionnalité permettant de lier la vitesse d'un fluide dans un milieu par rapport à la chute de pression qui y est appliquée. Puis on va chercher à relier les coefficients de proportionnalité à des informations structurales à travers des interpolations polynomiales, des réseaux de neurones, etc...

- Par des lois « physiques » basées sur une compréhension et une modélisation de l'interaction des phénomènes physiques avec la structure du milieu poreux ; ces dernières faisant en général appel à la notion de changement d'échelle. Là aussi l'approche se fait en deux étapes : (i) prouver la relation flux-force à partir de lois physiques par changement d'échelle et (ii) calculer les coefficients à partir des informations structurales et de la modélisation physique.

L'obtention des propriétés effectives de transport et géométriques à partir de la description de la structure du milieu poreux, se fait généralement par changement d'échelle. Une moyenne doit être prise sur la physique à l'échelle des pores jusqu'à une plus grande échelle, permettant de remplacer la structure détaillée par un milieu homogène équivalent. Plusieurs méthodes sont disponibles pour l'extraction des coefficients effectifs par un changement d'échelle :

- La méthode de prédiction de bornes, basée sur une description du milieu par des fonctions de corrélation à n-point [128, 141]. La majorité des travaux s'appuie sur une méthode variationnelle dont le principe est d'exprimer la propriété effective sous la forme d'une fonctionnelle et d'appliquer à cette fonctionnelle un principe variationnel. Pour avoir un aperçu complet des travaux réalisés dans ce domaine, l'ouvrage de Torquato sert de référence [128]. Des propriétés effectives ont ainsi pu être obtenues sur des milieux constitués de sphères [142], d'empilements de cylindres [143, 144] ou sur des matériaux poreux réels [145].

- La technique d'homogénéisation [146–148] s'appuie sur des développements asymptotiques dans lesquels les variables physiques sont décomposées en composantes « à grande échelle » et « à petite échelle ». Ces dernières sont linéarisées par rapport aux premières afin de fournir des problèmes de fermeture qui peuvent être résolus de manière analytique ou numérique. Les équations moyennes obtenues comportent des intégrales sur les variables de fermeture à petite échelle qui entrent dans l'expression des coefficients de transfert effectifs.

- La prise de moyenne volumique [149–153], est semblable à l'homogénéisation. Les composantes « à grande échelle » et « à petite échelle » des variables physiques sont reconnues respectivement comme une moyenne et une perturbation.

La moyenne des équations de transfert détaillées et la soustraction des équations obtenues à ces dernières donnent lieu à des équations de perturbation. Encore une fois, la linéarisation des perturbations par rapport aux variables à grande échelle entraîne des problèmes de fermeture. Dans de nombreuses situations standard, le résultat de cette technique est égal à la précédente [154].

- Résolution numérique des équations locales par une "méthode directe" consistant à déterminer le champ de variables satisfaisant les équations locales afin d'en extraire la propriété effective. La propriété effective est obtenue à partir des moyennes de la densité de flux en appliquant un gradient (température, concentration ou pression suivant les cas). Ensuite, la corrélation du flux au gradient permet d'identifier le coefficient de transfert. Les calculs sont assez similaires aux solutions de problème de fermeture des deux méthodes précédentes.

- Une autre méthode repose sur la solution de problèmes de transfert transitoires par des marches aléatoires (ou Random Walk (RW)). C'est en 1926 que Einstein établit le lien entre la diffusion en milieu isotrope et le processus de marche aléatoire [155], théorie qui sera étendue à la diffusion anisotrope par Chandrasekhar en 1943 [156]. Les coefficients effectifs sont obtenus sous forme de covariances des déplacements ou des vitesses. Des propriétés effectives de transport de gaz ou de chaleur ont ainsi été déterminées pour différents types de milieux [157–172].

Parmi les nombreuses méthodes numériques envisageables pour résoudre les équations locales, les plus adaptées sont des méthodes discrètes telles que les Volumes Finis (VF) [173–175], les Éléments Finis (EF) [176, 177] ou les Différences Finies (DF) [178, 179]. Il existe aussi la méthode des gaz sur réseau (ou Lattice Boltzman (LB)) particulièrement adaptée au calcul dans une image. Cette approche consiste à modéliser le mouvement d'un fluide par un ensemble fini de particules qui sont contraintes de se déplacer sur un réseau [180–183].

Les sections 2.4 et 2.5 présenteront un état de l'art sur les différentes approches employées dans les milieux fibreux pour trouver des corrélations entre la microstructure et les propriétés des transport de gaz et de chaleur.

2.3 Évolution structurale du milieu poreux fibreux : lois d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité

Si la structure d'une préforme est géométriquement bien définie, il est possible de dériver des expressions analytiques pour l'évolution des propriétés structurales

avec l'étendue de la densification. Si le milieu est plus complexe il faut évaluer les propriétés expérimentalement ou numériquement.

Ofori et Sotirchos [101] ont pu déterminer l'évolution de la surface volumique S_v en fonction du rayon initial des fibres r_f et de la porosité, à l'aide de calculs basés sur un algorithme de type Monte-Carlo dans des milieux capillaires avec recouvrement. Ils ont obtenu la relation suivante :

$$S_v = \frac{2}{r_f} \sqrt{-\ln(1-\varepsilon_0)}(1-\varepsilon) \sqrt{-\ln(1-\varepsilon)} \quad (2.7)$$

Starr [184] a effectué des calculs dans des milieux du même type, avec diverses orientations de fibres, pour déterminer les lois de surface volumique associées.

Tomadakis et Sotirchos [159] ont montré des résultats satisfaisants en utilisant l'équation suivante pour un réseau de cylindres, de diamètre d_f , en considérant un recouvrement aléatoire de cylindres :

$$S_v = \frac{-2\varepsilon \ln \varepsilon}{r_f} \quad (2.8)$$

Ils proposèrent également un modèle pour des cylindres sans recouvrement [159] :

$$S_v = \frac{2(1-\varepsilon)}{r_f} \quad (2.9)$$

Le fait de considérer qu'il y ait un recouvrement entre les fibres ou les capillaires permet de faciliter les calculs. Pour être plus réaliste dans la description du milieu fibreux, il faudrait considérer un recouvrement partiel car initialement les fibres sont regroupées les unes contre les autres sans s'interpénétrer. Elles commencent à se recouvrir seulement quand le dépôt solide les fait croître de manière significative.

La corrélation entre la porosité et la surface interne de ce type de structure a été établie par Rikvold et Stell [185, 186] :

$$S_v = \frac{2\varepsilon}{r_f} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) \left(\frac{1-\delta}{\varepsilon_0} - 1\right) \quad (2.10)$$

Avec $\delta = r_s/r_f$ qui est une variable de croissance de la fibre, où r_s est égal au rayon de solide total (fibre + dépôt).

Sheldon et Besmann [187] ont eux aussi considéré des milieux avec recouvrement partiel et ont obtenu la relation suivante :

$$S_v = \frac{2(1-\varepsilon_0)}{r_f} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \delta \quad (2.11)$$

Nadeau [46], quant à elle, utilise une loi analytique pour ses études d'existence de front de densification :

$$S_v = A\varepsilon^{1/n} \quad (2.12)$$

avec A une constante égale à l'inverse du diamètre des fibres et n un facteur dépendant de l'arrangement de l'architecture fibreuse. Si l'on utilise $n = 1/2$ cela rejoint à faible porosité l'expression d'Ofori-Sotirchos (2.7).

Le graphique figure 2.3 représente des modèles d'évolution de la surface spécifique en fonction de la porosité.

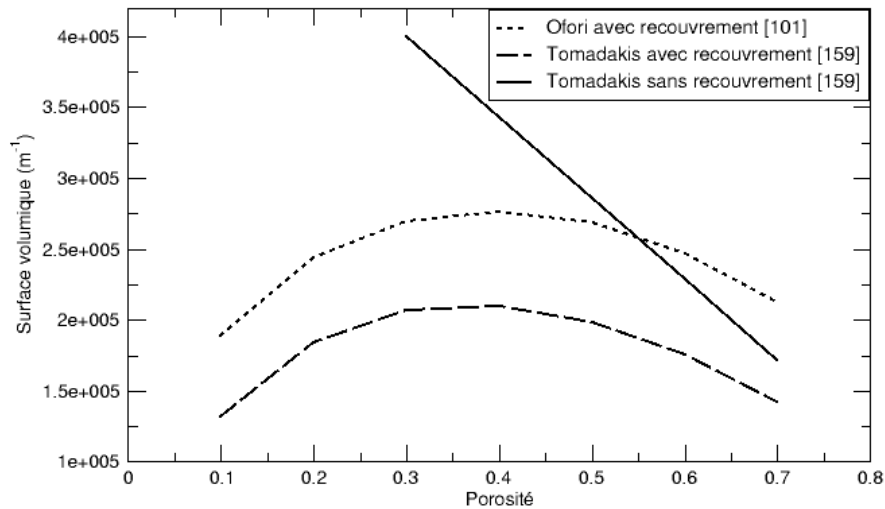


FIGURE 2.3 – Modèles de la littérature représentant des modèles d'évolution de la surface volumique en fonction de la porosité.

La surface spécifique peut aussi être mesurée expérimentalement par adsorption

gazeuse en utilisant la méthode BET [188]. Cette technique consiste à exposer l'échantillon poreux à des molécules de gaz venant se déposer par adsorption sur la surface du solide. La surface spécifique est ainsi déterminée en mesurant la quantité de gaz nécessaire pour former une couche de gaz adsorbé. La Surface volumique est homogène à l'inverse d'une dimension (typiquement une taille de pore ou d'anfractuosités). Elle est donc très sensible aux plus petits détails de rugosité d'une surface et très peu sensible à l'existence de grands pores. C'est pourquoi les valeurs obtenues par BET sont toujours nettement supérieures à l'inverse de la taille moyenne des fibres ou des pores dans les composites C/C, comme Coindreau et al. [118] l'avaient montré en réalisant des mesures au BET Krypton (voir figure 2.4).

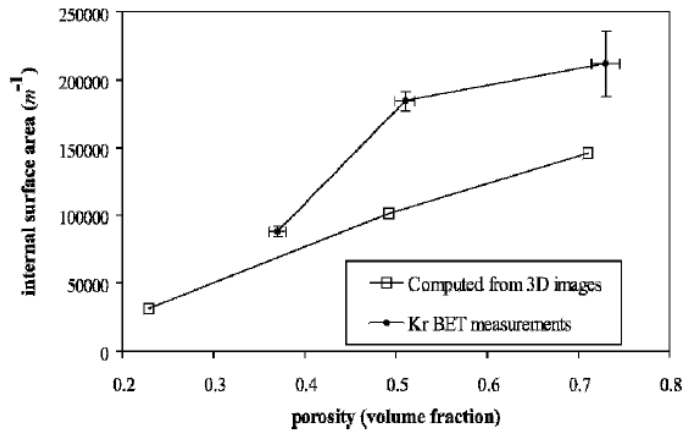


FIGURE 2.4 – Surface interne numérique et expérimentale obtenues par Coindreau à partir de BET krypton, image directement récupérée dans la publication [118].

2.4 Transport de gaz en milieu poreux

2.4.1 Définitions utiles pour le transport de gaz en milieu poreux

Les différents types de transfert de gaz

À l'intérieur du milieu poreux, il existe différents modes de transfert de gaz [189, 190] : le transport visqueux, la diffusion de Knudsen et la diffusion ordinaire-

re/binaire. On exclura ici le transport inertiel, qui ne se développe qu'à des vitesses d'écoulement plus élevées, souvent dans des milieux contenant des pores nettement plus grands que dans le cas présentée ici [191]. L'existence de ces modes de transfert dépend du nombre de Péclet Pe , traduisant la compétition entre la convection et la diffusion, et du nombre de Knudsen Kn , explicitant la raréfaction des gaz. Le transfert de gaz raréfié contribue à la fois à la diffusion et à la convection, ce qui rend difficile la séparation du traitement des flux, comme le montre la figure 2.5 [63].

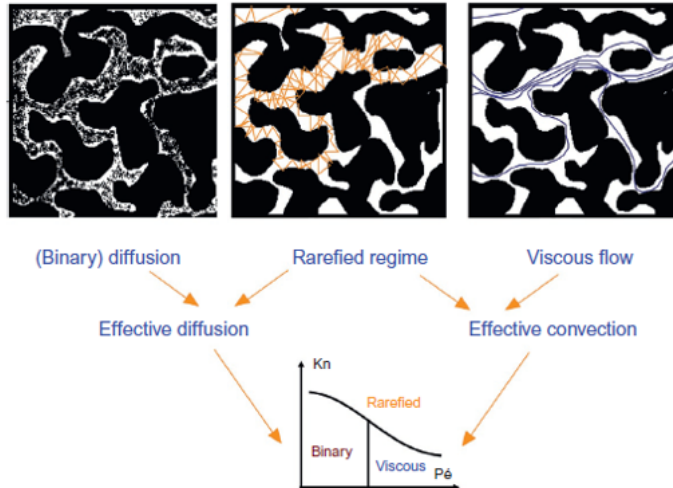


FIGURE 2.5 – Différents types de transfert de gaz dans les milieux poreux [63].

La théorie sur les divers modes de transfert de gaz en milieu poreux est détaillée dans les paragraphes suivants.

Description détaillée des phénomènes

Il existe plusieurs régimes d'écoulement et de diffusion, qui peuvent être déterminés à partir du nombre de Knudsen Kn . Ce nombre est défini par le rapport entre le libre parcours moyen d'une molécule $\langle \mathcal{L} \rangle$ et la longueur d'interception moyenne $\langle \ell \rangle$, qui correspond à la distance moyenne entre les deux parois d'un pore, habituellement équivalente au diamètre moyen des pores $\langle d_p \rangle$ ou au diamètre moyen de fibre $\langle d_f \rangle$.

$$Kn = \frac{\langle \mathcal{L} \rangle}{\langle \ell \rangle} \quad (2.13)$$

Le libre parcours moyen correspond à la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions successives avec une autre molécule. Elle dépend de plusieurs paramètres :

$$\langle \mathcal{L} \rangle = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi} d_m^2 P} \quad (2.14)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, d_m le diamètre moléculaire du gaz et P la pression.

Lorsque le libre parcours moyen des molécules est très grand devant le diamètre des pores, on parle de régime raréfié, caractérisé par la diffusion de Knudsen. Cette diffusion est liée aux collisions des molécules gazeuses avec les parois du milieu poreux. Le flux massique d'un écoulement raréfié \mathbf{j}_K ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) existe dans un milieu poreux perméable lorsqu'un gradient de densité $\nabla\rho$ apparaît. En considérant un seul pore on a :

$$\mathbf{j}_K = -\mathcal{D}_K \nabla\rho \quad (2.15)$$

où le coefficient de diffusion de Knudsen est introduit sous la forme :

$$\mathcal{D}_K = \frac{1}{3} \langle c \rangle \cdot d_p \quad (2.16)$$

dans lequel la vitesse d'agitation moléculaire moyenne est donnée par :

$$\langle c \rangle = \sqrt{\frac{8\mathcal{R}T}{\pi M}} \quad (2.17)$$

Dans un milieu poreux plus complexe, la relation 2.15 est facilement étendue :

$$\underline{\mathbf{j}}_K = -\underline{\mathcal{D}}_K \nabla\rho \quad (2.18)$$

où le tenseur de diffusivité de Knudsen est donné par :

$$\underline{\mathcal{D}}_K = \varepsilon \underline{\eta}_K^{-1} \frac{1}{3} \langle c \rangle \langle d_p \rangle \quad (2.19)$$

Il apparaît une contribution de la porosité ε , pour des raisons évidentes d'accessibilité limitée au fluide, et du tenseur de tortuosité de Knudsen η_K , qui représente une contribution éventuellement anisotrope de la géométrie du milieu poreux.

A l'inverse, lorsque le libre parcours moyen des molécules est très petit devant le diamètre des pores, c'est à dire lorsque le nombre de Knudsen est relativement faible, on parle de régime continu, qui regroupe le transport visqueux et la diffusion ordinaire ou binaire.

Dans le transport visqueux, toutes les espèces gazeuses sont transportées à une même vitesse d'ensemble via un gradient de pression. En considérant un pore unique, le flux est lié à la viscosité du fluide à travers la relation de Poiseuille :

$$\mathbf{j}_v = -\nu^{-1} K \nabla P \quad (2.20)$$

où $K = d_p^2/32$ est la perméabilité et ν la viscosité cinématique qui est étroitement liée au coefficient d'auto-diffusion :

$$\nu = \mu \rho^{-1} \approx \mathcal{D} = \frac{1}{3} \langle c \rangle \langle \mathcal{L} \rangle. \quad (2.21)$$

En généralisant l'équation (2.20) pour un milieu poreux complexe, on obtient la loi de Darcy :

$$\vec{\mathbf{j}}_v = -\nu^{-1} \underline{\underline{K}} \nabla P \quad (2.22)$$

où le tenseur de perméabilité est :

$$\underline{\underline{K}} = \varepsilon \underline{\underline{\eta}}_v^{-1} \frac{\langle d_p \rangle^2}{32} \quad (2.23)$$

La perméabilité dépend de la porosité, du diamètre des pores et d'un deuxième terme de tortuosité, appelée tortuosité visqueuse η_v .

La diffusion ordinaire ou binaire, est quant à elle liée aux collisions entre molécules de différente nature dont les flux dépendent du gradient de concentration des espèces gazeuses. Les coefficients de diffusion binaire peuvent être exprimés comme :

$$\mathcal{D}_{ij} = \frac{1}{3} \langle c_{ij} \rangle \langle \mathcal{L}_{ij} \rangle \quad (2.24)$$

où les index ij désignent les quantités moyennes effectuées sur la paire d'espèces de gaz $\{i, j\}$.

Dans un milieu poreux réel, cette expression est étendue à :

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}_{ij} = \frac{\varepsilon}{3} \langle c_{ij} \rangle \langle \mathcal{L}_{ij} \rangle \underline{\underline{\eta}}_b^{-1} \quad (2.25)$$

où un troisième tenseur de tortuosité η_b est défini.

Il a été montré que les trois facteurs de tortuosité $\underline{\underline{\eta}}_b$, $\underline{\underline{\eta}}_K$ et $\underline{\underline{\eta}}_v$ sont différents les uns des autres [192–194].

Suivant les types de procédés employés pour obtenir des composites, le régime raréfié est souvent négligé. Or, dans le cadre du procédé de TG-CVI, la pression réduite confère un libre parcours moyen relativement élevé et le régime raréfié est donc non négligeable. On se retrouve généralement en régime mixte où tous les modes de transports ont lieu simultanément. Dans ce cas il faut considérer deux

cas de figure :

- L'écoulement d'un gaz mono-espèce, faisant intervenir le transport visqueux et la diffusion de Knudsen. Ces deux modes de transport agissent en parallèle et l'écoulement est régi par la loi de Darcy-Klinkenberg [195, 196] :

$$\vec{\mathbf{j}} = \vec{\mathbf{j}}_K + \vec{\mathbf{j}}_v = -\nu^{-1} \underbrace{\left(\frac{\nu M}{\mathcal{RT}} \underline{\mathcal{D}}_K + \underline{K} \right)}_{\underline{K}_{app}} \nabla P \quad (2.26)$$

Cette loi de transport peut être obtenue par homogénéisation des équations de Navier-Stokes auxquelles est ajoutée une condition de vitesse non nulle aux parois [197] ou bien par homogénéisation des équations de Boltzmann de la théorie cinétique des gaz [198].

- Le transport diffusif en régime mixte, qui fait intervenir la diffusion de Knudsen et la diffusion binaire à travers la loi de Bosanquet [199] :

$$\underline{\mathcal{D}}_{\text{eff}}^{-1} = \underline{\mathcal{D}}_{ij}^{-1} + \underline{\mathcal{D}}_K^{-1} \quad (2.27)$$

Délimitation des régimes

L'équation (2.26) conduit à une relation de Darcy généralisée où une perméabilité apparente \underline{K}_{app} apparaît et est une fonction du nombre de Knudsen relatif aux pores $Kn_p = \langle \mathcal{L} \rangle / \langle d_p \rangle$. On obtient une relation pour \underline{K}_{app} en combinant les équations (2.17), (2.19), (2.21) et (2.23) :

$$\underline{K}_{app} = \varepsilon \frac{\langle d_p \rangle^2}{32} \left[\eta_v^{-1} + \frac{256}{9\pi} \eta_K^{-1} Kn_p \right] \quad (2.28)$$

En supposant que les tortuosités sont d'une ampleur comparable, cela donne un Kn_p critique de $\approx 0,04$. En effet, pour le transport de masse quatre régimes sont classiquement distingués [200] :

- Pour les très faibles $Kn_p < 0,01$, le régime est continu,
- Pour $0,01 < Kn_p < 0,1$, le régime est appelé régime de "glissement (slip-flow)", aussi appelé effet Klinkenberg [196].
- Pour $0,1 < Kn_p < 10$, on parle de régime de transition,
- Pour Kn_p supérieur à 10, le régime est dit "raréfié".

D'autre part, en comparant les équations (2.19) et (2.25), on voit immédiatement que les apports entre l'écoulement en régime de Knudsen et la diffusion inter-espèce sont équilibrés pour un nombre de Knudsen Kn_p proche de 1. Il est donc de pratique courante de déclarer $[0.02; 50]$ comme régime de transition entre le régime continu et le régime raréfié [162, 163].

Les différents régimes et leurs limites sont illustrés sur la figure 2.6.

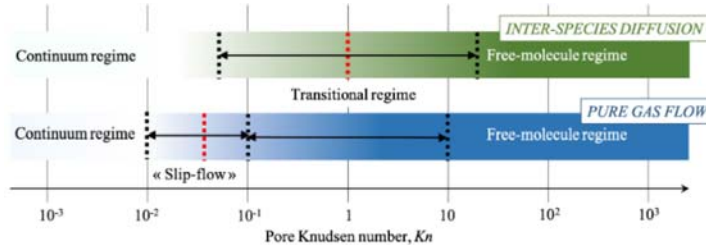


FIGURE 2.6 – Différents régimes selon le nombre de Knudsen, pour la diffusion inter-espèces et pour un écoulement de gaz pur [201].

Le "Dusty-Gas model" (DGM) [202] et le "Binary Friction Model" (BFM) [203] sont deux modèles permettant un traitement correct de la diffusion multicomposants dans des milieux poreux, dès que des coefficients effectifs sont fournis pour les trois modes de transfert. La différence entre ces deux modèles vient de la façon dont les flux de masses sont associés. Dans le DGM, le milieu poreux est traité comme l'un des constituants du fluide multicomposant, celui-ci étant formé de molécules géantes maintenues fixées dans l'espace. Les flux diffusifs (binaire et de Knudsen) s'additionnent et se combinent en parallèle avec le flux visqueux. Dans le BFM, c'est la friction entre les espèces (diffusion intermoléculaire) qui est mise en série avec la friction entre les espèces et le poreux (diffusion de Knudsen et transport visqueux). L'association des flux dans ces deux modèles est schématisée sur la figure 2.7.

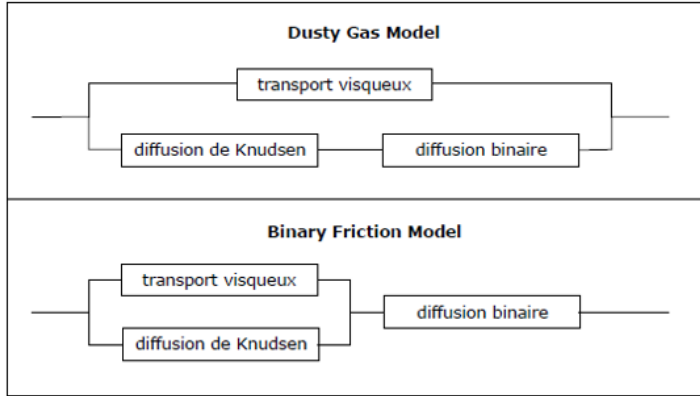


FIGURE 2.7 – Contribution des différents types de flux par rapport au flux total pour le "Dusty Gas Model" (DGM) et le "Binary Friction Model" (BFM).

2.4.2 Modèles et corrélations pour le transfert de gaz

Modèles utilisés pour la CVI

La modélisation de l'écoulement visqueux et de la diffusion de gaz s'est développée depuis de nombreuses années sur des structures simplifiées idéales ou sur des micrographies 2D ou 3D réalistes [63]; certains d'entre eux sont décrits dans cette section et résumés dans le tableau 2.2 avec leurs domaines d'applicabilité. Les diffusivités de Knudsen ont surtout été estimées pour divers milieux poreux à l'aide de simulations de marches aléatoires Monte Carlo (Monte Carlo Random Walk, MC-RW). En 1989, Burganos et Sotirchos ont calculé les diffusivités de Knudsen effectives sur des systèmes de pores parallèles et orientés aléatoirement selon des arrangements 1D, 2D et 3D pour des distributions de taille de pores unimodales et bimodales [165]. La même année Sotirchos et Tomadakis [204] firent le même type de calculs mais sur des faisceaux de fibres parallèles, se chevauchant aléatoirement, selon des arrangements 1D, 2D, 3D. En 1991, Tomadakis et Sotirchos ont présenté des coefficients de diffusion effectifs de Knudsen pour des arrangements 1D, 2D et 3D de fibres avec recouvrement aléatoire [158] ou pour des fibres en arrangement 1D avec recouvrement partiel ou sans recouvrement [159]. Afin de faciliter l'utilisation de leurs résultats de diffusion, ils ont développé, dans leur travail pour les fibres avec recouvrement [158], une corrélation unique qui pourrait être utilisée pour relier les différents facteurs de tortuosité à la porosité du milieu :

$$\eta_j = \eta_{j,min} \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon - \varepsilon_p} \right)^{\alpha_j} \quad j = //, \perp \quad (2.29)$$

Ce modèle considère la présence d'un seuil de percolation (ou porosité de percolation) ε_p , et $\left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon-\varepsilon_p}\right)$ fait référence à une porosité normalisée que l'on utilisera plus tard sur nos matériaux. α_j est un coefficient qui dépend de la structure fibreuse des préformes et de la direction de la diffusion au sein du matériau.

Pour des fibres 1D qui ne se chevauchent pas, cette expression devient :

$$\eta_j = \eta_j^{\text{lim}} \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_p}{\varepsilon - \varepsilon_p} \right)^{\alpha_j} \quad j = \perp \quad (2.30)$$

ε_0 est la porosité initiale et η_j^{lim} est la tortuosité la plus basse, obtenue à la porosité initiale. Pour des porosités supérieures à 0,18, ils trouvèrent $\eta_k = 1,747 \exp [1,4(1 - \varepsilon)]$. En fait, les équations (2.29) et (2.30) sont des extensions de la loi d'Archie [205]. La diffusivité de Knudsen a souvent été comparée à la diffusivité effective basée sur le rayon de pores moyen $\langle r_p \rangle = \frac{2\varepsilon}{S}$ en utilisant l'équation (2.19) [158, 165].

Melkote et Jensen ont utilisé des simulations Monte Carlo sur des cylindres entièrement pénétrables en arrangement 3D pour calculer les tortuosités dans les différents régimes pour des porosités allant de 0,3 à 0,6 [160]. La tortuosité binaire est approximativement égale à l'inverse de la porosité (sauf pour les porosités les plus basses), tandis que les tortuosités de transition s'écartent de cette tendance avec une simple dépendance sur le nombre de Knudsen. Ils ont finalement comparé les tortuosités de Knudsen avec l'équation (2.19). Tomadakis et Sotirchos firent les mêmes calculs sur des structures aléatoires 1D, 2D et 3D de fibres ou de capillaires cylindriques [162] [163]. Les tortuosités de transition simulées ont été comparées à la relation de Bosanquet :

$$\underline{\eta} = \frac{\underline{\eta}_b + \underline{\eta}_K Kn_p}{1 + Kn_p} \quad (2.31)$$

Cette équation a été validée sauf pour les flux parallèles aux structures 1D. La tortuosité binaire peut également être calculée en utilisant l'équation (2.30) [163]. Transvalidou simplifia l'équation (2.31) pour des arrangements carrés ordonnés :

$$\underline{\eta} = \frac{\underline{\eta}_b}{1 + Kn_p} \quad (2.32)$$

Les estimations de la perméabilité ont été évaluées pour un réseau de pores équivalent [206] où la porosité est représentée par des nœuds, représentant de grands pores sphériques aux points de croisement des fils, reliés par des liaisons (canaux plus petits qui relient des nœuds). Dans ce cas, le coefficient de perméabilité dépend de plusieurs paramètres spécifiques définissant le réseau, qui sont difficiles à évaluer expérimentalement.

Plus récemment une méthode dérivée du principe de conduction électrique [207] a été testée et validée pour prédire la perméabilité à partir de la connaissance de

la diffusivité effective binaire pour une multitude de milieux fibreux [133, 208]. En utilisant ce principe pour un arrangement 1D, 2D et 3D de fibres avec recouvrement aléatoire et un arrangement 1D de fibres non superposées, Tomadakis et Robertson ont trouvé les relations suivantes pour le coefficient de perméabilité, et la tortuosité visqueuse :

$$K_j = \begin{cases} \frac{\langle d_f \rangle^2 \varepsilon}{32 \ln^2 \varepsilon} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_p)^{\alpha_{b,j} + 2}}{(1 - \varepsilon_p)^{\alpha_{b,j}} ((\alpha_{b,j} + 1) \varepsilon - \varepsilon_p)^2} & \text{fibres avec recouvrement aléatoire} \\ \frac{\langle d_f \rangle^2 \varepsilon^3}{32(1 - \varepsilon)^2} \frac{e^{\alpha_{b,j}(\varepsilon - 1)}}{(1 + \alpha_{b,j} \varepsilon)^2} & \text{fibres 1D sans recouvrement} \end{cases} \quad j = //, \perp \quad (2.33)$$

Cette relation se traduit en terme de tortuosité par :

$$\eta_{v,j} = \begin{cases} \eta_{b,j} \left(1 + \frac{\alpha_{b,j} \varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon}\right)^2 & \text{fibres avec recouvrement aléatoire} \\ \eta_{b,j} (1 + \alpha_{b,j} \varepsilon)^2 & \text{fibres 1D sans recouvrement} \end{cases} \quad j = //, \perp \quad (2.34)$$

Enfin, Skamser a estimé les coefficients de perméabilité pour les faisceaux de fibres 1D à partir d'un modèle idéal ou d'images générées en 2D [209]. Pour une porosité variant de 0,7 à 0,42, un ajustement polynomial sur une série de points calculés donne :

$$\frac{K_{//}}{\langle d_f \rangle^2} = 2,24\varepsilon^2 + 0,0387\varepsilon \quad (2.35)$$

$$\frac{K_{\perp}}{\langle d_f \rangle^2} = 0,9110\varepsilon^2 - 0,379\varepsilon \quad (2.36)$$

Il convient de noter que dans les équations (2.33), (2.35) et (2.36) la perméabilité est adimensionnée en la divisant par le diamètre moyen des fibres (initial) au lieu du diamètre moyen des pores comme c'est le cas pour les diffusivités. Les résultats pour la perméabilité perpendiculaire à la direction des fibres donnent un seuil de percolation très grand et non réaliste (supérieur à 40%). En effet, les calculs ont été faits sur des images 2D, alors que dans la réalité 3D du matériau il y a des petites ondulations des fibres qui amènent à ménager des petits passages entre fibres, abaissant donc fortement le seuil de percolation.

TABLEAU 2.2 – Différents modèles pour la CVI.

Ref.	Type de milieu	Paramètres étudiés	Méthodes numériques	Équations	Domaine de porosité
Burganos & Sotirchos 1989 [165]	Chevauchement aléatoire des pores cylindriques 1D, 2D, 3D	Diffusion de Knudsen	MC/RW	$\underline{D}_K = \frac{1}{3} \varepsilon \underline{D}_K \langle \langle r_p \rangle \rangle$	[0, 3; 1]
Sotirchos & Tomadakis 1989 [204]	Capillaires 1D, 2D, 3D se chevauchant aléatoirement	Diffusion de Knudsen	MC/RW	-	[0, 3; 1]
Tomadakis & Sotirchos 1991a [158]	Fibres 1D, 2D, 3D de chevauchant aléatoirement	Diffusion de Knudsen	MC/RW	Eq. (2.29)	[0; 1]
Tomadakis & Sotirchos 1991b [159]	Structures 1D non ou partiellement chevauchées	Diffusion de Knudsen	MC/RW	Eq. (2.30)	[0; 1]
Melkote & Jensen 1992 [160]	Cylindres 3D entièrement pénétrables	Diffusion de Knudsen et continue	MC/RW	$\eta - \frac{1}{\phi_s} = a + b \ln Kn_p + c(\ln Kn_p)^2$	[0, 3; 0, 6]
Tomadakis & Sotirchos 1993a [162]	Capillaires cylindriques aléatoires 1D, 2D, 3D	Diffusion de Knudsen et continue	MC/RW	Eq. (2.31)	[0; 1]
Tomadakis & Sotirchos 1993b [163]	Structures de fibres aléatoires 1D, 2D, 3D	Diffusion continue et de transition	MC/RW	Eq. (2.31) et Eq. (2.30) pour η_b	[0; 1]
Transalidou & Sotirchos 1996 [210]	Arrangement de fils 1D carré	Diffusion de Knudsen et continue	MC/RW	Eq. (2.31)	[0; 1]
Skamsner 1994 [209]	Faisceaux de fibres 1D qui se chevauchent partiellement + micrographes 2D	Écoulement visqueux	Résolution des équations de Stokes "marker-and-cell" (FD)	Eqs. (2.35) et (2.36)	[0, 42; 0, 7]
Starr 1995 [206]	Empilement de tissus tissés	Écoulement visqueux	Réseau de pore sphériques	-	[0; 0, 3]
Tomadakis & Robertson 2005 [133]	Fibres cylindriques 1D, 2D, 3D se chevauchant aléatoirement et 1D ne se chevauchant pas	Écoulement visqueux	MC/RW + principe de conduction électrique	Eq. (2.34) et (2.33)	[0, 2; 1]
Vignoles & Coindreau 2007 [208]	Images 3D de micro-tomographie à rayons X de milieux fibreux réels	Écoulement visqueux, diffusion de Knudsen et continue	Volumes finis et MC/RW	Eq. (2.30) et $\underline{\eta}_v = \frac{\eta_b}{M} \left(1 + \frac{\alpha \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_p} \right)^2$	[0; 1]

Les modèles développés pour la CVI traitent très rarement de la perméabilité des milieux poreux et considèrent plus souvent les coefficients des divers modes de diffusion, ou des tortuosités associées. Contrairement à la CVI, les modèles de perméabilité développés pour les filtres sont très nombreux, comme le démontre le paragraphe suivant.

Modèles développés pour les filtres

Contrairement aux relations susmentionnées, il est habituel dans la littérature des filtres d'utiliser le rayon moyen des fibres $\langle r_f \rangle$ plutôt que le diamètre des pores. Il existe de nombreuses études, en commençant par Langmuir en 1942 [129] qui dérivait l'expression de la force de traînée à travers un cylindre dans une cellule unitaire circulaire, lorsque les fibres sont toutes parallèles à la direction de l'écoulement. Il a ensuite étendu sa relation aux milieux non idéaux en introduisant un facteur géométrique B pour des porosités importantes inférieures à 0,9 [211] :

$$K_{1D,\parallel} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16B\phi_s} \left(-\frac{3}{2} - \ln \phi_s + 2\phi_s - \frac{\phi_s^2}{2} \right) \quad (2.37)$$

où ϕ_s est la fraction volumique de solide. Cette expression a été popularisée par Happel pour des porosités supérieures à 0,5 [130] et a été largement utilisée plus tard. Plus récemment, Drummond et Tahir [132] ont étudié le champ d'écoulement d'un arrangement carré, triangulaire, hexagonal et rectangulaire de cylindres pour des porosités supérieures à 0,65 :

$$K_{1D,\parallel} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\ln \phi_s + \kappa + 2\phi_s - \frac{\phi_s^2}{2} \right) \quad (2.38)$$

où κ dépend de la géométrie de l'arrangement.

Plus récemment, Tamayol [212] a étudié analytiquement un écoulement parallèle aux structures de fibres ordonnées en considérant un arrangement carré et hexagonal de cylindres pour des porosités supérieures à 0,5.

$$K_{1D,\parallel} = \begin{cases} \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-1,479 - \ln \phi_s + 2\phi_s + \frac{\phi_s^2}{2} - 0,0186\phi_s^4 \right) & \text{arrangement carré} \\ \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-1,352 - \ln \phi_s + 2\phi_s + \frac{\phi_s^2}{2} - 0,246\phi_s^6 \right) & \text{arrangement hexagonal} \end{cases} \quad (2.39)$$

Happel [130] a également trouvé une équation pour un écoulement perpendiculaire à des arrangements de cylindres dans la même gamme de porosité :

$$K_{1D,\perp} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\frac{1}{2} \ln \phi_s + \frac{\phi_s^2 - 1}{\phi_s^2 + 1} \right) \quad (2.40)$$

La même année, Kuwabara [213] utilisa le même modèle que Happel mais avec une condition aux limites libre de vorticité et pour des porosités très élevées (supérieures à 0,9) :

$$K_{1D,\perp} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\frac{1}{2} \ln \phi_s - \frac{3}{4} + \phi_s + \frac{\phi_s^2}{4} \right) \quad (2.41)$$

Le facteur entre parenthèses est appelé le facteur de Kuwabara Ku .

De nombreux auteurs proposèrent d'autres expressions, comme Davies [214] qui a présenté une corrélation empirique qui correspond à des données expérimentales ($\varepsilon > 0,7$) :

$$K_{1D,\perp} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s^{3/2}} (1 + 56\phi_s^3)^{-1} \quad (2.42)$$

Ensuite, de la même façon Tamayol a lui aussi étudié un écoulement perpendiculaire à des structures 1D, 2D et 3D [134] et trouva que l'arrangement des fibres joue un rôle important pour une porosité $\varepsilon < 0,7$:

$$K_{1D,\perp} = \begin{cases} \frac{0,16\langle d_f \rangle^2 \left[\frac{\pi}{4\phi_s} - 3\sqrt{\frac{\pi}{4\phi_s}} + 3 - \sqrt{\frac{4\phi_s}{\pi}} \right]}{\sqrt{1-\phi_s}} & \text{arrangement carré} \\ \frac{0,16\langle d_f \rangle^2 \left[\frac{\pi}{3\sqrt{3}\phi_s} - 3\sqrt{\frac{\pi}{3\sqrt{3}\phi_s}} + 3 - \sqrt{\frac{3\sqrt{3}\phi_s}{\pi}} \right]}{\sqrt{1-\phi_s}} & \text{arrangement hexagonal} \end{cases} \quad (2.43)$$

$$K_{2D,\perp} = 0,008 \langle d_f \rangle^2 \sqrt{1-\phi_s} \left[\left(\frac{\pi}{4\phi_s} \right)^2 - \frac{2\pi}{4\phi_s} + 1 \right] \quad (2.44)$$

$$K_{3D} = 0,08 \sqrt{1-\phi_s} \frac{(S - \langle d_f \rangle)^4}{S^2 \varepsilon^{0,3}} \quad (2.45)$$

Le problème avec les filtres est que la plupart de ces modèles présentent une plage de validité limitée; ils ne sont généralement adéquats que pour de faibles valeurs de fraction volumique de solide. Parallèlement, l'une des problématiques de l'infiltration par CVI est qu'une large gamme de porosité (ou de fraction solide) doit être couverte. On part d'une préforme fibreuse (similaire à un filtre fibreux) à un matériau peu poreux dans lequel la fraction solide ne peut plus être décrite comme un arrangement de fibres. Pour trouver des liens entre les modèles de CVI et les modèles pour les filtres il faudrait, d'une certaine façon, passer de quantités liées aux solides à des quantités liées aux pores.

Autres modèles de perméabilité en milieux fibreux

Il est impossible ici de dresser une liste exhaustive de tous les modèles proposés par des dizaines de contributeurs au cours des 80 dernières années; cependant,

nous en avons sélectionné quelques-uns à des fins de comparaison avec les résultats présentés plus loin dans ce document.

Concernant les milieux avec des arrangements 1D de fibres, Van der Westhuizen [215] utilisa les équations Navier Stokes moyennées pour estimer la perméabilité parallèle et transverse de nappes de fibres aléatoires unidirectionnelles sur une large gamme de porosité ($\varepsilon > 0, 2$) :

$$K_{1D,\parallel} = \frac{\langle d_f \rangle^2 \pi}{16\phi_s} (1 - \phi_s) (\phi_s^{-1/2} + \phi_s^{1/2} - 2) \quad (2.46)$$

$$K_{1D,\perp} = \frac{\langle d_f \rangle^2 (3,142 + 2,157\phi_s) (1 - \phi_s)^2}{16\phi_s \cdot 12} \quad (2.47)$$

Sangani et Acrivos [131] ont utilisé une technique des moindres carrés pour résoudre le problème d'écoulement perpendiculaire à des arrangements carrés et hexagonaux. À haute fraction de solide leurs résultats sont asymptotiques à la théorie de lubrification, et à faible fraction de solide leurs résultats sont asymptotiques à une solution analytique qu'ils ont développée (Eq. (2.48)) :

$$K_{1D,\perp} = \begin{cases} \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\frac{\ln \phi_s}{2} - 0,738 + \phi_s - 0,887\phi_s^2 + 2,038\phi_s^3 + O(\phi_s^4) \right) & \text{arrangement carré} \\ \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\frac{\ln \phi_s}{2} - 0,745 + \phi_s - \frac{\phi_s^2}{4} + O(\phi_s^4) \right) & \text{arrangement hexagonal} \end{cases} \quad (2.48)$$

En considérant des nappes de fibres 2D, de nombreux modèles peuvent être extraits des données de la littérature. Van Doormaal et Pharoah [216] ont calculé la perméabilité hors plan et dans le plan en utilisant la méthode de "Lattice Boltzmann" (LB) pour différents arrangements de fibres, dans lesquels l'angle entre les fibres de couches voisines prend une valeur comprise entre 0 et 90°. Ils ont trouvé la relation suivante pour un domaine de porosité réduit ($0,6 \leq \varepsilon \leq 0,8$) :

$$K_{2D,\perp} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} 1,12(1 - \phi_s)^{4,3} \quad (2.49)$$

$$K_{2D,\parallel} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} 1,04(1 - \phi_s)^{3,6} \quad (2.50)$$

Clague [217] a étudié la perméabilité par des simulations numériques (Lattice Boltzmann) sur des arrangements carrés 2D de cylindres et trouvèrent une bonne corrélation entre leurs résultats et ceux de de Sangani et Acrivos [131].

Dans la direction transverse aux nappes de fibres, Shou [218] réalise une étude théorique sur la perméabilité des milieux fibreux 1D, 2D et 3D à haute porosité ($0,7 < \varepsilon < 1$).

Soltani [219] a reconstruit des images 3D de structures de fibres 2D aiguilletées afin de calculer les perméabilités dans le plan et hors plan, par simulations numériques de l'écoulement, et de comparer les résultats avec les données expérimentales pour le domaine de porosité $0,7 < \varepsilon < 1$.

Comparaison des modèles de perméabilité avec des valeurs expérimentales de la littérature

En plus de tous ces modèles, les perméabilités sont généralement mesurées en faisant passer un gaz ou un liquide à travers un échantillon poreux. La perméabilité est obtenue en contrôlant le débit des fluides traversant l'échantillon, puis en mesurant la chute de pression au niveau de celui-ci en régime permanent. Labrecque [220] a par exemple étudié la perméabilité à l'eau de lits de fibres sous plusieurs états de compression. La plupart des auteurs utilisent plutôt la perméométrie aux gaz [134, 221, 222]. Panerai et al. [223] ont fait les mêmes mesures de perméabilité mais en tenant compte du régime raréfié et de la correction de Klinkenberg. Un appareil permettant de mesurer des propriétés de transport de gaz de milieux poreux avait été conçu au LCTS pour réaliser le même type de mesures [15]. Les premières mesures effectuées ont concerné la diffusivité de Knudsen et la perméabilité. Il existe également des mesures transitoires basées sur l'envoi de pulses de pression [224, 225], cependant cette méthode s'avère d'avantage adaptée aux milieux très peu poreux.

De nombreuses valeurs de perméabilités expérimentales ont été extraites de la littérature sur des matériaux 2D afin de comparer les travaux numériques avec les travaux expérimentaux. Parmi les données recueillies, il y a celles de Kostornov [226] qui travailla sur des écoulements d'eau et d'alcool à travers des fibres métalliques d'arrangement 2D. Gauvin [227] étudia cinq nappes de fibres disposées aléatoirement, Shih [228] et Young [229] travaillèrent également sur des nappes de fibres. Les graphiques fig. 2.9 et 2.8 présentent des valeurs de perméabilités adimensionnées par le rayon des fibres de plusieurs modèles ou matériaux 2D décrits précédemment. Le premier graphique présente des résultats pour des fibres placées dans le plan de l'écoulement et le deuxième graphique pour des fibres placées perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Les valeurs sont très proches les unes des autres surtout lorsque l'écoulement est perpendiculaire au plan des nappes de fibres. Dans ce cas toutes les fibres sont perpendiculaires au flux, l'angle d'orientation des fibres dans les nappes n'a pas de réel impact contrairement au cas où le flux est parallèle aux nappes. Dans ce dernier cas il semble donc plus logique que les valeurs soient plus dispersées et il est plus difficile de trouver une tendance commune.

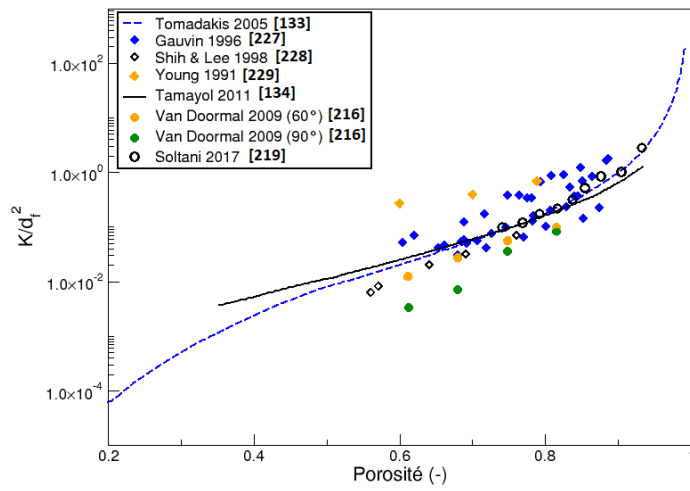


FIGURE 2.8 – Perméabilité adimensionnée avec écoulement parallèle au plan des nappes de fibres.

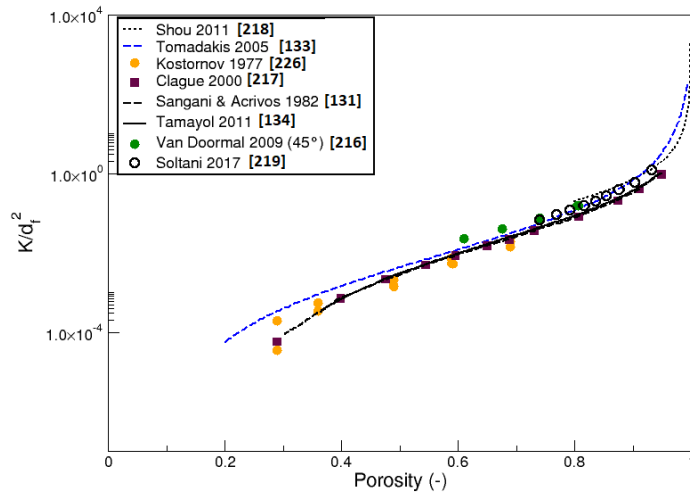


FIGURE 2.9 – Perméabilité adimensionnée avec écoulement perpendiculaire au plan des nappes de fibres.

Transfert de gaz en régime de glissement et raréfié

L'effet de la raréfaction des gaz a été considéré en premier dans des filtres à air, en commençant par les études effectuées par Pich [230] et Glushkov [231] en régime raréfié à des porosité très élevées supérieures à 0,9. En introduisant un nombre de Knudsen relatif au diamètre des fibres $Kn_f = \frac{\langle \mathcal{L} \rangle}{\langle d_f \rangle}$, leurs corrélations peuvent être décrites comme suit :

$$K_{\text{eff}\perp} \approx \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \frac{64}{3\pi C} Kn_f \quad (2.51)$$

où C est une constante (égale à 2,67 pour Glushkov et 2,91 pour Pich). Ici, nous reconnaissons que la perméabilité effective augmente comme une fonction affine du nombre de Knudsen, comme dans l'équation (2.28).

En étudiant le régime de glissement (pour $0,001 \leq Kn_f \leq 0,1$), Pich [230] obtient l'expression suivante :

$$K_{\text{eff}\perp} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \frac{Ku + 1,996Kn_f \left(-\frac{1}{2} - \ln \phi_s + \frac{\phi_s^2}{2} \right)}{1 + 3,992Kn_f} \quad (2.52)$$

Yeh et Liu [232] présentent une relation assez similaire de celle de Pich dans le comportement pour des porosités supérieures à 0,6 :

$$K_{\text{eff}\perp} \approx \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\frac{1}{2} \ln \phi_s - \frac{\phi_s^2}{4} + \frac{\left(-\frac{3}{4} + \phi_s + Kn_f \frac{(2\phi_s - 1)^2}{2} \right)}{(1 + 2Kn_f)} \right) \quad (2.53)$$

Ces deux dernières relations donnent une valeur asymptotique finie de la perméabilité dans le régime raréfié ($Kn_f \rightarrow \infty$), au lieu d'une dépendance linéaire au nombre de Knudsen, qui ne devrait pas être correcte.

Pich propose également l'approximation suivante pour les fibres diluées :

$$K_{\text{eff}\perp} \approx \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \left(-\frac{3}{4} - \frac{1}{2} \ln \phi_s + 1,996Kn_f \right) \quad (2.54)$$

Ce modèle semble plus adéquat pour couvrir toute la gamme des nombres de Knudsen.

De façon assez similaire, Kirsch [233] propose la loi suivante sur une base semi-empirique pour des porosités supérieures à 0,85 :

$$K_{\text{eff}\perp} = K_0 + \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} 1,43 (1 - \phi_s) \eta_v'^{1/2} Kn_f \quad (2.55)$$

Le "facteur d'inhomogénéité" $\eta'_v = K_{\text{ref}}/K_0$ est le rapport entre la perméabilité de référence à $Kn = 0$ dans le cas d'un arrangement idéal de fibres parallèles espacées de manière égale [233] et la valeur réellement mesurée K_0 (pour des fibres parallèles $\eta'_v = 1$). Il utilise pour K_{ref} :

$$K_{\text{ref}_L} = \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} (-0,5 \ln \phi_s - 0,52 + 0,64\phi_s)^{-1} \quad (2.56)$$

La relation (2.55) a été récemment vérifiée sur des filtres nano-fibres avec des valeurs plus élevées du "coefficient d'inhomogénéité" [234]. Cette relation est jusqu'à présent la seule tentative pour tenter de corréliser le facteur d'entrave géométrique sans dimension (ici "facteur d'inhomogénéité") liant le flux visqueux à celui régime raréfié.

Les différents modèles de la littérature sur les filtres conduisent à une formulation générale reliant la perméabilité en fonction du nombre de Knudsen relatif aux fibres Kn_f :

$$K_{\text{app}} \approx K + \frac{\langle d_f \rangle^2}{16\phi_s} \tau \cdot Kn_f \quad (2.57)$$

où τ est un facteur différent d'un auteur à l'autre.

TABLEAU 2.3 – Diverses expressions du coefficient τ dans les filtres pour des écoulements perpendiculaires à des lits de fibres circulaires à partir des données de la littérature.

Ref.	Régime	τ
Pich [230]	$Kn \rightarrow \infty$	2,336
Glushkov [231]	$Kn \rightarrow \infty$	2,544
Pich [230]	$Kn \leq 0,01$	$1,996(1 - 2\phi_s)$
Yeh et Liu [232]	$Kn \leq 0,01$	$2\left(1 - 2\phi_s + \frac{\phi_s^2}{2}\right)$
Kirsch [233]	-	$1,424\varepsilon\eta'_v{}^{1/2}$

La figure 2.10 représente les divers coefficients τ des différents modèles relatifs aux filtres. La plupart des modèles sont valides pour des matériaux présentant une grande porosité. Une question se pose donc de savoir si ces modèles seront bien adaptés à des matériaux ayant une plus large gamme de porosité.

En combinant l'équation (2.57) avec les équations (2.28), il est possible d'obtenir une expression reliant le coefficient τ avec la tortuosité de Knudsen :

$$\tau = 3,616\varepsilon^2\eta_K^{-1} \quad (2.58)$$

Cette relation permet de calculer le coefficient τ d'autres modèles présentant l'évolution de la tortuosité de Knudsen en fonction de la porosité. Ce coefficient a donc été calculé à partir des tortuosités de Knudsen obtenues par Vignoles [208] sur des micro-tomographies de composites C/C. Les tortuosités de Tomadakis [235] sur des milieux idéaux 1D, 2D et 3D ont également été récupérées à titre comparatif. Pour ces deux références la tortuosité de Knudsen a été calculée à partir de l'équation 2.29, faisant intervenir les coefficients présentés dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 – Divers coefficients intervenant dans le calcul de la tortuosité de Knudsen dans les modèles de Tomadakis [235] et Vignoles [208].

Milieux étudiés	Direction écoulement	ε_p	η_{lim}	α
Composites C/C (Vignoles [208])	Parallèle	0,04	0,817	0,126
Composites C/C (Vignoles [208])	Transverse	0,04	1,411	1,047
1D (Tomadakis [235])	Transverse	0,33	1,747	1,099
2D (Tomadakis [235])	Parallèle	0,11	1,149	0,954
2D (Tomadakis [235])	Transverse	0,11	1,780	1,005
3D (Tomadakis [235])	-	0,037	1,444	0,921

Les nouvelles valeurs de τ calculées pour des milieux 3D ou des milieux 1D et 2D avec des fibres perpendiculaires à l'écoulement ont été comparées aux valeurs des filtres précédentes sur la figure 2.10. De plus, un nouveau graphique présentant des résultats pour des fibres parallèles au plan de l'écoulement a pu être tracé figure 2.11.

Les nouveaux résultats, permettent d'obtenir des données sur une plus large gamme de porosité pour des fibres perpendiculaires à l'écoulement ainsi que de toutes nouvelles valeurs pour des fibres parallèle au flux. Les milieux étudiés et la méthode de détermination du coefficient τ sont différents. Malgré cela, les données dans le sens transverse coïncident bien avec celles des filtres. Pour des fibres placées dans le plan de l'écoulement, les données de Tomadakis et de Vignoles sont assez différentes. Cela montre que l'influence de l'architecture fibreuse des milieux poreux sur les propriétés de transport est beaucoup plus important dans le cas où les fibres sont dans le plan de l'écoulement que dans le sens transverse.

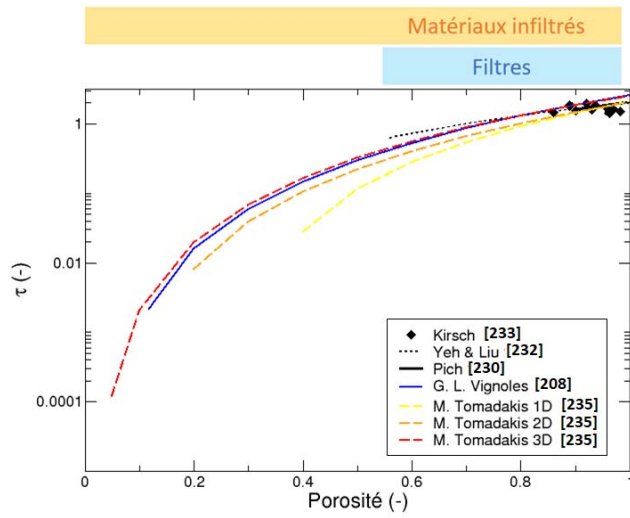


FIGURE 2.10 – Coefficients τ de la littérature pour des matériaux 3D ou 2D et 1D avec des fibres perpendiculaires à l'écoulement.

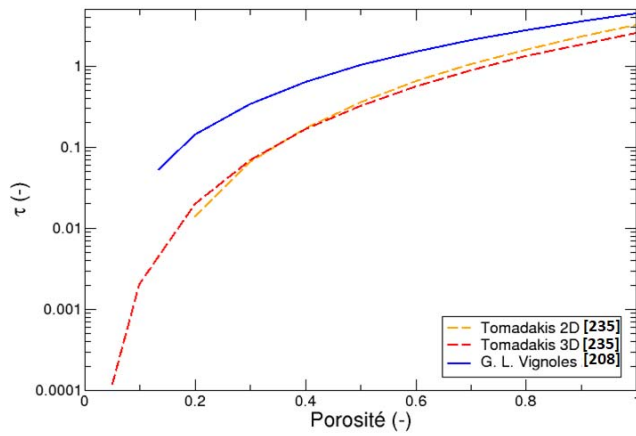


FIGURE 2.11 – Coefficients τ de la littérature pour des matériaux 3D ou 2D avec des fibres dans le plan de l'écoulement.

Relations entres indicateurs liés aux solides et liés aux pores

Une des difficultés avec l'écoulement visqueux à travers les milieux poreux est que l'échelle de longueur physiquement significative est un diamètre de pore, alors que ce qui est souvent disponible expérimentalement dans les milieux fibreux est le diamètre de fibre. Une question cruciale est donc d'obtenir une relation valide entre ces deux quantités. Afin d'obtenir une corrélation générale, utile pour de nombreux types de milieux poreux, Kozeny et Carman [236] ont développé une expression où la quantité principalement impliquée est la surface interne S_v :

$$K = \frac{\varepsilon^3}{k_{KC} S_v^2} \quad (2.59)$$

où la constante k_{KC} dépend de la famille de milieu poreux étudié et de l'orientation des fibres. La surface interne est liée à la surface volumique des fibres S_s dans un filtre poreux multipliée par la fraction solide : $S_v = \phi_s S_s$. Il est utile de rappeler que la surface interne peut être reliée soit au diamètre des fibres soit au diamètre hydraulique des pores [237] :

$$S_v = \frac{4\phi_s}{\langle d_f \rangle} = \frac{4\varepsilon}{\langle d_p \rangle} \quad (2.60)$$

En conséquence, deux expressions peuvent être dérivées de la relation de Kozeny-Carman, l'une avec des quantités liées aux solides :

$$K = \frac{(1 - \phi_s)^3 \langle d_f \rangle^2}{\phi_s^2 16k_{KC}} \quad (2.61)$$

et une autre avec des quantités liées aux pores :

$$K = \varepsilon \frac{\langle d_p \rangle^2}{16k_{KC}} \quad (2.62)$$

dans laquelle on reconnaît que la tortuosité est la moitié de la constante de Kozeny.

Dans cette approche, la détermination de la constante de Kozeny est la question la plus controversée car elle est principalement influencée par les caractéristiques géométriques des milieux poreux, qui sont difficiles à définir. Un certain nombre d'études ont été menées sur l'évolution entre la constante de Kozeny et la porosité, le diamètre de fibre ou la tortuosité [238–243].

2.4.3 Conclusions sur le transport de gaz en milieu poreux

Nous avons expliqué que le procédé CVI faisait intervenir des transports de gaz multi-composants en régime mixte, et que tous les modes de transport en milieux

poreux devaient donc être étudiés. Il existe de nombreux modèles dans la littérature qui traitent du transport de gaz dans les milieux fibreux. Cependant, dans les modèles utilisés pour la CVI on s'intéresse surtout à la diffusion des gaz et peu au transport visqueux, sauf pour quelques rares cas de F-CVI. Les études s'intéressant à la perméabilité se portent surtout sur des milieux idéaux, non représentatifs de milieux réels, ou sur des filtres. Or, dans les filtres les résultats ne tiennent compte que de porosités très élevées alors que pour étudier la densification des composites il faut couvrir une large gamme de porosité. De plus, la plupart du temps le transport de gaz est lié au diamètre des fibres alors que c'est le diamètre des pores qui entraîne les phénomènes physiques. On ne possède pas de base expérimentale pour lier les propriétés liées aux fibres avec celles liées aux pores. Pour pouvoir alimenter une modélisation du procédé à partir de modèles pertinents, en tenant compte de l'impact de l'architecture fibreuse, il faudra analyser l'évolution trois modes de transport de gaz en couvrant une large gamme de porosité.

2.5 Propriétés thermiques et transfert de chaleur dans les composites C/C

2.5.1 Transfert de chaleur en milieu poreux : théorie

Équation de la chaleur dans les composites C/C

L'équation de conservation de la chaleur s'exprime de façon généralisée sous la forme suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \nabla \cdot hV = 0 \quad (2.63)$$

Avec h (J.m^{-3}), l'enthalpie volumique :

$$h = \frac{J_Q}{V} = \Delta h_f^0 + \int_{T_0}^T \rho c_P dT \quad (2.64)$$

Si ρ et c_P sont constants, l'équation de la chaleur (2.63) devient donc :

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot J_Q = 0 \quad (2.65)$$

La capacité thermique c est une grandeur qui reflète la capacité d'un matériau à accumuler de l'énergie sous forme thermique quand sa température augmente. Une grande capacité thermique signifie qu'une grande quantité d'énergie peut être stockée, moyennant une augmentation relativement faible de la température. La capacité thermique spécifique c_P ($\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$) est souvent utilisée pour décrire les matériaux. Elle correspond à la capacité thermique normalisée par la masse de l'échantillon m , mesurée à pression constante.

Le transfert de chaleur en milieu poreux se fait de différentes façons [244] :

- conduction dans le solide,
- conduction et convection dans le gaz,
- rayonnement entre les parois internes des pores.

Il a été établi que la conduction est, en général, le mode de transfert de chaleur principal se produisant dans les matériaux solides [244]. La conduction thermique correspond au transfert de l'énergie vibratoire d'une particule aux particules adjacentes, principalement par collisions. La nature du matériau, sa microstructure, ses défauts et la température vont donc avoir un impact sur la conduction thermique. Les matériaux les plus thermoconducteurs sont les matériaux hautement cristallins pour lesquels la conduction opère par transfert de phonons à travers la structure.

Le flux diffusif de chaleur \vec{J}_Q , dans les milieux poreux, peut donc être relié à la conduction thermique (qui est le mode de transfert prépondérant) en utilisant la loi de Fourier, quantifiée par le paramètre de conductivité thermique λ :

$$\vec{J}_Q = -\lambda \cdot \vec{\nabla} T \quad (2.66)$$

Ce qui donne l'équation de la chaleur finale suivante :

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda \nabla T) = 0 \quad (2.67)$$

En régime stationnaire, la conductivité thermique λ est la seule propriété propre aux matériaux qui va influencer le transfert de chaleur. L'évolution de cette propriété sur les composites C/C devra donc être évaluée. Nous allons voir par la suite que l'estimation de la conductivité thermique se fait généralement à partir des valeurs de diffusivité ou de capacité thermique.

Les différentes variables intervenant dans le transfert de chaleur

L'équation de la chaleur de la section précédente considère que les propriétés sont constantes. Or, l'étude des propriétés thermiques des composites C/C est beaucoup plus complexe. En effet, les fibres PANex possèdent des propriétés différentes de celles de la matrice de pyrocarbone [245], et les propriétés thermiques de chacun des constituants sont anisotropes [245]. Le matériau final étant lui aussi anisotrope, la conductivité thermique devrait être exprimée sous forme de tenseur. De plus, les valeurs de c_P et de λ dépendent fortement de la température; la dépendance de ρ avec la température est quant à elle négligeable [246]. Pour finir, la conductivité thermique et la densité dépendent aussi fortement de la microstructure des matériaux qui évolue fortement au cours du procédé de densification (et

dépendent donc de la porosité). L'équation de la chaleur dans les composites C/C devrait donc plutôt s'écrire sous la forme suivante :

$$(\rho c_P)(\varepsilon, T) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\underline{\lambda}(\varepsilon, T) \nabla T) = 0 \quad (2.68)$$

c_P et λ sont donc des propriétés cruciales qui permettent de comprendre l'évolution du transfert de chaleur au cours du procédé d'élaboration des composites C/C. De plus, pour l'application recherchée, il est important d'avoir des matériaux composites bon conducteurs qui dissipent bien l'énergie. Ces propriétés sont donc d'autant plus importantes à contrôler.

La conductivité thermique est reliée à la capacité thermique spécifique et à la diffusivité à travers la relation suivante :

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_P} \quad (2.69)$$

La diffusivité thermique a ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est une grandeur physique qui caractérise la capacité d'un matériau à transférer la chaleur (énergie thermique) à travers ce matériau. Ainsi, la conductivité thermique est souvent calculée à partir des mesures de ρ , de c_P et de a . c_P faisant apparaître un terme massique, il est également difficile d'en obtenir des valeurs précises. Les différentes approches analytiques, numériques et expérimentales pour obtenir une estimation de ces propriétés dans les composites sont mentionnées dans les paragraphes suivants.

2.5.2 Modèles analytiques et numériques pour estimer la conductivité thermique des composites

Un modèle analytique a été développé par Perrins et al. [247] pour évaluer la conductivité transverse d'un empilement carré ou hexagonal de cylindres parallèles sans recouvrement, à partir de la méthode de Rayleigh [248]. Le modèle considère deux phases isotropes : une phase correspondant aux fibres (cylindres) et une autre à la matrice (entourant les fibres). Les conductivités des cylindres et de la matrice environnante sont spécifiées par leur rapport $\gamma = \lambda_c / \lambda_m$.

λ_c correspond à la conductivité des cylindres et λ_m à celle de la matrice : dans le modèle de Perrins γ est supérieur à 1. Il propose la relation suivante pour un arrangement hexagonal de cylindres :

$$\frac{\lambda_{cp}}{\lambda_m} = 1 - \frac{2\phi_c}{B + \phi_c - \frac{0.075422\phi_c^6 B}{B^2 - 1.060283\phi_c^{12}} - \frac{0.000076\phi_c^{12}}{B}} \quad (2.70)$$

Et la relation suivante pour un arrangement carré :

$$\frac{\lambda_{cp}}{\lambda_m} = 1 - \frac{2\phi_c}{B + \phi_c - \frac{0.305827\phi_c^4 B}{B^2 - 1.402958\phi_c^8} - \frac{0.013362\phi_c^8}{B}} \quad (2.71)$$

Avec $B = \frac{1+\gamma}{1-\gamma}$.

Pour les fibres orientées aléatoirement dans les trois directions, Klemens [249] propose la formule analytique suivante :

$$\frac{\lambda_{cp}}{\lambda_m} = \phi_m + \gamma\phi_c - \frac{\phi_c(1-\gamma)^2}{3(1 + \gamma\frac{\phi_c}{\phi_m})} \quad (2.72)$$

Tsai et Strieder [250] ont dérivé des limites supérieures et inférieures pour la conductivité thermique effective sur des dispersions 3D de cylindres se chevauchant aléatoirement, et sur des dispersions 2D avec un transport perpendiculaire au plan des fibres :

$$\frac{\gamma}{1 - g/(1 - h \ln \phi_m)} \leq \frac{\lambda_{cp}}{\lambda_m} \leq \gamma \frac{2\gamma + g}{(2\gamma/g) + 1 - \beta \ln \phi_m} \quad (2.73)$$

Avec $g = \phi_m(1 - \gamma)$.

Pour les matériaux 2D $\beta = 1$ et $h = \frac{g}{g-2}$, pour les matériaux 3D $\beta = 2/3$ et $h = \frac{3g(1+\gamma/3)^2}{2(g-2)-(1+\gamma)^2}$.

Milton [251] a dérivé des limites supérieures et inférieures sur le coefficient de transport effectif de composites renforcés de fibres de directions arbitraires, mais statistiquement isotropes dans le plan transverse :

$$\begin{aligned} b2 &< \frac{\lambda_{cp}}{\lambda_m} < b1 \quad \text{pour } \gamma < 1 \\ b1 &< \frac{\lambda_{cp}}{\lambda_m} < b2 \quad \text{pour } \gamma > 1 \end{aligned} \quad (2.74)$$

Avec :

$$b1 = \frac{(1+\gamma)(\gamma + \phi_m + \gamma\phi_c) - \zeta_c\phi_m(\gamma-1)^2}{(1+\gamma)(1 + \gamma\phi_m + \phi_c) - \zeta_c\phi_m(\gamma-1)^2} \quad (2.75)$$

$$b2 = \gamma \frac{(1+\gamma)(1 + \gamma\phi_c + \phi_m) - \zeta_m\phi_c(\gamma-1)^2}{(1+\gamma)(\gamma + \phi_c + \gamma\phi_m) - \zeta_m\phi_c(\gamma-1)^2} \quad (2.76)$$

Avec ζ_c et ζ_m étant des propriétés dépendant de la géométrie du milieu.

En plus des modèles numériques, de nombreux auteurs ont évalué la conductivité des composites C/C par des méthodes numériques présentées au paragraphe 2.2.2.

Les méthodes "directes" de type DF ou EF sont souvent utilisées [176, 177]. Youngblood et al. [177] ont par exemple utilisé la méthode de Hasselman-Johnson (H-J) pour prédire la conductivité thermique transverse d'un composite 2D-SiC/SiC.

Ces méthodes sont précises et peuvent être appliquées à une large gamme de distribution de conductivité à plusieurs composants. Cependant, ces méthodes sont limitées par la taille des systèmes qui peut être résolue dans une quantité raisonnable de temps de calcul. Or, la conductivité thermique dépend de la distribution des hétérogénéités, qui à son tour dépend du volume considéré. En raison des contraintes liées à l'utilisation des méthodes précédentes, des algorithmes plus efficaces se sont développés. Des algorithmes de marche aléatoires, ou des algorithmes de diffusion plus généraux, se sont alors révélés utiles. Cependant, la difficulté vient du fait qu'il faut différencier les divers constituants en considérant chacune des phases comme étant accessibles aux marcheurs et en déterminant des règles appropriées pour passer d'une phase à l'autre.

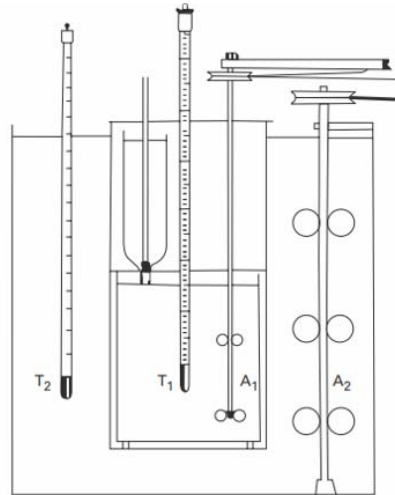
McCarthy [169] a ainsi utilisé une méthode de simulation à partir de marcheurs aléatoires pour des composites à N-constituants isotropes. Il trouva des résultats similaires à ceux obtenus par Différences Finies. Kim et Torquato [167] ont effectué le même type de calcul en appliquant une probabilité non nulle à l'interface des deux phases. Pour finir, Tomadakis et Sotirchos [172] ont réalisé des simulations de marcheurs aléatoires pour des dispersions aléatoires 1D, 2D et 3D de cylindres. Pour un transport parallèle aux cylindres ils considèrent une simple loi des mélanges.

On voit que dans les différents modèles, ou pour réaliser tout type de simulations numériques, il est nécessaire d'obtenir les propriétés thermiques des constituants élémentaires. En raison du faible volume de matière à caractériser, de quelques microns, les méthodes conventionnelles sont généralement difficiles à appliquer et il est difficile d'obtenir des valeurs précises de ces propriétés. Les différentes méthodes de mesure de capacité thermique et de conductivité thermique sur des matériaux de petites dimensions sont rappelées dans le paragraphe suivant.

2.5.3 Méthodes de mesures

Capacité thermique

Les mesures de capacité thermique se font généralement par calorimétrie. L'un des plus anciens calorimètres est le calorimètre adiabatique de Thomsen, ou de Berthelot, illustré ci-dessous :



T_1, A_1 : thermomètre et agitateur du seau calorimétrique rempli d'eau et dans lequel on peut immerger une « bombe calorimétrique »
 T_2, A_2 : thermomètre et agitateur du thermostat à eau

FIGURE 2.12 – Schéma d'un calorimètre de Thomsen ou de Berthelot [252].

La méthode de mesure est simple et consiste à plonger un corps (appelé "bombe calorimétrique") chauffé à une certaine température T dans l'eau du calorimètre initialement à la température T_i , puis de mesurer la température d'équilibre. L'eau entourant le vase calorimétrique, contribue à maintenir le calorimètre dans des conditions fixes et connues de température pendant la durée d'une mesure. La capacité thermique massique est ensuite estimée par un simple bilan thermique. Il s'agit de la méthode la plus simple pour mesurer la capacité thermique des solides. Il est important de maîtriser les flux de chaleur pour obtenir des mesures fiables avec cette méthode.

L'analyse calorimétrique différentielle est une autre méthode très utilisée [253–255]. La capsule contenant l'échantillon à caractériser est d'abord étalonnée à vide, puis avec un matériau de référence de capacité thermique connue. La méthode consiste à placer un échantillon dans une capsule réfractaire de faible conductivité thermique. Cette dernière est positionnée dans un four où la température est maintenue constante. Une capsule contenant l'échantillon de référence, et une capsule similaire contenant l'échantillon à caractériser, vont subir une rampe de température au cours du temps. L'évolution simultanée des températures de l'échantillon de référence et du matériau à caractériser est ensuite enregistrée pour pouvoir calculer la capacité thermique. Le problème avec cette méthode est que l'incerti-

tude de mesure produite est assez importante pour des raisons liées aux problèmes thermiques de chauffage des échantillons ou au rapport des conductivités entre la capsule et l'échantillon. Un autre inconvénient réside dans le système de chauffage qui ne permet pas d'atteindre de très hautes températures. L'avantage de ce type de méthode est de pouvoir traiter des matériaux de faibles dimensions [253].

La méthode en courant pulsé est très intéressante pour des matériaux conducteurs et de petite taille [256–259]. Le schéma de principe est présenté figure 2.13.

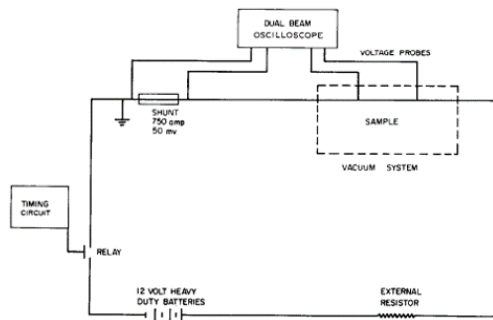


FIGURE 2.13 – Principe pour déterminer la capacité thermique par courant pulsé [259].

La méthode consiste à chauffer rapidement un échantillon placé dans une enceinte sous vide. L'échantillon est couplé à un circuit électrique permettant de générer des pulses de variations d'intensité. Ensuite, l'intensité parcourant l'échantillon, la tension aux bornes de ce dernier et la résistance spécifique à chaque intervalle de temps sont mesurées pour pouvoir remonter à la capacité thermique.

Une méthode de type AC à température ambiante a également été développée [260]. Dans cette méthode l'échantillon est placé dans une enceinte où est effectué un chauffage par lampe halogène, modulé à l'aide d'un hacheur électromécanique. Cette méthode a été utilisée ensuite par Pradère [261] pour mesurer la capacité thermique de diverses fibres de carbone (TC2, P100, XN05 et PANex33 avec ou sans traitement thermique) pour des températures allant jusqu'à 2500 K.

Diffusivité/Conductivité

Nous avons vu que les mesures de diffusivité étant plus simples que les mesures de conductivité thermique, les conductivités sont généralement calculées à partir des mesures de diffusivité. Les différentes techniques de mesure de diffusivité thermique pour des matériaux de faibles dimensions peuvent être divisées en deux catégories : des mesures par contact ou des mesures sans contact. Concernant les

méthodes par contact l'excitation thermique, ou la mesure du champ de température, nécessite l'utilisation de capteur intrusif, ce qui n'est pas le cas pour les mesures sans contact.

Piroux [262] a utilisé une méthode par contact sur fibre à basse température en utilisant un potentiomètre thermique pour calculer la conductivité thermique. La conductivité thermique est simplement calculée par la loi de Fourier en tenant compte des pertes de chaleur le long de l'échantillon. Une autre technique similaire est proposée par Zhang et al. [263] à la température ambiante. Dans toutes ces expériences en état d'équilibre, la mesure devient très difficile lorsque les pertes de chaleur à la surface de la fibre sont importantes. De plus, ces méthodes font généralement apparaître trop de phénomènes perturbateurs (pertes, résistance thermique et électrique de contact). Ces inconvénients sont évités en utilisant des méthodes modulées comme celle proposée par Yamane et al. [264, 265] qui ont utilisé une excitation périodique à partir d'une lampe halogène et une détection de contact par thermocouple. Malgré cette amélioration, il réside toujours des problèmes de contact entre la fibre et le thermocouple rendant difficile les mesures à haute température.

Les méthodes sans contact peuvent être divisées en deux classes : les méthodes dites optiques et des méthodes photothermiques. Dans ce cas, l'excitation est généralement réalisée par un faisceau laser.

Les méthodes optiques étudient les variations des propriétés optiques à la surface des matériaux (réflectivité pour les méthodes de microscopie photothermique) ou du fluide présent au voisinage de la surface (effet mirage). L'effet mirage, développé par Sanchez-Lavega et Salazar [266], est très difficile à appliquer sur une seule fibre. La détection est réalisée par la mesure d'une déviation du faisceau laser supposée linéairement dépendante de la température. Plus facile à réaliser, la photoreflexion utilise la réflexion d'un second faisceau laser focalisé près de l'excitation pour mesurer un signal proportionnel à la réponse de température de l'échantillon. Cette méthode a été développée par Le Houedec et al. [267], ainsi que par Jumel et al. [268, 269] pour la caractérisation thermique de fibres de carbone ou de matrices carbonées.

Enfin, les méthodes photothermiques sont également très utilisées. La plus connue et la plus utilisée est la méthode flash développée par Parker [270] qui consiste à irradier la face avant d'un échantillon en envoyant une énergie pulsée pendant un temps court devant le temps caractéristique de diffusion du matériau. Ensuite, la réponse en température au cours du temps (thermogramme) est mesurée sur la face arrière soit par contact soit par l'intermédiaire d'un détecteur focalisé sur la surface. Cette technique a surtout été appliquée sur des matériaux composites à base de fibres plutôt que sur des fibres seules [271–273]. D'autres techniques sans contact consistent à exciter localement le matériau à l'aide d'un faisceau la-

ser modulé et, contrairement aux méthodes optiques présentées précédemment, à mesurer directement la réponse en température de l'échantillon, directement par un capteur. Récemment, Oksanen et al. [274] et Bisson et al. [275] ont proposé des microscopes photothermiques utilisant le décalage de phase entre le faisceau laser irradié et l'émission détectée afin de déterminer la diffusivité thermique des fibres.

Un nombre important de travaux mettant en œuvre des méthodes de mesure diverses et variées de la diffusivité thermique existent. Cependant la plupart de ces travaux se déroulent à la température ambiante et pas toujours sur des matériaux microniques comme les fibres de carbone. Ainsi, Pradère [261] a mis en place un dispositif de mesure de diffusivité thermique sur fibres de carbone jusqu'à 2000 K en se portant sur des méthodes photothermiques en émission.

2.5.4 Propriétés thermiques des composites C/C

Capacité thermique spécifique

Deux modèles de la littérature [276, 277], étudiant la capacité thermique du graphite $c_{P,g}$, sont souvent utilisés à titre de référence pour exprimer la capacité thermique spécifique des composites C/C en fonction de la température. Butland et Maddison [276] ont réalisé un ajustement polynomial à partir de plusieurs valeurs de $c_{P,g}$ issues de la littérature et ont obtenu la relation suivante :

$$c_{P,g}(T) = 4184 [0, 538657 + 9, 11129 \cdot 10^{-6}T - 90, 2725T^{-1} - 43449, 3T^{-2} + 1, 59309 \cdot 10^7T^{-3} - 1, 43688 \cdot 10^9T^{-4}] \quad (2.77)$$

Ohlhorst [246] utilise d'ailleurs cette équation de référence pour calculer la conductivité thermique de plusieurs composites C/C.

Luo [278] réalise des mesures de capacité thermique directement sur des composites C/C ayant différents arrangements de fibres (feutres, 2D tissés et 2D aiguilletés) et différents types de matrices carbonées (Pyrocarbones isotropes, laminaires lisses et laminaires rugueux). Les résultats montrent que l'architecture fibreuse ou le type de matrice a peu d'influence sur l'évolution de c_P en fonction de la température. La même conclusion a été obtenue par Baba [279].

Même si les mesures de c_P sont difficiles à obtenir de façon précises, la faible dépendance c_P par rapport à la structure des composites montre que cela aura peu d'impact sur les lois d'évolution en fonction de la température.

Conductivité et diffusivité thermique

La conductivité thermique est souvent calculée à partir de la diffusivité car cette grandeur est plus simple à mesurer, c'est pourquoi on parlera de ces deux

propriétés dans le même chapitre. De plus, ces deux grandeurs sont étroitement liées et dépendent beaucoup de la microstructure des composites. De nombreux types de composites C/C différents peuvent être obtenus à cause de la diversité des fibres de carbone, du type de matrice carbonée ou de l'arrangement fibreux. Le tableau 2.5 montre un exemple des différents types de composites C/C étudiés.

TABLEAU 2.5 – Les composites C/C étudiés pour leurs propriétés thermiques.

Ref.	Type de fibre	Type de matrice
Klett [280]	ex-PAN	Précurseur polymère
Luo [278]		Précurseur phénolique ou pyrocarbone
Michalowski [281]		Précurseur phénolique, ex-brai ou pyrocarbone
Ohlhorst [246]		Pyrocarbone
Whittaker [271]		Pyrocarbone laminaire rugueux
Fradet [282]		
Fontaine [283]		
Grujicic [245]	ex-PAN, ex-brai	ex-brai
Manocha [284]		Précurseur polymère, ex-brai ou pyrocarbone
Shim [285]	ex-brai	Résine époxy
Liu [286]		Pyrocarbone
Golecki [287]		Précurseur résine ou pyrocarbone
Alghamdi [288]	-	Précurseur résine

Les propriétés des constituants élémentaires (fibres et matrice) influencent fortement la conductivité thermique des composites [246, 284]. Manocha présente à titre d'exemple les différentes valeurs de conductivité thermique que l'on obtient pour différents type de fibres ou de matrice en carbone [284] (voir figure 2.14).

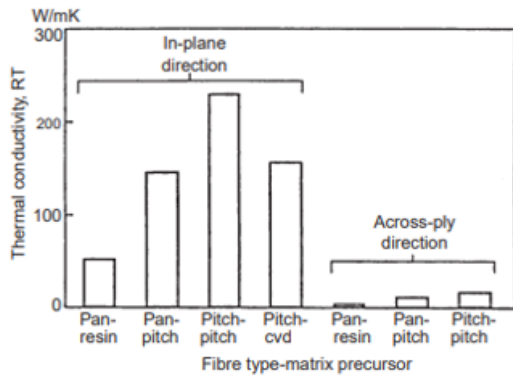


FIGURE 2.14 – Diffusivité thermique des composites C/C pour différents types de fibres ou de matrices (valeurs issues de la référence [284]).

Ohlorst [246] a étudié l'effet du renfort fibreux, de la matrice et de la technique de densification sur la conductivité thermique de composites C/C 2D. Dans le sens transverse aux fibres la conductivité de différents composites C/C se situait entre 2 et 21 $W.m^{-1}.K^{-1}$, et dans le plan des fibres elle variait entre 10 et 233 $W.m^{-1}.K^{-1}$ montrant la diversité des résultats possible (voir figure 2.15).

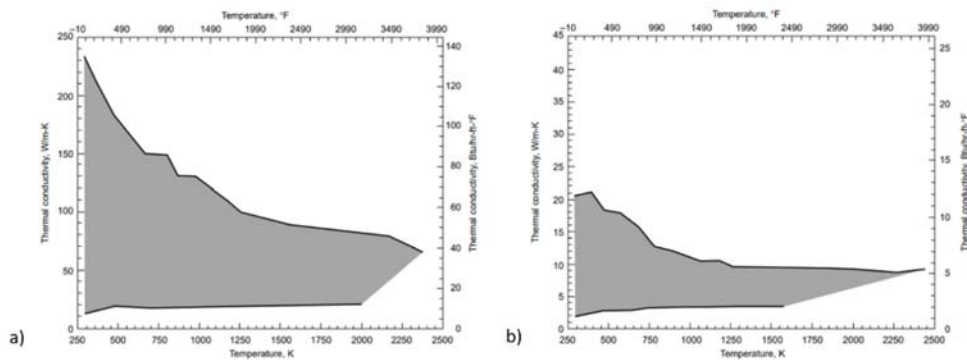


FIGURE 2.15 – Limites maximales et minimales des conductivités calculées sur des composites C/C pour différents types de fibres ou de matrices en fonction de la température a) Dans le plan des fibres b) Perpendiculaire au plan des fibres. Les valeurs sont issues de la référence [246].

Le tableau suivant donne un exemple des valeurs de conductivités et de diffusivités thermiques obtenues uniquement sur des composites C/C 2D constitués de fibres ex-PAN et de matrice en pyrocarbone :

TABLEAU 2.6 – Valeurs de diffusivités et conductivités thermiques de composites C/C 2D dans la littérature.

Ref.	Type de matériau	Porosité	Diffusivité ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		Conductivité ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	
			Dans le plan	Hors plan	Dans le plan	Hors plan
Whittaker [271]	nappes 2D (différents stades infiltration)	0,20 - 0,35	70 (T_{amb}) 14,0 (2873 K)	27 (T_{amb}) 6,3 (2873 K)	185 (T_{amb}) 49 (2873 K)	9,1 (T_{amb}) 20 (2873 K)
Michalowski [281]	2D tissé (PANex - PyC)	0,23	-	-	23-43 (T_{amb})	-
Luo [278]	2D satin aiguilleté (PyC LR)	0,06-0,10	13 (T_{amb}) à 3,0 (1173 K)	3,7 (T_{amb}) à 0,30 (1173 K)	174 (T_{amb}) 112 (1173 K)	50 (T_{amb}) 20 (1173 K)
Ohlhorst [246]	2D satin	-	14-55 (T_{amb}) 7,4-17 (1375 K)	2,1-7,4 (T_{amb}) 1,39-2,81 (1375 K)	61-13 (T_{amb}) 49,7-18,6 (1375 K)	8,36-1,9 (T_{amb}) 8,35-3,9 (1375 K)
Fontaine [283]	2D aiguilletés (nappes UD 0f, $\pm 60f$ - PyC LR)	0,13	21 (T_{amb})	6 (T_{amb})	-	-
Fradet [282]	2D aiguilletés (nappes UD 0f, $\pm 60f$ - PyC LR)	0,10-0,15	-	-	-	6,5 (T_{amb})
Williams [289]	Composite C/C industriel (NASA)	-	-	-	4,0 (T_{amb}) - 14 (5000 K)	2,3 (T_{amb}) - 7,7 (5000 K)

On observe à chaque fois une grande différence entre la diffusivité (ou la conductivité) dans le plan et celle perpendiculaire au plan des nappes avec des valeurs plus élevées dans le sens longitudinal, mettant en évidence l'anisotropie du matériau. Les fibres de carbone étant les principaux canaux de transmission de la chaleur, la conductivité est plus importante dans le plan des fibres. Les valeurs de diffusivités et conductivités semblent toutes diminuer avec la température, sauf pour le composite industriel (nez de navettes spatiales) étudié par Williams [289]. Il y a peu d'information sur l'architecture fibreuse et la microstructure des matériaux étudiés rendant le comparaisn difficile.

D'autre part, on observe une grande différence entre les valeurs de la littérature pour un même matériau. Par exemple, dans le sens transverse aux nappes et à température ambiante la valeur de diffusivité thermique peut varier entre 0,3 et 27 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces différences peuvent venir de plusieurs facteurs :

- de l'architecture fibreuse [278],
- du volume fibreux,
- du type de pyrocarbone (isotrope, laminaire lisse, laminaire rugueux) [278],
- du traitement thermique (la diffusivité augmente avec le traitement thermique) [271],
- des défauts (la porosité, les fissures ou les décohésions entre les fibres et la ma-

trice) [245, 280].

Alghamdi [288] a étudié l'effet de la porosité, des diamètres d'aiguilletage et de la densité d'aiguilletage sur la conductivité thermique de composites C/C 2D aiguilletés. Il a été montré que lorsque le diamètre d'aiguilletage ou la densité d'aiguilletage augmente, la conductivité thermique dans la direction de l'aiguilletage augmente également, étant donné que l'on ajoute des fibres dans cette direction. La conductivité dans le plan des nappes quant à elle diminue car, dans cette direction, les fils d'aiguilletage forment des barrières à la conduction de chaleur.

2.5.5 Conclusion sur le transfert de chaleur dans les composites C/C

Il existe quelques méthodes analytiques ou numériques permettant de calculer la conductivité des composites C/C. Cependant, pour les utiliser il faut connaître les propriétés thermiques des constituants élémentaires. La caractérisation thermique des fibres ou de la matrice est difficile en raison du faible volume de matière à caractériser de quelques microns. Les méthodes conventionnelles sont généralement difficiles à appliquer et il est difficile d'obtenir des valeurs précises de ces propriétés. De plus, les constituants élémentaires ont souvent des propriétés thermiques anisotropes rendant encore plus difficile leur caractérisation.

La plupart des données de la littérature concernant les propriétés thermiques des composites C/C sont obtenues sur des composites finis totalement densifiés ayant des porosités assez faibles de l'ordre de 10-15%. Seul Whittaker [271] étudie l'effet de divers stades d'infiltration avec une porosité maximale de 35%. De plus les auteurs trouvent des valeurs très différentes pour des même types de composites C/C ce qui rend les comparaisons difficiles.

2.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté les différentes propriétés effectives à caractériser pour pouvoir modéliser ces différents phénomènes, ces propriétés sont : la surface volumique, la perméabilité, les coefficients de diffusion binaire et de Knudsen, la capacité thermique et la conductivité thermique. Ces propriétés étant sensibles aux paramètres du procédé et à la microstructure des matériaux, qui évolue constamment au cours du procédé de densification, leur évolution en fonction de la porosité et de la température doit être connue.

L'obtention de ces propriétés peut se faire de façon expérimentale, numérique ou analytique. Ce chapitre présente les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour obtenir des lois de corrélations entre les propriétés effectives et la

porosité ou la température. Malgré les nombreux auteurs ayant étudié de transport gazeux dans des matériaux poreux en procédé CVI, les modèles s'intéressent surtout à la diffusion des gaz et peu au transport visqueux, sauf pour quelques rares cas de F-CVI. Contrairement au cas particulier de la CVI, la perméabilité a beaucoup été étudiée dans les filtres, mais uniquement pour des porosités très élevées. Or, pour étudier les transports en procédé CVI, il faut couvrir une large gamme de porosité. De plus, il existe peu de données sur le transport de gaz raréfié en milieux poreux. Concernant le transfert de chaleur, nous avons vu qu'il faut d'abord connaître les propriétés thermiques des constituants élémentaires avant d'évaluer celles des composites de façon analytique ou numérique. Les propriétés des constituants élémentaires sont assez difficiles à obtenir en raison de la taille de la zone à caractériser qui est de quelques microns. De plus les éléments sont souvent anisotropes rendant la tâche encore plus difficile. Dans notre cas, il semble donc difficile d'estimer les propriétés thermiques des composites de façon numérique ou analytique, il serait préférable de les obtenir de façon expérimentale. De plus, les auteurs trouvent des valeurs très différentes pour des composites C/C similaires à cause des nombreuses hétérogénéités présentes. Il est donc difficile d'utiliser des résultats issus de la littérature comme base de données.

Les méthodes analytiques et numériques sont souvent utilisées pour remonter aux propriétés macroscopiques des composites sur des matériaux idéaux peu représentatifs des matériaux réels, sauf lorsque les calculs se font directement sur des micrographies des matériaux. C'est pourquoi, après avoir présenté de façon plus détaillée les matériaux étudiés dans la thèse, la méthode permettant d'obtenir des images 3D de nos échantillons a été développée. Ensuite, les méthodes expérimentales et numériques permettant de déterminer les propriétés effectives sur nos matériaux seront présentées.

Chapitre 3

Description des matériaux et méthodes

Sommaire

3.1	Description des matériaux examinés	77
3.2	Acquisition d'images 3D	80
3.3	Techniques expérimentales de détermination des propriétés structurales	83
3.3.1	Mesures de densité et porosité par pycnométrie à l'hélium	83
3.3.2	Mesures de surface spécifique par la méthode BET . . .	84
3.3.3	Distribution de tailles de pores mesurée par porosimétrie mercure	86
3.4	Perméamétrie aux gaz	88
3.4.1	Présentation du principe et du dispositif expérimental .	88
3.4.2	Mise en place d'un programme Labview	91
3.4.3	Incertitude des mesures	93
3.5	Diffusion de la chaleur	94
3.5.1	Mesures de capacité thermique sur fibres	95
3.5.2	Mesures de diffusivité thermique sur fibre et micro-composite	98
3.5.3	Mesures de diffusivité thermique sur échantillons macroscopiques	100
3.6	Méthodes numériques	105
3.6.1	Simulations numériques de diffusion gazeuse : marches aléatoires	106
3.6.2	Écoulements visqueux : PeSto	108
3.7	Conclusion	109

L'élaboration des composites C/C ainsi que les propriétés effectives qu'il faut connaître pour modéliser le procédé de TG-CVI ont été présentés respectivement dans les chapitres 1 et 2. En réponse à ce qui a été décrit précédemment, ce chapitre présentera d'abord les matériaux étudiés dans le cadre de la thèse, et la méthode pour obtenir des images 3D de ces matériaux, sur lesquelles des calculs numériques seront effectués. Les moyens expérimentaux et numériques déployés pour remonter aux propriétés effectives seront ensuite détaillés.

3.1 Description des matériaux examinés

Les matériaux étudiés dans cette thèse sont des composites C/C dont le renfort fibreux est agencé selon le procédé décrit à la figure 3.1. Des nappes de fils de carbone sont empilées horizontalement les unes sur les autres selon des orientations différentes (dans un plan $x - y$), puis aiguilletées dans le sens transverse (sens z). En conséquence, certains fils présents dans les nappes sont cassés et partiellement transférés dans la direction z [290].

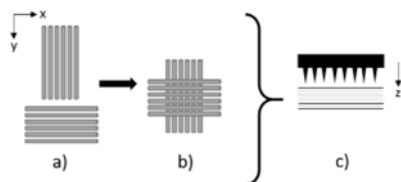


FIGURE 3.1 – Procédé de fabrication des préformes fibreuses.

Un fil mesure moins de 1 mm de diamètre et regroupe des fibres de carbone ex-PolyAcryloNitrile (ex-PAN) de type PANex35 (Zoltek) traitées thermiquement à 1600°C, ayant un diamètre moyen de 7 μm . La préforme comporte un taux de fibres total d'environ 28% et donc la porosité initiale avoisine les 72%. On peut considérer trois échelles de porosité pour évaluer correctement les propriétés de la préforme : (i) les pores à l'intérieur des fils (micropores [0,1 – 10 μm]), (ii) les pores entre les fils (mésopores [10 – 200 μm]), et (iii) les pores entre les nappes (macropores [200 – 1000 μm])(fig. 3.2). Les mots "micro-", "méso-" et "macro-pores" ne doivent pas être compris dans un sens IUPAC, mais seulement comme des définitions *ad hoc* d'échelles micro-, méso- et macro- pertinentes dans cette étude.

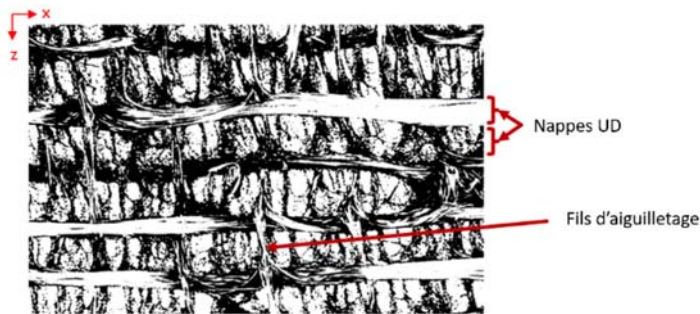


FIGURE 3.2 – Visualisation de l'organisation d'un composite C_f/C sur une image de micro-tomographie à rayons X.

Ces préformes sont ensuite densifiées en déposant une matrice en pyrocarbone via un procédé de CVI à couplage direct (CD-CVI) par chauffage inductif radiofréquence [291]. Comme expliqué au chapitre 1, cela induit une porosité résiduelle plus ou moins importante au sein du matériau final en fonction des paramètres du procédé choisis. Pour observer les changements structuraux de ces milieux fibreux en cours de densification, plusieurs échantillons cylindriques de 15 mm de diamètre et 12 mm de hauteur ont été extraits de préformes à différents stades d'infiltration et à différentes positions dans la préforme (vois figure 3.3).

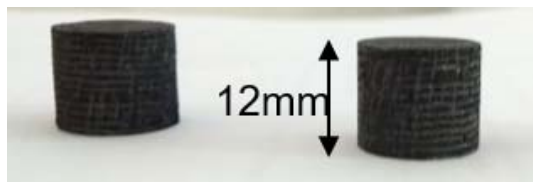


FIGURE 3.3 – Exemple d'échantillon macroscopique prélevé dans une préforme

Une base de données, en ANNEXE 1, présente les échantillons de préforme fournis par l'industriel. La texture sèche (ANNEXE 1 Réf. A9) n'a pas pu être étudiée en raison de sa trop faible cohésion mécanique. Au total 18 échantillons ont été étudiés, avec une densité allant de $0,87$ à $1,8\text{ g.cm}^{-3}$.

Deux images numériques 3D de matériaux Calcarb CBCF 15-2000, fournis par la société Mersen, ont été récupérées afin de comparer nos échantillons à un autre type de matériau ayant une microstructure différente. Ces matériaux sont faits de feutres en fibre de carbone, à peine consolidés avec des traces de résine phénolique pyrolysée. La porosité initiale de ces matériaux est beaucoup plus grande, de l'ordre

de 91 %. Les images des deux échantillons étudiés sont présentées à la figure 3.4.

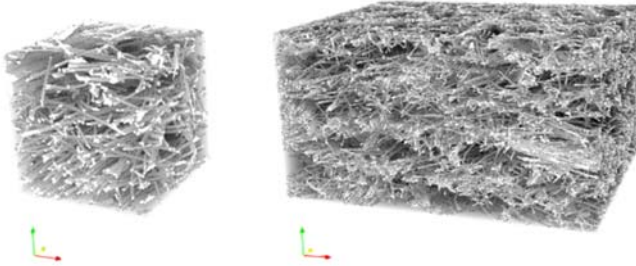


FIGURE 3.4 – Images issues de micro-tomographies des deux matériaux Calcarb (feutres de carbone consolidés). Résolution des images : 1, 16 $\mu\text{m}/\text{pix}$ à gauche et 2 $\mu\text{m}/\text{pix}$ à droite.

Afin d'obtenir des images de matériaux de type Calcarb avec différentes porosités, les images initiales des matériaux ont été infiltrées numériquement avec le code MC/RW décrit dans une publication de Ros [292]. Des images instantanées obtenues à différentes étapes sont fournies à la fig. 3.5.

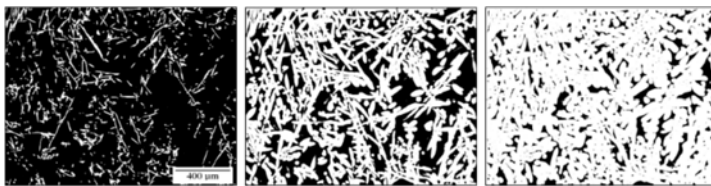


FIGURE 3.5 – Images issues de micro-tomographies (2 $\mu\text{m}/\text{pix}$) de matériaux composites Calcarb avec différents degrés de porosité obtenus par infiltration numérique (centre, droite). De gauche à droite, la porosité est égale à 0,91, 0,49 and 0,21.

3.2 Acquisition d'images 3D

Afin d'estimer numériquement les différentes propriétés effectives liées aux différents modes de transport en milieu fibreux, des images 3D représentatives de nos matériaux ont été générées. Des images (ie. numériques) de milieux idéaux ne représentent pas de façon garantie la complexité des microstructures réelles car celles-ci comportent de nombreuses hétérogénéités, notamment au niveau de l'orientation des fibres. Pour se faire, c'est la microtomographie par absorption de rayons X que nous avons choisi d'utiliser pour caractériser les composites C/C.

Les premières images de tomographies ont été obtenues en 1957 [293]. Au début cette technique a surtout été utilisée dans le domaine médical [294] et nécessitait l'utilisation d'ordinateurs puissants pour la reconstruction numérique en 3D à partir des radiographies. Puis les applications industrielles se sont mises en place dans les années 1980. Aujourd'hui avec la forte évolution des performances des ordinateurs les applications sont nombreuses.

Le principe consiste ici à mesurer la transmission du faisceau de rayons X pour toute une série d'angles de rotation allant de 0° à 360° . Les acquisitions d'images ont été effectuées à la plateforme PLACAMAT à Pessac sur un tomographe GE (anciennement Phoenix) `v|tome|x`. L'appareil a été utilisé avec une tension de 100 kV et une intensité de 240 μ A utilisant un tube de 180 kV, un faisceau micro foyer en mode 0 et un filtre de 0,1 mm de cuivre. Les échantillons ont été placés à une distance de 37,5 mm de la source à rayons X pour obtenir une taille de pixel de 8 μ m. 2500 radiographies 2D sont enregistrées à divers angles de rotations (de 0° à 360°) utilisant un temps d'exposition de 1 s et en moyennant sur 2 images. Cette série permet de reconstruire l'image 3D de l'échantillon en tomographie d'adsorption. Les reconstructions ont été réalisées à la plateforme Placamat directement à partir du logiciel du tomographe (GE `Vtomx m`) via une méthode de rétro projection filtrée avec accélération GPU, en ajoutant un filtre médian et une correction de durcissement de faisceau à 7 matériaux (on simule le matériau comme s'il était constitué de 7 phases). Une zone d'intérêt d'environ $1200 \times 1200 \times 1400$ voxels a été définie (correspondant à une taille de $9.6 \times 9.6 \times 11.2$ mm³).

La figure 3.6 présente des exemples d'images de matériaux à différents stades de densification. Pour une telle résolution, il n'est pas possible de distinguer les fibres de façon séparée (leur diamètre ne faisant qu'environ 1 pixel); cependant, les faisceaux de fibres sont clairement visibles. Il n'est pas non plus possible de distinguer la matrice des fibres dans ces tomographies, la différence de densité entre les deux étant trop faible et l'épaisseur caractéristique des domaines continus de matrice pouvant être encore plus fine que le diamètre des fibres. Les fibres et la matrice seront donc souvent traitées comme une phase solide unique par la suite. Ceci est suffisant lorsqu'on s'intéresse aux propriétés effectives de transport de

gaz. Pour le transfert thermique, qui se fait principalement dans les fibres et la matrice ayant des propriétés différentes, cela pose problème mais, comme expliqué au chapitre 2, le transfert thermique ne sera pas étudié numériquement dans cette thèse.

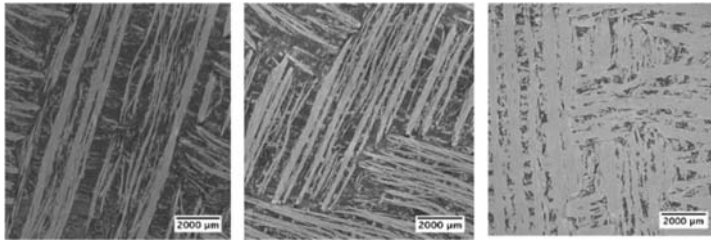


FIGURE 3.6 – Images de microtomographie à rayons X ($8 \mu\text{m}/\text{pix}$) de composites C/C ayant différentes densités (de gauche à droite, la densité est égale à 0,85, 1,04 et $1,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Pour une meilleure différenciation entre les pores et la phase solide (fibres et matrice), une étape de segmentation pour binariser l'image est nécessaire. Le seuillage est la méthode de segmentation la plus simple et rapide à réaliser. L'objectif est de fixer un seuil en niveau de gris en dessous duquel tous les niveaux de gris deviendront blancs (représentant la phase solide) et au dessus duquel tous les niveaux de gris deviendront noirs (correspondant aux pores). Dans notre cas, l'histogramme de répartition en niveaux de gris de chaque image a été analysé. Tous les histogrammes présentent des valeurs centrées autour de deux pics qui correspondent aux deux phases pore/solide. Il faut donc choisir un seuil dans la zone située entre les deux pics pour obtenir une image binaire et séparer au mieux les deux phases (fig. 3.7). Cette zone est plus ou moins large et il peut être difficile de choisir le meilleur seuil pour segmenter nos images. Nous avons adopté la méthode de seuillage d'Otsu qui calcule le seuil optimal séparant les deux classes afin que leur variance intra-classe soit minimale [295]. La figure 3.8 présente deux images d'un même domaine avant et après seuillage d'un échantillon : on observe une séparation nette entre les deux phases, en accord avec notre perception intuitive.

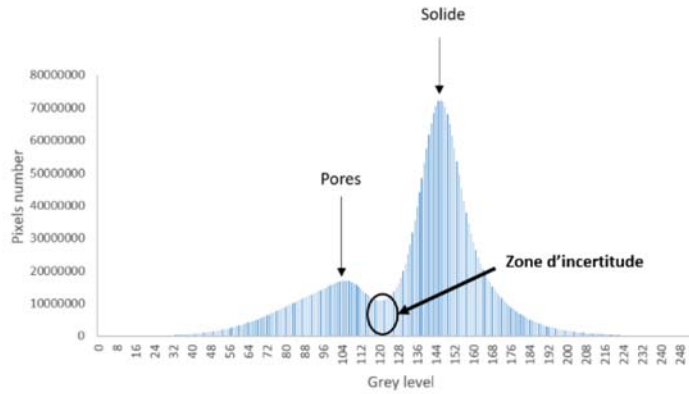


FIGURE 3.7 – Histogramme en niveaux de gris d'un composite C/C.

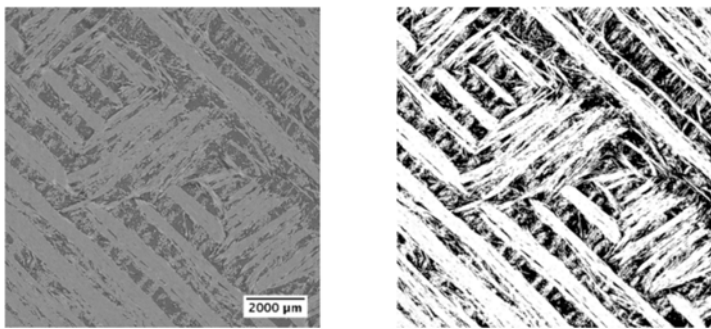


FIGURE 3.8 – Images de tomographie avant (gauche) et après (droite) segmentation.

Afin de retrouver les caractéristiques géométriques des matériaux à partir de ces images, l'interface entre les deux phases doit être extraite. C'est la méthode du SMC dite "Simplified Marching Cube" [296] qui a été utilisée pour discrétiser l'interface pore/solide dans les images de tomographie des échantillons. Les porosités et surfaces spécifiques numériques calculées sont ensuite comparées avec des valeurs issues de caractérisations expérimentales (sections 3.3.1 et 3.3.2).

3.3 Techniques expérimentales de détermination des propriétés structurales

La microstructure des échantillons des matériaux décrits au paragraphe 3.1 a été caractérisée par pycnométrie hélium, BET azote et porosimétrie mercure. Ces techniques sont brièvement décrites et discutées ci-après.

3.3.1 Mesures de densité et porosité par pycnométrie à l'hélium

La connaissance du volume géométrique (V_g) ainsi que du volume vrai (V_v) correspondant au volume solide du matériau, permettent de déterminer le taux de porosité ε selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{V_v}{V_g}\right) \quad (3.1)$$

La densité vraie des échantillons a été mesurée avec un pycnomètre hélium Micromeritics AccuPyc 1340-10. Ce dispositif comporte deux enceintes : une cellule de référence de volume V_{ref} et une cellule de mesure de volume V_{mes} (fig.3.9).

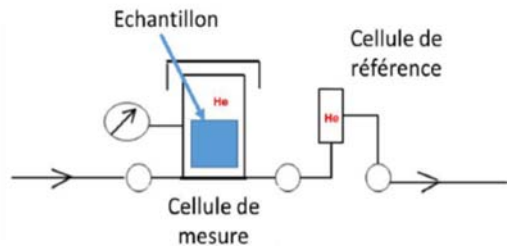


FIGURE 3.9 – Schéma du principe de mesure par pycnométrie hélium.

La mesure consiste à injecter un gaz (ici de l'hélium) à une pression donnée P_1 dans l'enceinte de référence vide, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon. En mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte P_2 on peut déterminer le volume vrai de la phase solide à l'aide de la loi de Boyle et Mariotte, qui repose sur un bilan de masse entre une phase initiale et finale :

$$V_v = V_{mes} - V_{ref} \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (3.2)$$

En raison de son faible diamètre atomique, l'hélium permet d'accéder à l'ensemble des porosités ouvertes du matériau, ce qui donne une valeur précise de son volume vrai. D'après le manuel de l'appareil de mesure, la reproductibilité est garantie à 0,02 % du volume nominal et l'incertitude sur le volume mesuré est liée à la lecture du volume mesuré lui-même et au volume de la cuve ($\pm(0,03\%V_{cuve} + 0,03\%V_{mes})$).

Le volume vrai final qui sera récupéré est obtenu à partir d'une moyenne de 10 mesures. En connaissant la masse de l'échantillon, on peut ensuite déterminer sa densité vraie.

La porosité ouverte peut être calculée à partir du volume vrai et du volume géométrique selon la formule suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_v}{V_g} \quad (3.3)$$

Il peut y avoir des incertitudes sur la masse de l'échantillon et sur les dimensions de l'échantillon mesurées au pied à coulisses. Malgré cela, l'incertitude finale sur la porosité ouverte ne dépasse pas les 3%.

3.3.2 Mesures de surface spécifique par la méthode BET

Des mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées à partir de la méthode BET, qui doit son nom à ses inventeurs Brunauer, Emmett and Teller [188]. Cette méthode considère que lorsque le gaz entre en contact avec le matériau solide, une partie des molécules de gaz est adsorbée, principalement par physisorption, sur la surface de ce matériau. La quantité de gaz adsorbée dépend de la pression du gaz, de la température, du type de gaz ainsi que de la taille et de la nature de la surface à caractériser.

Le principe consiste à laisser entrer un gaz appelé adsorbat dans une cellule contenant l'échantillon. Le solide doit être préalablement séché, pesé et débarrassé de tout gaz issu de l'atmosphère, par le chauffage puis la mise sous vide de l'échantillon. L'ensemble est plongé dans un récipient rempli d'azote liquide, de sorte que la température du solide demeure constante et égale à celle de l'azote liquide. Ensuite, l'adsorbat (le plus souvent l'azote) est admis par quantités déterminées et croissantes dans la cellule de mesure. À chaque étape, on mesure la quantité de gaz adsorbé lorsque la pression P de l'adsorbat dans la phase gazeuse a atteint l'équilibre. L'ensemble des états d'équilibre à température constante, mesurés pour différentes valeurs de pression (inférieures à la pression saturante du gaz P_0), permet d'établir ce que l'on appelle un isotherme d'adsorption. Cette isotherme est une caractéristique de la surface étudiée et peut prendre, selon la complexité de la surface des formes plus ou moins compliquées.

Pour ne pas tenir compte des effets de condensation capillaire (condensation dans les pores), l'étude de l'isotherme d'adsorption se fait pour une pression relative P/P_0 inférieure à 0,35. Dans le cas le plus général, lorsque la surface du solide comporte à la fois des macro-, des méso- et des micropores¹, l'isotherme présente quatre domaines (cf. figure 3.10) [297]. Le domaine I correspond à une pression relative faible (inférieure à 0,03) où la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression relative. Le domaine II est en général le domaine de la monocouche adsorbée et les domaines III et IV correspondent à des adsorptions multicouches. La méthode BET ne considère que les domaines II et III de l'isotherme.

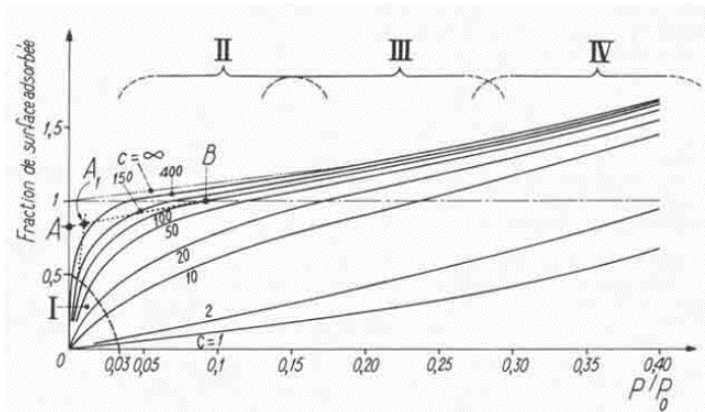


FIGURE 3.10 – Exemple d'isotherme d'adsorption obtenus par mesure BET [297].

La condition d'équilibre entre les particules gazeuses et les molécules adsorbées conduit à l'équation BET :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

où c est une constante représentative des interactions adsorbat/substrat et adsorbat/adsorbat, V est le volume d'adsorbat et V_m le volume d'une couche monomoléculaire.

En traçant $\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettant de calculer V_m (cf. figure 3.11) dont on peut déduire, connaissant la surface occupée par une molécule, la surface spécifique.

1. au sens de l'IUPAC ici

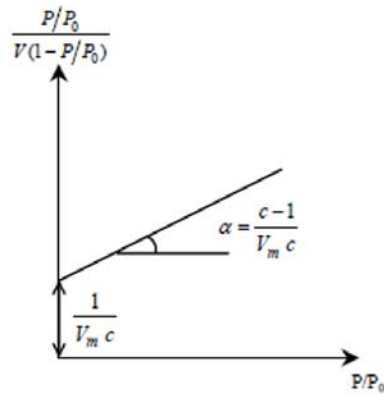


FIGURE 3.11 – Exemple de méthode de calcul pour déterminer le volume V_m d'une couche moléculaire de gaz adsorbé.

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées par méthode BET avec un appareil Micromeritics ASAP 2010 en utilisant de l'azote à une température de 77 K. Pour des matériaux possédant une surface spécifique faible ($< 1\text{m}^2/\text{g}$), comme c'est le cas pour les composites C/C, les mesures à l'azote ne sont pas optimales à cause de problèmes de condensation capillaire (condensation dans les pores). Il aurait été préférable de réaliser des mesures au Krypton qui possède une faible pression de vapeur saturante à 77 K mais nous ne disposions pas de ce type de mesure au laboratoire.

3.3.3 Distribution de tailles de pores mesurée par porosimétrie mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une technique destructive, qui permet d'obtenir les caractéristiques des matériaux solides poreux suivantes : porosité, distribution de la taille des pores (au-dessus de 4 nm) et densité.

Les mesures expérimentales ont été réalisées avec un porosimètre au mercure Micromeritics Autopore IV, sur quatre échantillons de porosités bien distinctes afin d'évaluer l'évolution de la taille des pores au cours du procédé de densification.

Pour la mesure, l'échantillon est d'abord placé dans un pénétromètre en verre. Avant d'injecter le mercure, le vide est réalisé dans le pénétromètre. Le mercure étant non mouillant, il faut exercer une pression pour le faire pénétrer dans les pores. Tandis que l'intrusion de mercure dans les macropores se produit dès les

basses pressions, une pression plus élevée est nécessaire pour forcer l'intrusion du mercure dans les pores plus petits. De cette façon, une large étendue de la taille des pores peut être mesurée (entre 4 nm et 800 μm). Le volume de mercure pénétrant le matériau est ainsi étudié en fonction de la pression appliquée. L'équation de Washburn indique que la pression nécessaire pour faire pénétrer le mercure dans les pores cylindriques est inversement proportionnel à leur rayon r :

$$P_{Hg} = \frac{2\sigma \cos \Theta}{r_p} \quad (3.5)$$

L'exactitude du résultat dépend de la tension superficielle du mercure σ et de l'angle entre le bord du ménisque et la paroi Θ (angle de mouillage). Le facteur 2 est correct pour un pore parfaitement rectiligne. Il y a donc une certaine imprécision à utiliser cette formule dans une situation réelle.

Les gammes de pression utilisées pour l'ensemble des échantillons sont les suivantes :

- De la pression atmosphérique à 30 psi (2 bars) pour la mesure basse pression, avec une précision du capteur de pression de 1%.
- De 30 psi (2 bars) à 60 000 psi (4000 bars) pour la mesure haute pression, avec une précision du capteur de pression de 0,1%.

On peut ainsi remonter à la distribution par volume des tailles de pores des échantillons en portant le volume de mercure ayant pénétré l'échantillon en fonction de la pression appliquée, puis en utilisant l'équation 3.5 pour passer de la pression aux tailles de pores. La figure 3.12 montre un exemple de résultat issu de la référence [298]. Le diagramme de distribution de tailles de pores ainsi généré permet d'observer les différentes familles de pores (classées selon leur taille) et de connaître la proportion de pores dans chacune de ces familles.

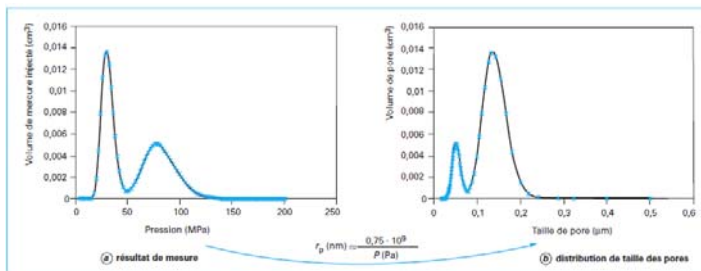


FIGURE 3.12 – Exemple de résultats obtenus avec de la porosimétrie à mercure [298].

3.4 Perméamétrie aux gaz

Comme présenté au chapitre 2 il existe plusieurs méthodes de mesures de perméamétrie aux gaz. Lasseux et Jeannot [224, 225] ont développé un dispositif basé sur l'envoi de variations de pression, sans débitmétrie. Cependant cette méthode s'avère davantage adaptée aux milieux très peu poreux ; elle n'a pas été choisie ici car elle n'est pas appropriée aux basses pressions présentes en CVI.

Un appareil de perméamétrie avait été construit au LCTS pour mesurer la perméabilité aux gaz à basse pression (5 à 30 kPa) des composites C/C [15, 42]. Depuis ces derniers résultats aucune mesure n'a été faite sur ce dispositif. Tout les appareils ont été recalibrés et remontés, et certaines mises à jour ont dû être effectuées. Seul l'azote a été utilisé comme gaz de travail. Les expériences ont été réalisées à température ambiante ; en effet, il a été montré que des mesures à haute température donnent les mêmes résultats sur la perméabilité et la correction de Klinkenberg [223]. Le dispositif est présenté plus en détail ci-après.

3.4.1 Présentation du principe et du dispositif expérimental

Le principe consiste à injecter un gaz, ici de l'azote, à l'entrée de la cellule contenant l'échantillon.

Pour réaliser une mesure, un échantillon (de section A et de longueur L) est inséré dans une cellule de mesure, en s'assurant qu'il soit correctement placé sans compression ni fuites latérales. Le gaz va traverser l'échantillon en appliquant une pression de sortie plus basse de l'autre côté de celui-ci, via une pompe à vide. Les valeurs de chute de pression ΔP sont mesurées en faisant varier la pression de sortie P_s et le débit massique d'azote Q . Les mesures sont effectuées à l'état d'équilibre, puisque les temps transitoires sont courts pour ce type de milieu ayant perméabilités de l'ordre de 0,1 à 100 Darcy. Les valeurs sont enregistrées une fois que les valeurs de pression se sont stabilisées. La perméabilité est ensuite obtenue grâce à la relation de $Q/\Delta P$ en régime stationnaire :

$$\frac{Q}{\Delta P} = \left[\frac{K}{\mu} \underbrace{\left(P_s + \frac{\Delta P}{2} \right)}_{P_{moy}} + \mathcal{D}_K \right] \frac{A}{L} \frac{M}{RT} \quad (3.6)$$

En traçant $Q/\Delta P$ en fonction de la pression moyenne P_{moy} on obtient une droite grâce à laquelle le coefficient de diffusion de Knudsen \mathcal{D}_K peut être déterminé à partir de l'équation de l'ordonnée à l'origine b , et la perméabilité K à partir de l'équation de la pente a .

$$b = \mathcal{D}_K \frac{A M}{L \mathcal{R} T} \quad (3.7)$$

$$a = \frac{K A M}{\mu L \mathcal{R} T} \quad (3.8)$$

La figure 3.13 montre un exemple de courbe obtenue sur un échantillon : la relation linéaire est bien vérifiée.

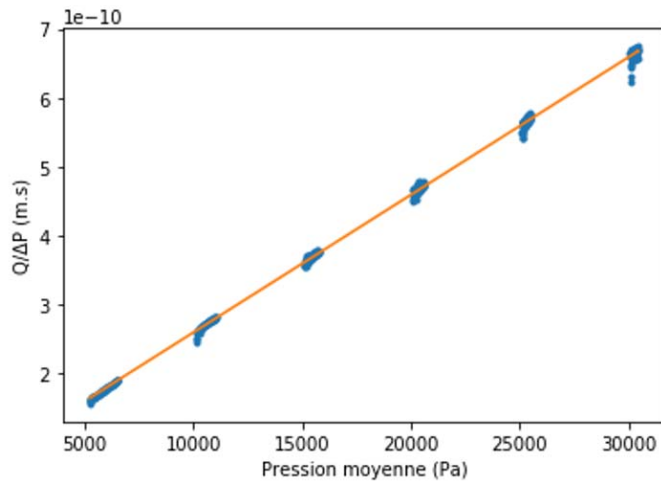


FIGURE 3.13 – Exemple de résultats expérimentaux représentant $Q/\Delta P$ vs. P_{moy} et l'ajustement de l'équation (3.6).

Un schéma descriptif du montage est détaillé figure 3.15.

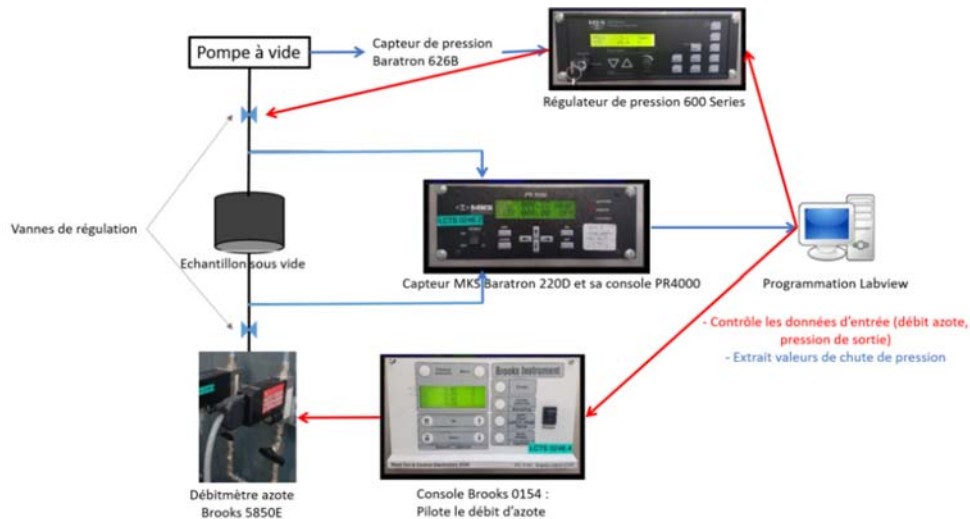


FIGURE 3.14 – Schéma détaillé du dispositif de perméamétrie.

Le débitmètre massique d'azote Brooks 5850E autorégulé est alimenté et piloté par une console Brooks 0154. La consigne envoyée par la console et la valeur retournée par le débitmètre sont en pourcentage du débit maximum (0,1 normo-litre/min). Le débitmètre peut fonctionner sous 3 modes : ouvert, fermé, réglé. Le mode ouvert revient à demander un débit maximal (donc une consigne à 100%). Dans le mode réglé, l'utilisateur peut choisir précisément le pourcentage de débit souhaité. Dans le mode fermé aucun gaz n'est envoyé (0%). Il est possible de communiquer avec les débitmètres grâce à un ordinateur via le logiciel SmartDDE développé par Brooks.

La régulation de la pression en aval est effectuée grâce à la pompe à vide en fonctionnement continu et grâce à trois appareils MKS : un capteur de pression absolue Baratron 626B, une vanne papillon pilotée 253B-20-40-1, et un régulateur 600 Series. Le régulateur permet d'envoyer les consignes de pression et de recevoir les valeurs mesurées directement sur l'ordinateur. Le régulateur 600 Series reçoit la valeur de pression retournée par le capteur Baratron 626B et lui renvoie la consigne demandée par l'utilisateur. Si la pression actuelle est plus élevée que la consigne, le capteur ouvrira (avec une amplitude plus ou moins grande dépendant de l'écart consigne/valeur réelle) la vanne papillon placée en amont de la pompe à vide jusqu'à atteindre la pression souhaitée. Si la pression actuelle est moins élevée que la consigne, le capteur fermera la vanne papillon.

Le régulateur 600 Series permet également de jouer sur deux paramètres :

- "le gain" qui représente la rapidité d'ouverture de la vanne, la diminution du gain entraîne une précision plus grande mais un temps de stabilisation rallongé voire même inaccessible lorsque le débit d'entrée est trop fort.
- "le lead" représente un intervalle de temps pendant lequel la vanne ne va pas osciller lorsque la pression de sortie est « atteinte ». Le lead est plus facile à atteindre lorsque le débit est faible car la pression ne monte pas trop vite. Si la pression augmente trop dans le temps imparti, l'électrovanne se rouvre et la pression retombe.

Le réglage du gain et du lead est propre à chaque échantillon. Un réglage général de 30% du gain et 5s pour le lead a permis d'obtenir des valeurs fiables. Les oscillations sont convenablement amorties pour les matériaux les moins densifiés et très faibles pour les plus densifiés.

Le détecteur de chute de pression (MKS PR4000) est connecté en dérivation par rapport à la cellule comportant l'échantillon.

Les appareils sont reliés entre eux par des tubes de métal fins de 4mm de diamètre. La longueur des tubes est de 225cm avant la préforme et de 190cm après. La préforme quant à elle est cylindrique, de diamètre 15,3mm et de longueur 12mm. Le montage a donc une longueur totale de 416,2cm.

Enfin, tous les appareils sont connectés à l'ordinateur grâce à des liaisons par port série.

3.4.2 Mise en place d'un programme Labview

Afin d'optimiser le montage, il a été proposé d'automatiser la prise de mesures lors des essais. Pour cela, une version antérieure d'un programme LabVIEW développé par Klein [15] a été modifiée avec l'aide d'un assistant ingénieur afin de piloter les machines avec précision.

L'algorithme du programme Labview est présenté ci-après.

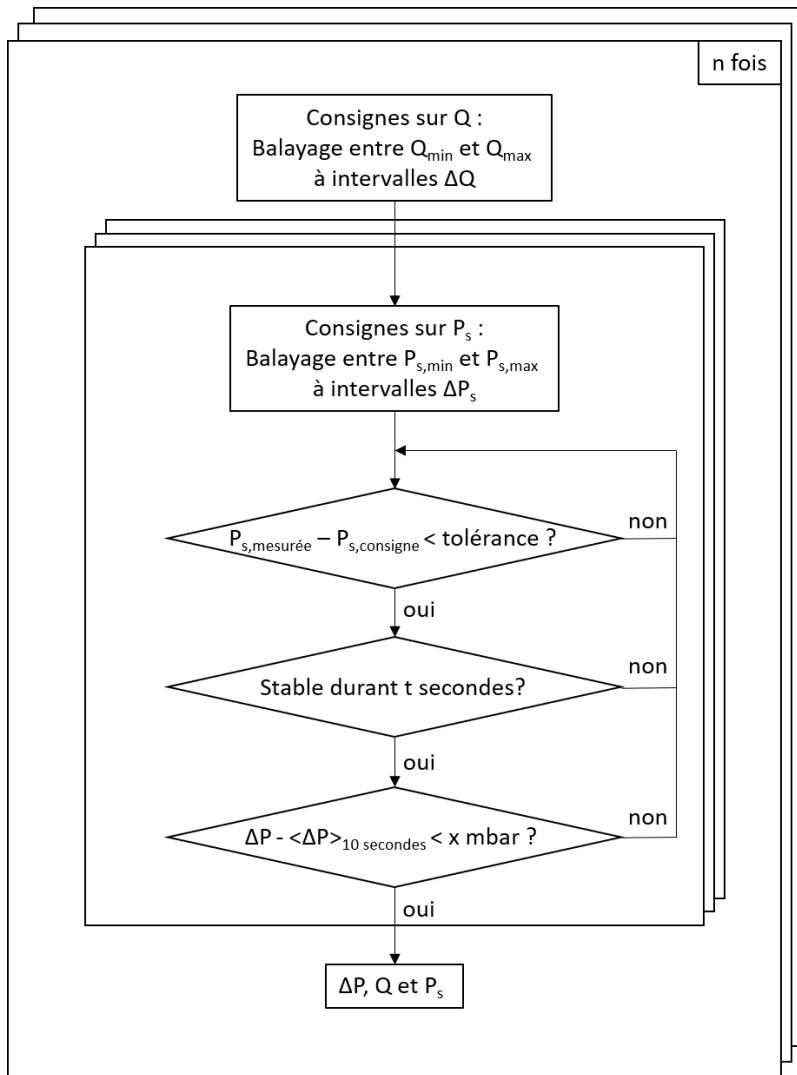


FIGURE 3.15 – Algorithme du programme Labview pour obtenir le trio de valeurs Q , P_s et ΔP nécessaires au calcul de perméabilité.

Le programme offre plusieurs paramètres à remplir manuellement :
 - La plage de débit Q : on balaye la plage de débit du minimum Q_{min} au maximum

Q_{max} avec un pas ΔQ .

- Pression de sortie P_s imposée : on balaye la plage de pression de sortie du minimum $P_{s,min}$ au maximum $P_{s,max}$ avec un pas ΔP_s .
- Nombre de cycles : on peut réaliser n cycles de mesures pour étoffer les résultats et valider la répétabilité des essais. Cinq cycles ont été réalisés pour nos mesures.

Quatre autres paramètres peuvent être ajustés sur le programme LabView qu'il n'est pas nécessaire de modifier lors des tests. Ces paramètres s'apparentent à des contraintes appliquées au programme pour qu'il enregistre des valeurs seulement quand le système est en régime stationnaire. Ces quatre paramètres sont :

- La tolérance sur la pression de sortie : le programme LabView n'enregistrera pas de valeurs tant que la différence entre la pression de sortie imposée et la pression de sortie réelle est supérieure à la tolérance.
- Durée minimale de correspondance : lorsque le régime stationnaire est atteint, on vérifie la pression de sortie réelle. Elle doit rester au minimum t secondes valide dans le domaine de la plage de pression de sortie pour être validée.
- La tolérance de stabilité du signal de ΔP : on impose un écart maximal de x mbar entre la valeur lue instantanément et la moyenne des valeurs des 10 dernières secondes. Cela permet de maîtriser au mieux les phénomènes d'oscillation.

3.4.3 Incertitude des mesures

Les principales incertitudes des mesures expérimentales affectant le calcul de perméabilité sont les suivantes :

- Le débit Q : le programme LabView n'affiche que le débit imposé par l'utilisateur et non le débit réel affiché sur l'appareil. Une variation maximum de $\pm 0,2\%$ a été relevée.
- La pression de sortie P_s : il est difficile d'atteindre ou de maintenir une pression constante car la vanne de régulation oscille entre ouverture trop forte et trop faible. La pression de sortie est affichée en temps réel par le programme LabView et présente une incertitude de ± 10 Pa.
- La différence de pression ΔP : le capteur de différence de pression est sensible à la variation de la pression de sortie. Lorsque la pression de sortie oscille, cette oscillation se répercute sur cette valeur. Considérer une erreur maximale de ± 10 Pa due à l'oscillation est correct au vu de la précision intrinsèque du capteur.
- La viscosité μ : la viscosité de l'azote est ici considérée pour 25°C et 1 atmosphère. La viscosité est dépendante de la température avec une variation de $\pm 1,68\%$ de la valeur nominale.
- La température T : la température est considérée à 25°C en moyenne, une variation possible de $\pm 1^\circ\text{C}$ a été prise en considération.
- La longueur de l'échantillon L : la longueur des échantillons est de l'ordre du

centimètre avec une incertitude due à la mesure par un pied à coulisse de $\pm 0,1$ mm.

On en conclut que les incertitudes sur la perméabilité sont de l'ordre de ± 10 %, ce qui correspond également aux écarts obtenus sur la répétabilité des mesures.

3.5 Diffusion de la chaleur

Les propriétés thermiques (capacité calorifique et diffusivité thermique) des fibres et de la matrice étant différentes, il est intéressant de caractériser chacun des constituants élémentaires et d'estimer si la compréhension des propriétés à échelle microscopique est suffisante pour décrire les propriétés à échelle macroscopique. Les propriétés des composites ont également été mesurées. Les différentes techniques employées sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU 3.1 – Les différentes techniques employées pour mesurer les propriétés thermiques sur constituants élémentaires ou sur composites.

	Capacité calorifique	Diffusivité thermique
Fibre	Dispositif pulse de température (T variable) Section 3.5.1	Dispositif laser LCTS (T variable) Section 3.5.2
Matrice	Néant (Valeurs prises dans la littérature)	Dispositif laser LCTS (T variable) Section 3.5.2
Composite	Néant (Valeurs prises dans la littérature)	Dispositif Flash LCTS (T_{amb}) et LFA (T variable) Section 3.5.3

Toutes ces mesures ont été réalisées sur la base de montages pré-existants dans lesquels la détection du signal thermique est opérée par une caméra IR au lieu des détecteurs originaux. Les dispositifs expérimentaux ont été modernisés et revalidés à l'occasion. Le calcul du ratio du rayonnement par rapport à la conduction a été calculé pour nos échantillons :

$$\frac{4\sigma T^3 d_p}{s} = 6.10^{-4} \quad (3.9)$$

avec λ_{sb} la conductivité thermique du solide et σ_b la constante de Stefan-Boltzmann. Les échanges radiatifs sont 10000 fois plus petit que la conduction, ils sont donc

négligeables et ne seront donc pas pris en compte dans cette thèse.

3.5.1 Mesures de capacité thermique sur fibres

Le principe du dispositif [261] est de chauffer par effet Joule une fibre (jusqu'à 1500 °C), placée sous vide secondaire, à une température souhaitée T_c en appliquant une tension de chauffage U_c ; puis, une modulation de tension ΔU est imposée à une fréquence f pour créer une modulation de température ΔT autour de la température T_c . La réponse thermique modulée de la fibre est enregistrée par une caméra thermique infra-rouge pour différentes fréquences. L'exploitation des données recueillies permet de calculer le déphasage entre la modulation de tension imposée et la modulation de température de la fibre, nécessaire pour évaluer la capacité thermique c_P . Le principe du montage est présenté figure 3.16, il est constitué de :

- Deux pompes : une à vide primaire et l'autre à vide secondaire, permettant de travailler dans un environnement neutre.
- Plusieurs moteurs à pas micrométrique, servant à déplacer la fibre sur le plan (x, y) ou à la mettre en tension selon l'axe z .
- Une alimentation électrique KEPCO BHK 1000-0.2MG qui chauffe la fibre à la température souhaitée par effet Joule.
- Un capteur de force qui mesure la tension de la fibre.
- Une caméra infra-rouge FLIR SC7000 qui mesure le profil de température le long de la fibre par rapport au point d'excitation laser.
- Une chaîne de pilotage, acquisition et traitement des données, avec les logiciels Labview, Altair et AltairLI.
- Le DSP Lock-In Amplifier SR830 utilisé comme générateur de fréquence.

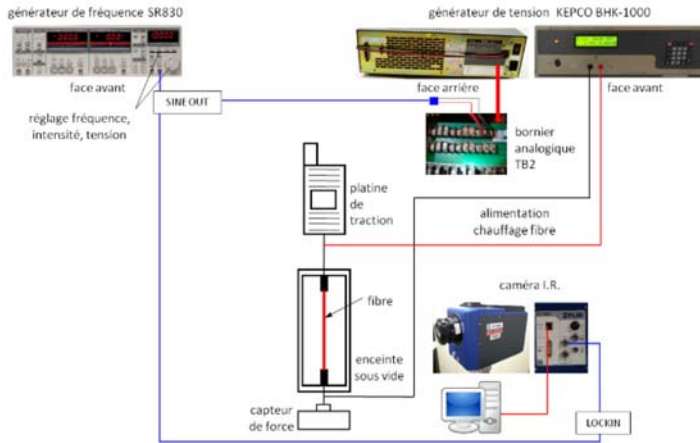


FIGURE 3.16 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de capacité thermique sur micro-filament.

L'alimentation KEPCO dispose d'une entrée numérique pilotable par ordinateur permettant de chauffer la fibre à la température T_c , et d'une entrée analogique qui permet de créer la modulation de température ΔT . Le DSP Lock-In Amplifier SR830 permet de générer la fréquence de modulation de tension ΔU qui est surimposée à la tension de chauffage en reliant la sortie SINE OUT du SR830 aux bornes d'un bornier analogique TB2 situé en face arrière de l'alimentation KEPCO. Cette fréquence est également envoyée sur la caméra infra-rouge FLIR SC7000 par son port Lock-in. La tension de modulation est réglée manuellement sur le SR830, la tension de chauffage est réglée par l'intermédiaire de l'interface PC (programme LabView). La tension de modulation ne doit pas dépasser 10% de la tension de chauffage ($\Delta U_{max} = 0,1U_c$).

Pour chaque température de chauffage, donc pour chaque couple de tension de chauffage et de modulation de tension ($U_c, \Delta U$) imposé, on enregistre la réponse thermique de la fibre avec la caméra infra-rouge (sur environ 5000 images), et ceci pour chaque fréquence de modulation (pour une fibre de carbone : 2, 4, 6, 8, 10, 12 Hz). Il faut veiller à maintenir la fibre en légère tension et à correctement mesurer la température de la fibre avec le pyromètre. La relation permettant de calculer la capacité thermique c_P est [261] :

$$c_P(T) = \frac{-U'I \tan d}{\pi m_f f} \quad (3.10)$$

Avec :

- U' la dérivée de la tension de chauffage U par rapport à la température T_c : $U' = \frac{\Delta U}{\Delta T}$ ou $\frac{U_c}{T_c}$
- I le courant traversant la fibre
- m_f la masse de la fibre
- f la fréquence de la modulation de tension
- $\tan d$ la tangente du déphasage entre le courant modulé et la réponse thermique de la fibre

En traçant $\tan d = f(f)$, les points de mesure sont presque alignés, on peut ainsi déterminer par régression linéaire la pente de $\tan d = f(f)$. Mais, pour des températures de chauffage plus faibles, l'alignement des points de mesure est moins prononcé (Fig. 3.17). Il y a donc plus d'incertitude sur les valeurs de capacité calorifique mesurées pour des températures plus basses. Dans ce cas, on pourrait définir une évolution sous forme de polynôme d'ordre 2 et utiliser la pente à l'origine à la place de la pente d'une droite.

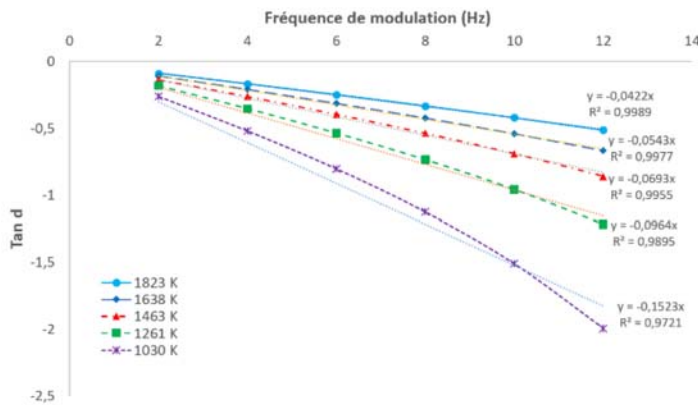


FIGURE 3.17 – Courbes $\tan d = f(f)$ à différentes températures.

Il faut calculer la masse de la fibre avec son rayon r_f , sa longueur L_f et sa masse volumique ρ_f . Le rayon est mesuré avant l'essai soit par microscopie optique soit par diffraction laser. La mesure par diffraction laser est une mesure par excès du rayon : cette méthode n'est pas précise induisant une grande incertitude ($\approx 10\%$).

3.5.2 Mesures de diffusivité thermique sur fibre et micro-composite

Le dispositif mis en place pour les mesures de capacité thermique peut aussi être utilisé pour remonter à la diffusivité thermique longitudinale sur fibre ou micro-composite. Les mesures peuvent également se faire à des températures allant jusqu'à 1500 °C. La mesure repose sur une technique sans contact qui consiste à exciter localement le matériau à l'aide d'un faisceau laser modulé et à mesurer directement la réponse en température de l'échantillon. Il s'agit du même dispositif que celui décrit section 3.16, mais en rajoutant des appareils pour créer le faisceau laser modulé (voir figure 3.18) :

- Une source laser ayant pour but de chauffer localement la fibre.
- Un objectif de microscope pour focaliser le laser sur la fibre.
- Un hacheur mécanique qui module l'apport de chaleur par le laser. Ce hacheur est alimenté par un générateur de fréquence qui commande son ouverture et sa fermeture.

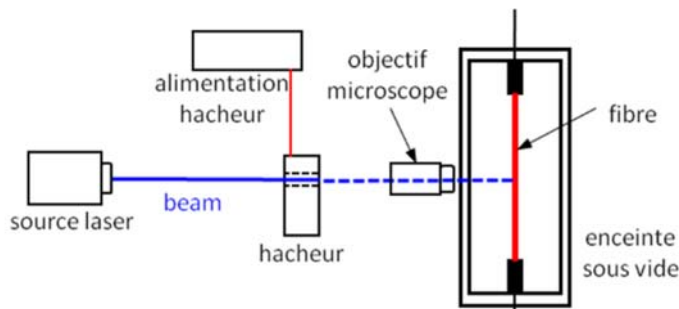


FIGURE 3.18 – Schéma du dispositif expérimental de mesure de diffusivité thermique sur micro-filament.

La fibre, sous vide dans l'enceinte, est soumise à un laser qui passe dans un hacheur électromagnétique avant d'atteindre la fibre. Le hacheur est alimenté par un générateur de fréquence à une fréquence choisie. Cette même fréquence est également fournie à la caméra thermique sur le port Lock-in : c'est la fréquence de référence. La fibre reçoit donc un flux périodique de fréquence f .

La détection synchrone compare le signal d'entrée, qui module le laser, et le signal thermique émis par la fibre, mesuré par la caméra. Les données sont traitées par le logiciel AltairLI pour extraire la différence d'amplitude $A(x)$ et le déphasage $\phi(x)$ entre les deux signaux en fonction de la distance x du point d'excitation laser le long de la fibre. On peut alors tracer $\ln A(x) = \ln A_0 - Z_r x$ et $\phi(x) = \phi_0 - Z_i x$

en fonction de la position le long de la fibre (pixel), les pentes des deux courbes correspondant à Z_r et Z_i (voir figure 3.19).

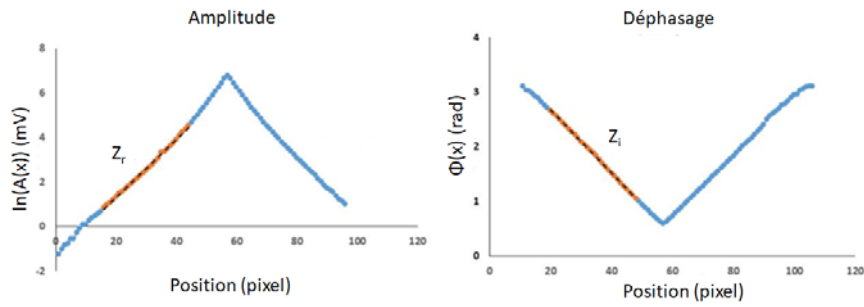


FIGURE 3.19 – Variation de l’amplitude (à gauche) et du déphasage (à droite) le long du mono-filament.

A partir des pentes de ces deux graphiques, on peut remonter à la diffusivité thermique avec la formule suivante [261] :

$$a = \frac{\pi f}{Z_r Z_i} \quad (3.11)$$

En effectuant les mesures pour plusieurs fréquences de référence (une dizaine), on trace $Z_\pi = Z_r Z_i$ en fonction de πf et on récupère la pente égale à $\frac{1}{a}$ (voir figure 3.20).

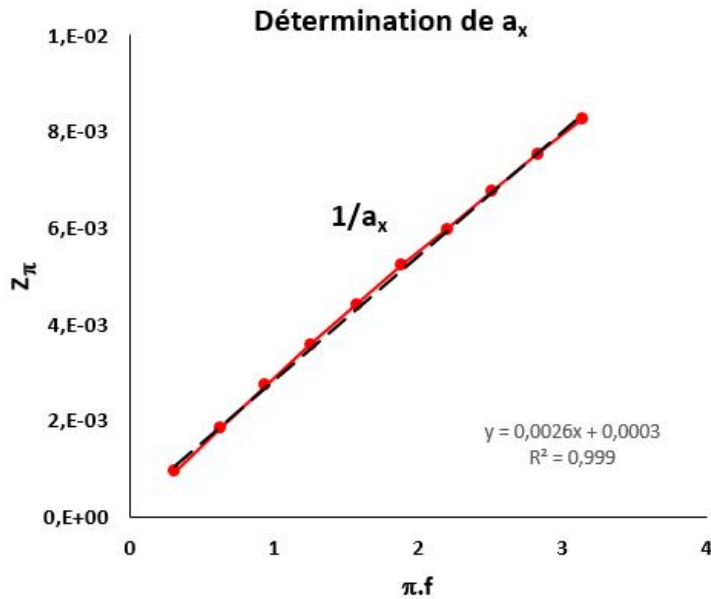


FIGURE 3.20 – Détermination de la diffusivité thermique, à partir des pentes du déphasage et du logarithme de l’amplitude le long de la fibre.

3.5.3 Mesures de diffusivité thermique sur échantillons macroscopiques

La méthode flash, développée par Parker en 1961 [270], est sans doute l’une des techniques les plus connues pour déterminer la diffusivité thermique d’un matériau. Le principe consiste à soumettre la face avant d’un échantillon à une impulsion de flux de chaleur de courte durée par rapport au temps caractéristique de diffusion du matériau. Ensuite, l’évolution de la température au cours du temps (thermogramme) est mesurée sur la face arrière. Cette mesure peut s’effectuer soit par contact (thermocouples) soit par l’intermédiaire d’un détecteur focalisé sur la surface (photodiode ou caméra IR).

Un dispositif de mesure flash à température ambiante [299] a été remis en place au LCTS en utilisant une lampe flash pour irradier la face avant d’un échantillon et en mesurant la réponse en température face arrière avec une caméra infra-rouge. Un schéma du dispositif est présenté figure 3.21.

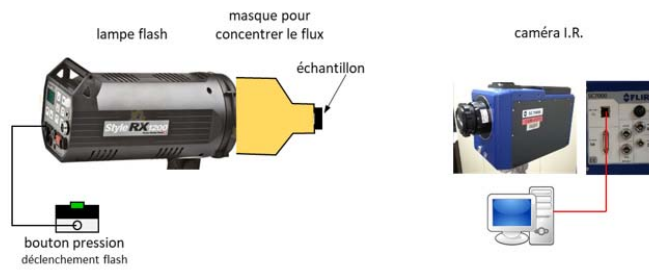


FIGURE 3.21 – Principe de la mesure flash mise en place au laboratoire.

L'échantillon doit être mince pour observer un signal transitoire exploitable en face arrière. Idéalement, pour les composites étudiés ici, les échantillons devaient avoir une épaisseur comprise entre 1,5 et 2 mm. Il faut ensuite placer l'échantillon à une certaine distance de la lentille de la caméra IR de sorte à obtenir une image nette de l'échantillon. Cette distance était d'environ 30 cm. La lampe flash est ensuite alignée avec le reste du montage. Sa puissance a été fixée au maximum, soit une impulsion de 1200 Ws, pour avoir une bonne amplitude des thermogrammes. Entre le porte échantillon et la caméra IR, un tube a été placé pour limiter le rayonnement de la lampe flash capté par la caméra. Il a également servi à limiter le bruit ambiant. Pour certains échantillons poreux, afin de favoriser le transfert thermique, il peut être conseillé de couvrir la face avant d'une fine pellicule noire, comme du scotch carbone ou du spray graphite.

L'essai s'effectue en trois étapes :

- 1) démarrage de l'acquisition de la caméra,
- 2) déclenchement du flash,
- 3) arrêt de l'acquisition de la caméra.

Un exemple de thermogramme obtenu sur nos échantillons est présenté figure 3.22.

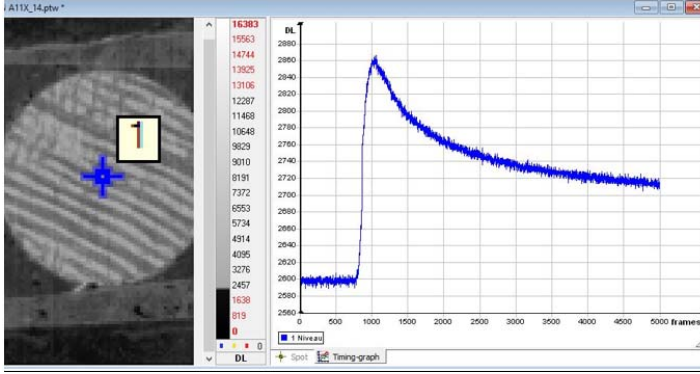


FIGURE 3.22 – Exemple de thermogramme d'un composite C/C avec la mesure flash de laboratoire.

Le signal en face arrière présente l'avantage d'être continu et de faible amplitude. Dans le cas idéal où la durée d'impulsion peut être considérée comme négligeable, la distribution du flux homogène sur la face avant, et les pertes thermiques négligeables, Parker a obtenu une solution semi-analytique du problème de diffusion de la chaleur, de laquelle il a extrait une formule très simple pour déterminer la diffusivité thermique :

$$a = 0,139 \frac{e^2}{t_{1/2}} \quad (3.12)$$

avec a la diffusivité thermique, e l'épaisseur de l'échantillon et $t_{1/2}$ le temps de "demi-montée". Graphiquement ce temps de "demi-montée" correspond au temps mis pour atteindre la moitié de la température asymptotique finale. En théorie, un point quelconque du thermogramme peut permettre d'estimer la diffusivité thermique. Néanmoins la courbe de sensibilité réduite de la diffusivité thermique permet de mettre en évidence que le maximum de sensibilité à la diffusivité thermique est atteint au demi temps de montée. C'est aussi le point pour lequel l'erreur due au bruit de mesure sur la température aura une influence minimale [300].

Dans notre cas on observe une décroissance du signal après avoir réalisé une impulsion de chaleur représentative des pertes thermiques. Dans ce cas, le modèle de Parker n'est pas judicieux à utiliser. Malgré toutes les précautions prises pour se placer au plus près d'un cas adiabatique, il reste nécessaire de prendre en compte les pertes thermiques par les faces avant et arrière. Pour cela, Degiovanni [301] a proposé la méthode dite des temps partiels, qui consiste à considérer plusieurs températures à différents temps de montée caractéristiques : $t_{1/3}$, $t_{1/2}$, $t_{2/3}$, $t_{5/6}$ (cf.

figure 3.23).

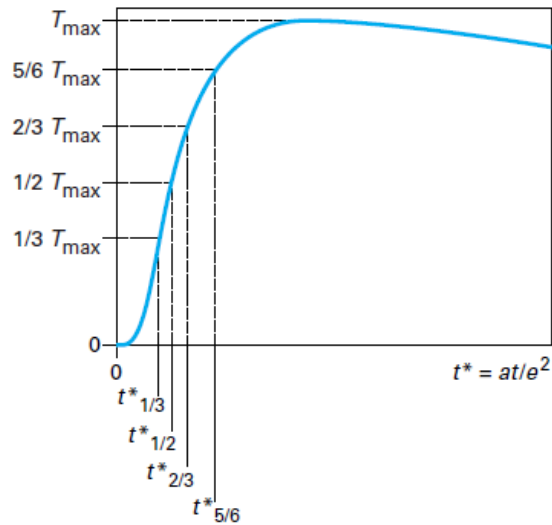


FIGURE 3.23 – Temps caractéristiques d'un thermogramme avec la méthode de Degiovanni [300].

Trois valeurs de la diffusivité peuvent être estimées à partir des expressions ci-dessous, et il est possible d'effectuer une moyenne des trois pour minimiser l'influence du bruit de mesure.

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,818 - 1,708 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right) + 0,885 \left(\frac{t_{1/3}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[0,954 - 1,581 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right) + 0,558 \left(\frac{t_{1/2}}{t_{5/6}} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

$$a = \frac{e^2}{t_{5/6}} \left[1,131 - 1,222 \left(\frac{t_{2/3}}{t_{5/6}} \right) \right] \quad (3.15)$$

Ce modèle est simple et prend en compte les pertes thermiques mais un autre problème se pose : la surface des échantillons étant rugueuse et poreuse, le rayonnement du flash n'est absorbé qu'à partir d'une certaine épaisseur de l'échantillon avant d'être converti en chaleur diffusée jusqu'à la face arrière se traduisant par

une décroissance exponentielle du flux de chaleur J_Q dans le matériau :

$$\begin{cases} J_Q(x, t) = B \exp(-\sigma x) & \text{pour } t=0 \\ J_Q(x, t) = 0 & \text{pour } t>0 \end{cases} \quad (3.16)$$

Où x est la position dans l'échantillon et σ l'inverse de la longueur de pénétration, aussi appelée opacité.

Un code a été créé dans le cadre d'un stage au LCTS [302] pour résoudre l'équation de chaleur pendant une mesure flash en appliquant des conditions limites et initiales qui dépendent de la longueur de pénétration à travers l'équation (3.16) et des pertes thermiques en face arrière. Les pertes thermiques sont quantifiées grâce au coefficient d'échange thermique h_t :

$$J_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = h_t(T - T_0) \quad (3.17)$$

On va ensuite chercher à modéliser le thermogramme qui coïncide au mieux avec le thermogramme expérimental en faisant varier trois paramètres qui sont : la diffusivité, le coefficient de pertes ($\alpha = \frac{h_t}{\rho c_p}$), et la longueur de pénétration L_p . En sortie du code une valeur optimale pour ces 3 paramètres est donné.

Ces mesures de laboratoire ayant été faites seulement à température ambiante, des mesures à hautes températures ont été effectuées avec un appareil LFA 457 de la marque Netzsch, situé au laboratoire ICMCB. Le principe est le même qu'avec la lampe flash mais l'échantillon est placé dans une cellule sous atmosphère contrôlée et la source d'impulsion est un laser. Un schéma simplifié est présenté figure 5.11.

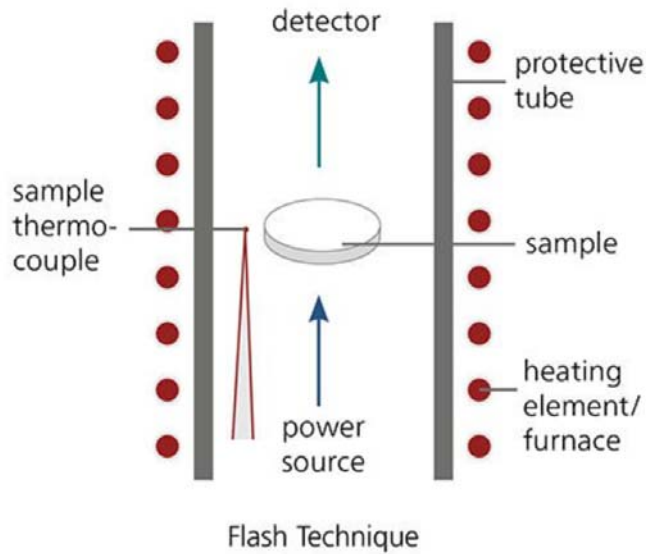


FIGURE 3.24 – Principe de la mesure flash laser sur l'appareil LFA 457 de Netzsch (image issue de la brochure produit de l'appareil).

Les incertitudes annoncées pour ce dispositif sont de l'ordre de 3%. Les valeurs de diffusivités thermiques obtenues par le LFA ont été directement obtenues via le logiciel Proteus, en prenant en compte les pertes thermiques et la longueur de pénétration.

3.6 Méthodes numériques

Nous avons cité, au chapitre précédent, différentes méthodes numériques permettant de déterminer les propriétés effectives (diffusivité de gaz, perméabilité, conductivité thermique) d'un milieu hétérogène. Dans notre cas tous les calculs de transport gazeux ont été effectués sur les images de tomographie des nos échantillons à partir de codes développés au laboratoire. Des simulations de diffusion gazeuse ont été réalisées (en régimes binaire et de Knudsen) en utilisant la méthode de Monte/Carlo de marches aléatoires [160, 166, 204, 303]. D'autres simulations ont été faites avec un solveur Volumes Finis développé par Descamps [304] pour le transport visqueux. Le détail de ces méthodes numériques est présenté dans les sections suivantes.

3.6.1 Simulations numériques de diffusion gazeuse : marches aléatoires

Les simulations de diffusion gazeuse basées images ont été effectuées avec le code de calcul DMC développé par Vignoles [303]. Cet algorithme, basé sur les marches aléatoires, permet de déterminer les tenseurs de diffusivité d'une image constituée d'une phase fluide (isotrope) et d'une phase solide imperméable au gaz. Le principe consiste à introduire aléatoirement un grand nombre de marcheurs aléatoires (ici $N_m = 10000$), dans la phase fluide. Ces marcheurs vont se déplacer en ligne droite selon des directions aléatoires jusqu'à ce qu'ils atteignent la fin de leur libre parcours \mathcal{L} (qui simule une collision molécule-molécule) ou une paroi. Ensuite, les marcheurs prennent un nouveau chemin, soit selon une orientation aléatoire à densité isotrope après une collision molécule-molécule, soit selon une loi en cosinus de Knudsen après une collision molécule-paroi [305]. La marche nécessite une détection de la présence des parois dans chaque cellule, ce qui est commodément effectué par la méthode du SMC [296]. L'algorithme de marches aléatoires est illustré figure 3.25. L'obtention d'un coefficient de diffusion effectif moyen nécessite que les marcheurs se déplacent pendant un temps suffisamment long dans l'image initiale. Par conséquent, quand un marcheur aléatoire arrive au bord d'une image, il est autorisé à revenir dans l'image par le bord opposé. Deux séries de coordonnées (et vecteurs directeurs) doivent être suivies séparément : les coordonnées locales de la molécule à l'intérieur de l'image, et les coordonnées globales, qui sont utilisés pour le calcul des déplacements totaux. Il existe plusieurs possibilités pour déterminer les coordonnées locales après avoir franchi un bord : (i) la réflexion (symétrie), (ii) la réentrée par la face opposée (translation), (iii) la réintroduction aléatoire dans l'espace poreux (translation aléatoire), (iv) la réentrée à un emplacement aléatoire dans les pores de la face opposée. La condition (iv) est particulièrement bien adaptée au type d'image traité ici, elle permet une identification non biaisée des directions propres du tenseur de diffusivité [306].

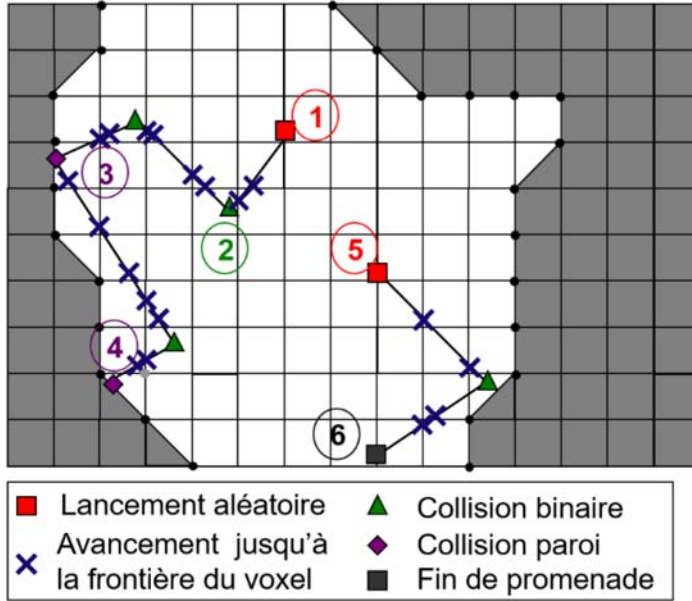


FIGURE 3.25 – Déplacement des marcheurs dans un exemple 2D.

Les coefficients de diffusion effectifs sont ensuite obtenus en utilisant la relation d'Einstein [155, 156, 166–168]. :

$$\underline{\underline{\mathcal{D}}}^{\text{eff}} = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ N_w \rightarrow \infty}} \frac{\text{cov}(\vec{\xi}, \vec{\xi})}{2t}, \quad (3.18)$$

où $\vec{\xi}$ est le vecteur de déplacement d'un marcheur depuis sa position initiale pendant son déplacement de durée t .

En fonction du nombre de Knudsen Kn , ou du libre parcours moyen imposé pendant le calcul, le coefficient de diffusion effectif tend vers une limite de diffusion binaire pour de faibles Kn et vers une limite de diffusion de Knudsen pour de grands Kn . La relation de Bosanquet [199] est généralement bien vérifiée pour les régimes intermédiaires :

$$\mathcal{D}_{\text{eff},i}^{-1} = \frac{\mathcal{D}_{b,i}^{-1} + Kn\mathcal{D}_{K,i}^{-1}}{1 + Kn} \quad (3.19)$$

La longueur des trajectoires obtenues en régime de Knudsen peuvent aussi être calculées avec cette méthode pour calculer les longueur de corde moyennes

(distance entre deux collisions avec la paroi). Il a été montré que ces longueurs de corde moyenne peuvent généralement donner des informations sur le diamètre moyen des pores [303].

3.6.2 Écoulements visqueux : PeSto

Les valeurs de perméabilités numériques sont obtenues à partir d'images par un changement d'échelle Stokes-Darcy [150, 307]. A faible nombre de Reynolds, il est suffisant de décrire le mouvement du fluide à partir des équations de continuité et de Stokes dans le domaine fluide Γ_f , soumis à des conditions aux bords d'adhérence à l'interface fluide/solide $\partial\Gamma_{fs}$:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \vec{u} = 0 & \text{dans } \Gamma_f \\ -\mu \nabla^2 \vec{u} = \nabla P & \text{dans } \Gamma_f \\ \vec{u} = 0 & \text{dans } \partial\Gamma_{fs} \end{cases} \quad (3.20)$$

Après homogénéisation [146, 147] ou prise de moyenne volumique [308], le comportement macroscopique s'avère obéir à la loi de Darcy [154] (Eq. (2.22) chapitre 2). Les valeurs numériques du tenseur de perméabilité peuvent être obtenues en faisant trois calculs numériques, dans lesquels le gradient de pression macroscopique $\nabla \langle P \rangle$ est attribué respectivement à $G_x \vec{e}_x$, $G_y \vec{e}_y$ et $G_z \vec{e}_z$, *i.e* le long des trois directions principales, alors que la vitesse est soumise à des conditions limites à gradient nul sur les bords. Les lignes du tenseur de perméabilité sont obtenus à partir du champ de vitesse calculé $\vec{u}(\vec{r})$ pour chaque essai :

$$K_{i,j} = -\mu \langle u_i \rangle G_j^{-1} \quad (3.21)$$

Le code PeSto (Permeability Stokes) est utilisé pour résoudre ces problèmes en utilisant un schéma de discrétisation des Volumes Finis. Une difficulté inhérente à la résolution des équations de Stokes réside dans le découplage entre la pression et la vitesse, ajouté au fait que la pression n'apparaît pas explicitement dans l'équation de continuité. Une des premières techniques pour pallier cette difficulté a été proposée par Chorin [309] : l'introduction d'une compressibilité artificielle. L'équation de continuité est remplacée par la suivante :

$$\beta^{-1} \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3.22)$$

où β est un paramètre numérique à ajuster afin d'assurer la contrainte de conservation la masse. Une valeur élevée du paramètre β permettra de restituer le comportement incompressible au détriment de la stabilité du schéma numérique.

Dans PeSto les équations de conservation de quantité de mouvement sont résolues par intégration en volumes finis ; le maillage est directement construit à partir

d'une conversion de la partie poreuse des images tomographiques : chaque voxel correspond à un volume de contrôle cubique, conduisant à un maillage complètement structuré. Les équations de conservation de quantité de mouvement discrétisées conduisent à un système linéaire à résoudre à chaque pas de temps. Le système matriciel creux est initialement assemblé dans un format creux de type "coordinates", puis converti dans un format "Compressed Sparse Rows". Le système est résolu avec une méthode de gradient biconjugué stabilisé (BiCGStab) [310], préconditionné avec une méthode ILU(0) (décomposition incomplète inférieure et supérieur ou "Incomplete Lower-Upper decomposition" (avec zéro remplissage)) [311]. 12 processeurs sont utilisés pour réaliser un calcul. Avec cette méthode faisant intervenir un terme de compressibilité artificielle, un calcul sur une image de 150x150x90 voxels (résolution : 8 μm /voxel) met plusieurs semaines à converger d'autant plus lorsque la porosité des échantillons est importante ; peu de calculs ont donc été effectués mais cela est suffisant pour vérifier si les valeurs calculées se rapprochent des points expérimentaux.

3.7 Conclusion

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les matériaux étudiés au cours de la thèse sur lesquels différents échantillons ont été extraits à divers stades de densification, afin de relier l'évolution des propriétés effectives à l'évolution de la structure fibreuse. Les moyens expérimentaux et numériques pour mesurer les propriétés effectives ont ensuite été présentés. Les propriétés thermiques ont été caractérisées uniquement de façon expérimentale sur constituants élémentaires (fibres et matrice) et sur macro-composites, la modélisation nécessitant de prendre en compte de nombreux facteurs que nous n'avons pas pu quantifier (anisotropie des propriétés, défauts/fissures, ...). Le tableau 3.1 de la section 3.5 récapitule les moyens expérimentaux utilisés. Les principaux inconvénients viennent des mesures sur constituants élémentaires qui sont très délicates à cause de la taille des éléments à caractériser et de leur fragilité. De plus, les mesures de capacité thermique sur fibres présentent des grandes incertitudes et les températures de mesure doivent être supérieures à 1000 K. D'autre part, aucun dispositif expérimental n'était à notre disposition pour mesurer la capacité thermique sur échantillons composites. Les autres méthodes de caractérisation pour la microstructure et les propriétés de transport de gaz semblent bien adaptées à l'obtention des propriétés voulues ; elles sont résumées dans le tableau suivant en considérant les améliorations possibles :

TABLEAU 3.2 – Les différentes techniques employées pour caractériser les propriétés effectives structurales et de transport de gaz sur les composites.

Propriété	Mesure expérimentale	Calcul numérique sur image 3D de tomographie	Améliorations possibles
Porosité	Pycnométrie hélium	Discrétisation interface par la méthode du SMC [296]	-
Surface spécifique	Adsorption BET azote	Discrétisation interface par la méthode du SMC [296]	Utilisation de Krypton pour les mesures BET ou réalisation de tomographies à plus haute résolution
Diamètre des pores	Porosimétrie mercure	Calculs DMC de longueurs de corde	Utiliser une mesure expérimentale non destructive
Perméabilité	Perméamétrie/diffusimétrie aux gaz	Calculs PeSto volumes finis	Trouver une méthode de calcul plus rapide
Diffusion de Knudsen	Perméamétrie/diffusimétrie aux gaz	Calculs DMC marcheurs aléatoires	
Diffusion binaire	-	Calculs DMC marcheurs aléatoires	Adapter le dispositif de perméamétrie/diffusimétrie aux mesures de diffusion binaire

Les chapitres suivants traiteront des résultats obtenus à partir de ces moyens de caractérisation : le chapitre 4 sera consacré à la microstructure et au transport de gaz, et le chapitre 5 aux propriétés thermiques.

Chapitre 4

Caractérisation structurale et propriétés effectives du transport gazeux dans les composites C/C

Sommaire

4.1	Évolution des propriétés géométriques	113
4.1.1	Porosité mesurée par pycnométrie hélium	113
4.1.2	Évolution de la surface volumique avec la porosité . . .	114
4.1.3	Distribution de tailles de pores mesurée par porosimétrie mercure	119
4.1.4	Calculs de longueurs de corde dans le solide	121
4.2	Résultats bruts pour la diffusion	124
4.2.1	Résultats des simulations numériques	124
4.2.2	Diffusion de Knudsen : résultats expérimentaux compa- rés à ceux des simulations numériques	126
4.3	Résultats bruts pour l'écoulement visqueux	127
4.4	Analyse des résultats bruts	131
4.4.1	Perméabilité : Comparaison avec des modèles et corrélations existantes	131
4.4.2	Diffusion de Knudsen : comparaison avec des modèles et corrélations existantes	134
4.4.3	Corrélations entre les différents modes de transport . . .	137
4.5	Conclusion	141

L'importance de connaître l'évolution de la structure et du transport gazeux dans les composites pendant l'étape de densification a été soulignée dans les chapitres précédents. De plus, il a été montré dans la section 2.4.2 qu'il y a un manque de données dans la littérature concernant le transport de gaz dans les milieux fibreux pour des porosités inférieures à 0,6. L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats bruts issus des caractérisations de la microstructure et du transport gazeux, et d'en obtenir des lois ou des corrélations utiles afin d'estimer le comportement des gaz dans différentes préformes fibreuses. La microstructure, la perméabilité et la diffusion des gaz sont étudiées expérimentalement et numériquement, avec les moyens décrits dans le chapitre précédent, sur des composites C/C à divers degrés d'infiltration (60% à 12% de porosité). Les résultats numériques et expérimentaux ont pu être comparés entre eux et avec des modèles déjà existants. En plus des résultats bruts obtenus, de très bonnes corrélations entre les divers modes de transport ont pu être mises en évidence et seront présentées en fin de chapitre.

4.1 Évolution des propriétés géométriques

4.1.1 Porosité mesurée par pycnométrie hélium

Les mesures de porosité par pycnométrie hélium ont été comparées aux porosités étudiées numériquement sur la base d'images obtenues par tomographie. Elles ont également été comparées à des porosités théoriques estimées directement à partir des densités connues des fibres et de la matrice ainsi que de leurs fractions dans le composite :

$$\rho_{cp} = \rho_f * \phi_f + \rho_m * \phi_m \quad (4.1)$$

où $\rho_f = 1,87 \text{ g.cm}^{-3}$ est la densité des fibres, $\phi_f = 0,28$ la fraction volumique des fibres qui reste constante, $\rho_m = 2,10 \text{ g.cm}^{-3}$ la densité de la matrice en pyrocarbone et $\phi_m = 1 - \varepsilon - \phi_f$ la fraction volumique de matrice.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.1. Les incertitudes sur les mesures expérimentales ne dépassent pas les 3% (voir section 3.3.1) et les incertitudes numériques ont été estimées en comparant les porosités calculées sur des images binarisées avec des seuils légèrement différents. Les résultats entre valeurs théoriques et expérimentales sont très proches, mais la différence avec les valeurs numériques n'est pas négligeable. Les porosités numériques semblent être légèrement surestimées ce qui peut venir d'une perte d'information après discrétisation de l'interface pore/solide ou de la résolution des images de tomographie qui n'est pas assez haute pour fournir des résultats précis.

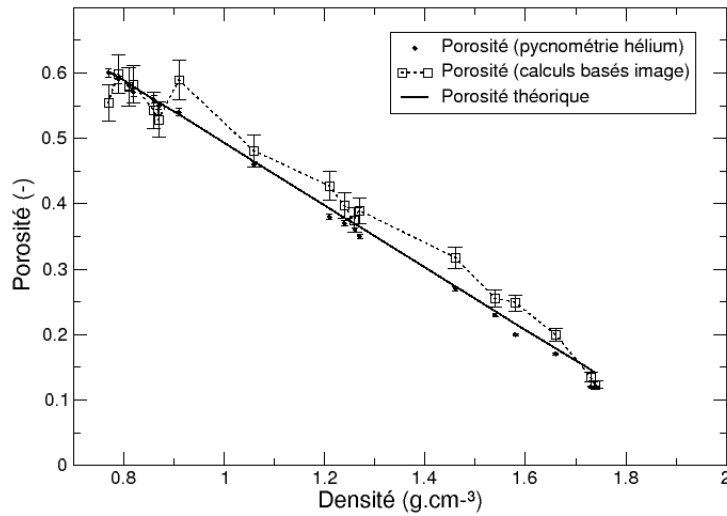


FIGURE 4.1 – Comparaison entre porosités numériques, expérimentales et théoriques pour tous les échantillons.

4.1.2 Évolution de la surface volumique avec la porosité

Étant donné que la surface spécifique est une propriété qui va influencer le transport visqueux et les réactions de densification, il s'agit d'un paramètre structural important. Ce paramètre évolue fortement au fur et à mesure que la porosité diminue, il est donc nécessaire d'étudier la corrélation entre ces deux caractéristiques géométriques.

Les mesures de surface spécifique, effectuées par méthode BET, ont été comparées avec les valeurs numériques. Les incertitudes numériques ont été estimées de la même façon que pour les incertitudes sur la porosité à la section précédente. Les résultats sont présentés sur la figure 4.2¹.

1. Les incertitudes sur les calculs basés images sont de la taille des symboles.

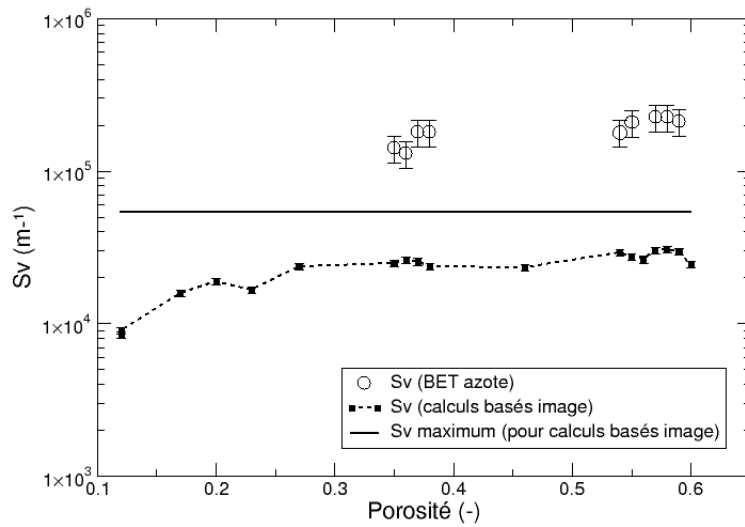


FIGURE 4.2 – Comparaison entre surfaces spécifiques numériques et expérimentales. Présentation de la surface maximale théorique pouvant détectée sur les images.

Les valeurs numériques sont inférieures aux valeurs expérimentales d'un ordre de grandeur. Cette différence est moins importante pour les plus faibles porosités, c'est à dire en avançant dans le stade d'infiltration. Cela peut s'expliquer par la présence de nombreuse microporosités, entre les fibres, qui sont très présentes avant infiltration. Ces microporosités sont moins importantes au fur et à mesure que le dépôt de pyrocarbone augmente. Des résultats similaires ont été obtenus par Coindreau et Vignoles [118] mais les différences entre leurs valeurs numériques et expérimentales étaient tout de même moins importantes (voir figure 2.3 chapitre 2). Cela peut s'expliquer par le fait qu'ils utilisaient du krypton pour leur mesures expérimentales, qui est un gaz plus adapté que l'azote pour mesurer des surface spécifiques inférieures à 1 m²/g (voir section 3.3.2).

La surface spécifique numérique est sous-estimée à cause de la résolution limitée des images de tomographie (8 μm/voxel). Tous les détails inférieurs à 8 μm ne sont pas visibles. La surface spécifique maximale qui peut être détectée numériquement,

après discrétisation de l'interface avec la méthode SMC [296], peut facilement être calculée pour une résolution donnée. Cette valeur a également été tracée sur la figure 4.2 et on voit qu'elle est bien inférieure aux résultats expérimentaux.

Les résultats numériques ont été comparés à des modèles de la littérature sur structures idéales à la figure 4.3; les différents modèles de comparaison ont déjà été présentés au chapitre 2. Une première comparaison est faite avec le modèle de Tomadakis et Sotirchos pour un réseau de cylindres de diamètre d_f , avec recouvrement aléatoire [158]. Pour rappel, l'équation est la suivante :

$$S_v = \frac{-4\varepsilon \ln \varepsilon}{d_f} \quad (4.2)$$

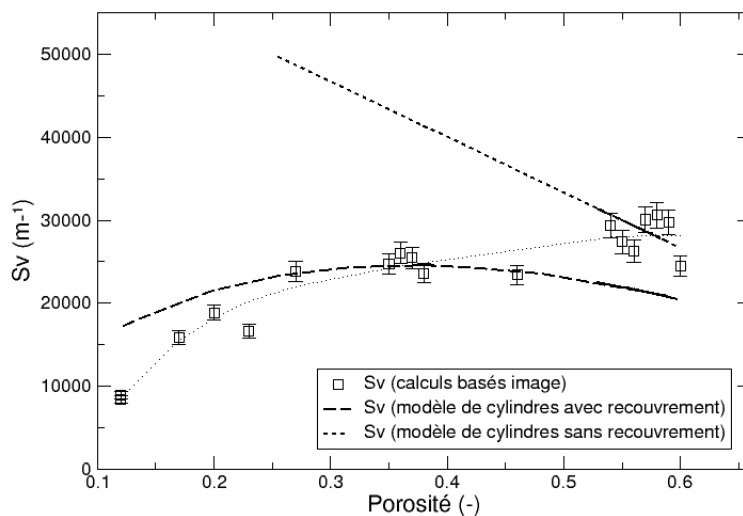


FIGURE 4.3 – Comparaison entre la surface spécifique numérique et des modèles sur milieux idéaux.

Dans nos matériaux, les fibres étant souvent jointes entre elles, le diamètre des fibres n'est pas forcément le meilleur critère à prendre en compte dans l'équation 4.2. Une valeur de diamètre de fibre équivalent $d_f = 60 \mu\text{m}$, permet d'ajuster au mieux les résultats numériques avec le modèle de cylindres avec recouvrement

aléatoire pour des porosités moyennes ($0.27 < \varepsilon < 0.46$). Nous discuterons plus tard dans la section 4.1.4 si cette valeur de diamètre de fibre équivalent est cohérente. Par contre, avec ce modèle les valeurs sont sous-estimées pour des porosités plus faibles et surestimées pour des porosités plus élevées (fig.4.3). Ces différences peuvent venir du fait que la surface volumique est sous estimée sur les images à cause de la résolution des images de tomographie, la microporosité entre les fibres ou par la complexité de l'architecture fibreuse dans les matériaux réels. Pour les matériaux moins denses, c'est à dire pour les porosités plus élevées, le modèle pour des cylindres sans recouvrement semble meilleur (Eq. (4.3)) [159] :

$$S_v = \frac{4(1 - \varepsilon)}{d_f} \quad (4.3)$$

Ces résultats sont assez représentatifs de la réalité étant donné que, avant le dépôt de matrice, les fils ne doivent pas se joindre. Concernant les matériaux moins poreux, l'erreur commise lors du calcul de la surface spécifique est fortement augmentée car la taille des pores se rapproche de l'ordre de grandeur de la taille d'un voxel. Un ajustement polynomial sur les valeurs de surfaces spécifiques issues des images donne la relation suivante :

$$S_v = -1,36.10^6 \varepsilon^4 + 2,32.10^6 \varepsilon^3 - 1,47.10^6 \varepsilon^2 + 4,31.10^5 \varepsilon - 2,56.10^4 \quad (4.4)$$

Cette relation fait apparaître une surface volumique non nulle pour une porosité nulle, ceci met en évidence l'existence d'une porosité de percolation ε_p autour de 7% qu'il faut prendre en compte dans le modèle.

Pour rappel, cette porosité de percolation a déjà été introduite dans le chapitre 2 section 2.4.2, et intervient dans le calcul de la porosité normalisée $\tilde{\varepsilon}$:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_0 - \varepsilon_p} \quad (4.5)$$

où ε_0 correspond à la porosité théorique de la texture sèche non densifiée ($\varepsilon_0=0,72$).

Pour estimer la porosité de percolation de façon plus précise, il faut trouver une racine du polynôme $S_v = 0$ proche de la valeur déduite de façon approximative de ε_p (0,07). On trouve ainsi la valeur $\varepsilon_p = 0,078$.

La surface volumique numérique peut de nouveau être tracée en fonction de la porosité normalisée $\tilde{\varepsilon}$ (Fig. 4.4).

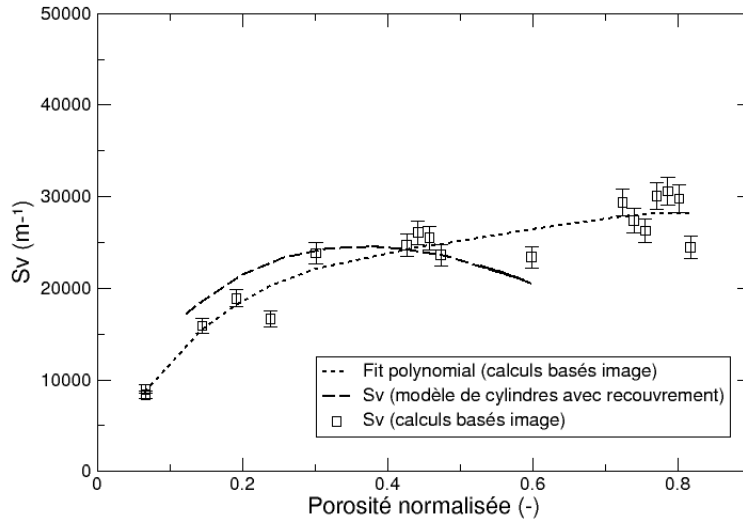


FIGURE 4.4 – Comparaison entre la surface spécifique numérique et le modèle de recouvrement aléatoire en fonction de la porosité normalisée $\tilde{\varepsilon}$.

La prise en compte de la porosité de percolation fournit un modèle plus représentatif des matériaux réels. Les résultats de la surface volumique en fonction de la porosité normalisée sont d'ailleurs plus proches des valeurs du modèle avec recouvrement que précédemment. On obtient finalement la relation modifiée sur la surface volumique suivante :

$$S_v(\tilde{\varepsilon}) = A\tilde{\varepsilon}(1 - B\tilde{\varepsilon} + C\tilde{\varepsilon}^2 - D\tilde{\varepsilon}^3) \quad (4.6)$$

TABLEAU 4.1 – Coefficients intervenant dans la relation entre la surface volumique et la porosité.

Coefficient	Valeur
A	$1,55.10^5$
B	2,58
C	3,19
D	1,47

4.1.3 Distribution de tailles de pores mesurée par porosimétrie mercure

Des mesures expérimentales par porosimétrie mercure ont été faites sur quatre échantillons de porosités bien distinctes afin d'évaluer l'évolution de la taille de pores au cours du procédé de densification. Les résultats sont présentés sous forme de volume incrémenté par unité de masse à la figure 4.5.

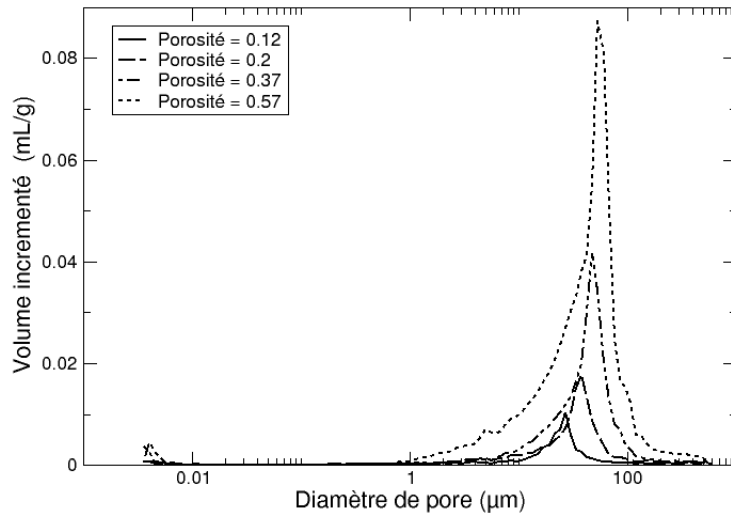


FIGURE 4.5 – Distribution des diamètres de pores mesurée par porosimétrie mercure sur des échantillons de porosités différentes.

Pour le matériau le moins dense, le volume poreux maximum est atteint pour des pores de 54 μm de diamètre avec une population qui s'étend sur plusieurs dizaines de μm . Cette famille de pores représente 90-95% des pores détectés en volume. Ces résultats soulignent le fait que pour des matériaux plus denses le volume poreux diminue et les pics sont décalés vers des valeurs de diamètres plus petits.

Les matériaux les moins denses possèdent une famille de pores ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre. Ces pores ne sont pas visibles sur les images de tomographie, ce qui confirme l'origine des différences entre les valeurs géométriques calculées sur images et les valeurs mesurées.

Les longueurs de corde moyennes, correspondant à la distance moyenne que parcourt une molécule entre deux collisions avec la paroi (à l'interface pore/solide), peut fournir des informations liées au diamètre hydraulique très utiles pour les calculs de perméabilité. Comme présenté au chapitre 3, le code DMC développé par Vignoles permet de calculer ces longueurs de corde. Il a été montré que la longueur de corde moyenne calculée sur un pore cylindrique rectiligne était similaire à la

valeur de son diamètre hydraulique [303].

Les résultats expérimentaux sur les diamètres de pores moyens ont été comparés à des calculs numériques de longueurs de corde moyennes à la figure 4.6.

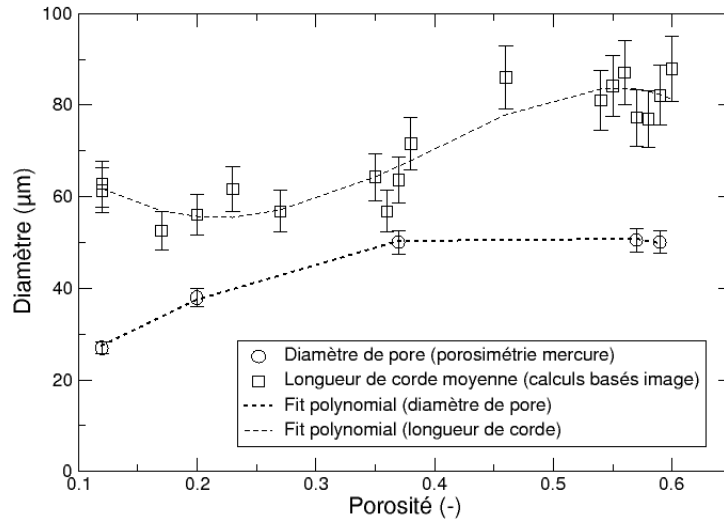


FIGURE 4.6 – Comparaison entre les longueurs de corde moyennes dans les pores, calculées sur images, et les diamètres de pores moyens, mesurés par porosimétrie mercure.

Comme on ne mesure pas tout à fait la même chose selon ces deux méthodes, on observe une différence non négligeable entre les longueurs de corde numériques moyennes et le diamètre de pore expérimental moyen. De plus, des différences peuvent venir du fait que certains micropores, ayant un diamètre inférieur à la résolution des images de tomographie (8 µm), ne sont pas visibles numériquement alors qu'ils sont détectés par porosimétrie mercure (Fig 4.5).

4.1.4 Calculs de longueurs de corde dans le solide

Comme expliqué dans le chapitre 2, lorsqu'on s'intéresse aux phénomènes de transport on regarde surtout les grandeurs liées au fluide (diamètre des pores) mais

physiquement c'est le diamètre des fibres qui est connu. Il est donc utile d'obtenir une relation permettant de passer des quantités liées aux fibres à des quantités liées aux pores. De plus, le diamètre des fibres intervient dans les lois d'évolution de la surface volumique ou de la perméabilité en fonction de la porosité. Dans notre cas, un diamètre équivalent, constitué des fils de carbone et du dépôt de pyrocarbone, peut être calculé à partir des longueurs de corde dans la phase solide, les résultats sont présentés figure 4.7.

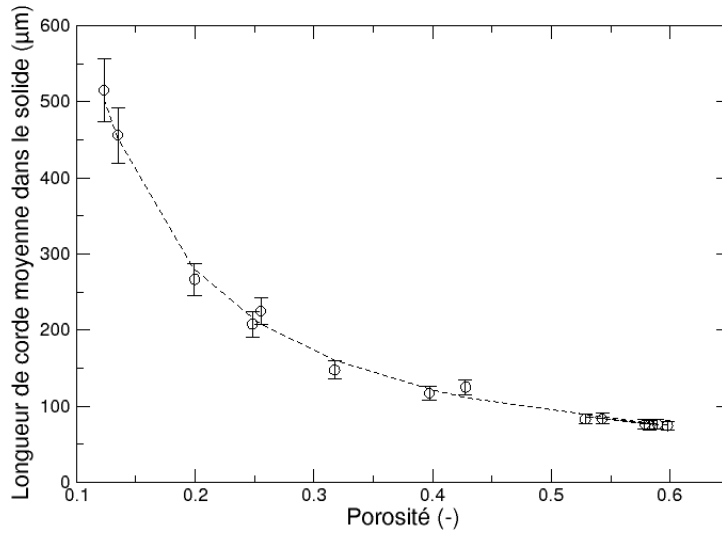


FIGURE 4.7 – Diamètre de corde moyen dans le solide Vs. porosité.

Après avoir ajusté la courbe on observe qu'il y a une relation entre la longueur de corde moyenne dans le solide $\langle l_s \rangle$ et la porosité (Eq. 4.7) :

$$\langle l_s \rangle = 39,74\varepsilon^{-1,2} \quad (4.7)$$

L'asymptote de cette équation tend vers une valeur de 59,3 µm, cette valeur est très proche de la valeur théorique du diamètre de fibre équivalent $d_f = 60$ µm trouvé dans la section 4.1.2. Nous avons vu que les modèles de la littérature concernant les filtres sont axés sur les diamètres de fibres et non sur les diamètres de pores. Il peut être intéressant de trouver une corrélation entre la longueur de

corde moyenne dans le solide et celle dans les pores pour l'utiliser dans ces modèles. Une relation déjà présentée au chapitre 2 permet de relier la surface volumique au diamètre des fibres ou au diamètre des pores :

$$S_v = \frac{4\phi_s}{\langle d_f \rangle} = \frac{4\varepsilon}{\langle d_p \rangle} \quad (4.8)$$

A partir de cette relation on obtient l'égalité suivante :

$$\frac{\phi_s \langle d_p \rangle}{\varepsilon \langle d_f \rangle} = 1 \quad (4.9)$$

Pour vérifier cette équation à partir des données numériques, l'équation (4.9) est calculée en utilisant les longueurs de corde moyennes du solide $\langle l_s \rangle$ à la place de $\langle d_f \rangle$ et les longueurs de corde moyennes des pores $\langle l_p \rangle$ à la place de $\langle d_p \rangle$. Les résultats sont présentés figure 4.8².

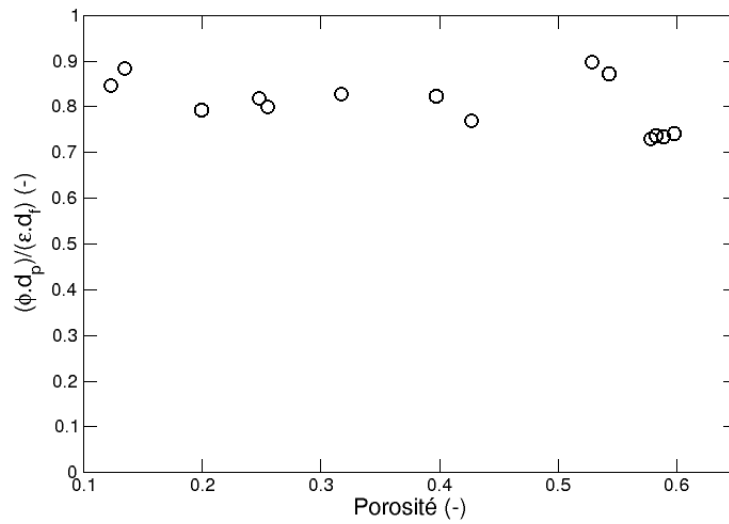


FIGURE 4.8 – Relation entre les longueurs de corde moyennes du solide $\langle l_s \rangle$ et les longueurs de corde moyennes des pores $\langle l_p \rangle$.

2. La taille des symboles correspond aux incertitudes numériques.

Les résultats de calcul de l'équation (4.9) ne sont pas égaux à 1 mais à une valeur moyenne de 0,8. Pour nos matériaux on peut approximer une relation entre $\langle d_f \rangle$ et $\langle d_p \rangle$ avec cette relation :

$$\langle d_f \rangle = \frac{\phi_s \langle d_p \rangle}{0,8\varepsilon} \quad (4.10)$$

4.2 Résultats bruts pour la diffusion

4.2.1 Résultats des simulations numériques

Des simulations numériques ont été réalisées avec le code DMC sur les images de tomographie des différents échantillons en imposant différents libres parcours moyens. Ceci permet d'obtenir directement des valeurs de tortuosité et de coefficient de diffusion en fonction du nombre de Knudsen pour les trois directions du matériau (voir figure 4.9).

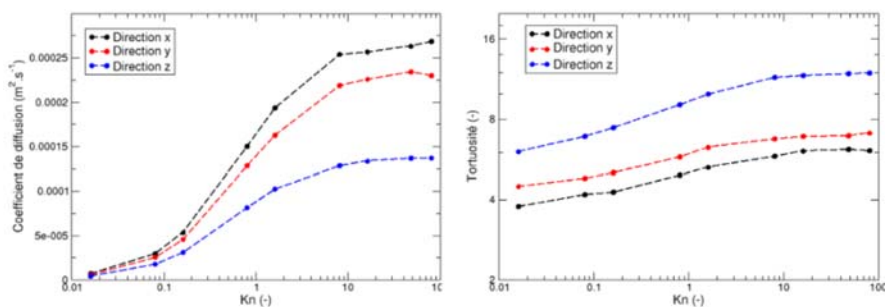


FIGURE 4.9 – Coefficients de diffusion et tortuosités en fonction du nombre de Knudsen, venant directement des calculs numériques basés images.

Comme expliqué dans le chapitre 2, lorsque le nombre de Knudsen est inférieur à 0,02 le régime est binaire, et au contraire lorsqu'il est élevé (supérieur à 50) le régime est raréfié. Entre les deux on se situe en régime de transition qui peut être défini par la relation de Bosanquet (cf. Eq. (2.27) chapitre 2). Les différents régimes peuvent être bien différenciés sur la figure 4.9 ; quand le nombre de Knudsen augmente, la tortuosité et le coefficient de diffusion augmentent aussi jusqu'à atteindre un pallier correspondant au régime raréfié. Les différences de valeurs au niveau de ce pallier correspondent à des fluctuations au moment de la convergence des calculs qui détermine l'incertitude du code, cette incertitude ne dépasse généralement pas les 10%. En régime raréfié on sonde beaucoup plus le matériau ce qui

provoque plus de différences entre les valeurs de tortuosité ou de diffusivités dans les trois directions.

Le graphique qui suit présente les valeurs de tortuosité en régime raréfié et binaire en fonction de la porosité des différents échantillons étudiés :

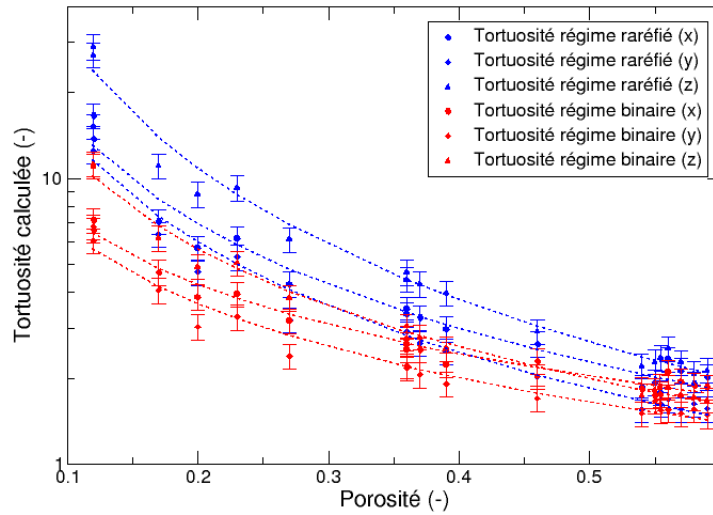


FIGURE 4.10 – Tortuosités en fonction de la porosité en régime binaire et raréfié dans les trois directions du matériau, venant directement des calculs numériques basés images.

Pour les deux régimes, la tortuosité est plus importante dans la direction z. Le gaz a donc plus de mal à passer dans cette direction et le coefficient de diffusion est plus faible. Les valeurs de tortuosité sont tout de même plus importantes en régime raréfié et diminuent en fonction de la porosité. Ceci est logique étant donné que les collisions molécules/parois y sont prépondérantes.

4.2.2 Diffusion de Knudsen : résultats expérimentaux comparés à ceux des simulations numériques

La comparaison entre les coefficients de diffusion de Knudsen expérimentaux et ceux obtenus par simulation dans les trois directions de l'échantillon est présentée figure 4.11. Comme attendu, les coefficients de diffusion de Knudsen augmentent avec la porosité car il y a plus d'espace disponible pour la diffusion des gaz. Comme il y a plus de grandes macro-porosités entre les nappes de fibres, les coefficients de diffusion de Knudsen dans la direction transverse sont plus bas que dans le plan des nappes.

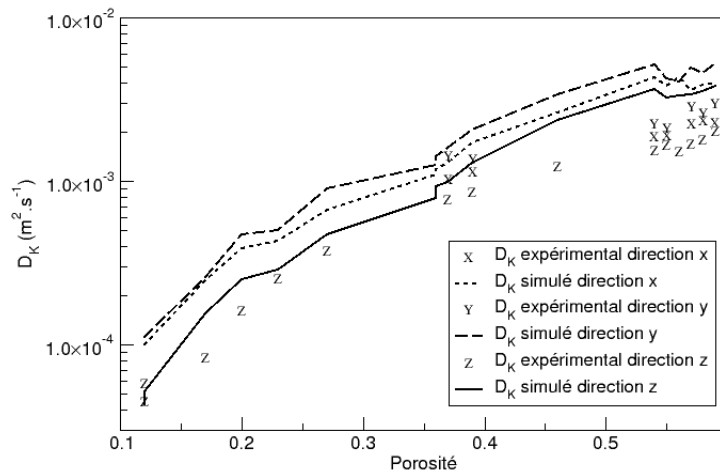


FIGURE 4.11 – Comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées des coefficients de diffusion de Knudsen dans chaque direction.

Les résultats expérimentaux et simulés sont en bon accord compte tenu des incertitudes numériques (de l'ordre de 10%). Les écarts sont tout de même plus prononcés pour les porosités les plus élevées (Fig. 4.12). Ce problème est lié aux détails géométriques des milieux poreux. Lorsque les matériaux sont moins densifiés, ils contiennent plus de micro-pores ou de fibres isolées qui ne sont pas correctement

détectées par μ CT en raison de la résolution des images ($8 \mu\text{m}/\text{voxel}$) conduisant à une surestimation de la diffusivité calculée.

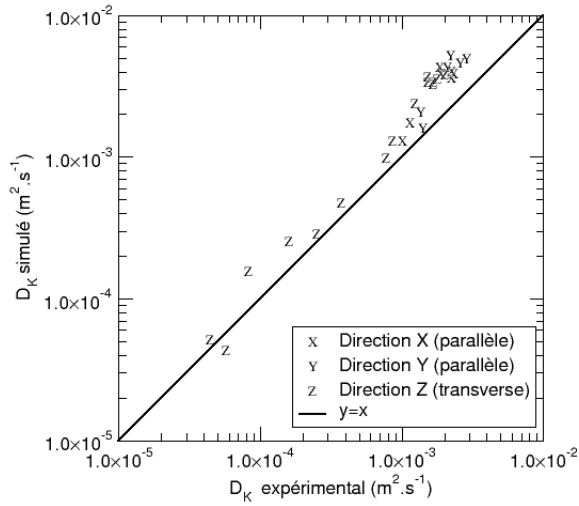


FIGURE 4.12 – Relation entre les diffusivités de Knudsen simulées et expérimentales.

4.3 Résultats bruts pour l'écoulement visqueux

Les résultats bruts expérimentaux obtenus grâce au dispositif de perméamétrie, présentés dans la section 3.4 du chapitre 3, ont été comparés à des calculs effectués selon une méthode «directe» et une méthode «indirecte».

Le code PeSto Volumes Finis a été utilisé pour les calculs directs uniquement dans le but d'évaluer si nos valeurs expérimentales se trouvent dans le bon ordre de grandeur. En raison de l'importance des ressources informatiques et du temps nécessaire pour réaliser les calculs seuls quelques points de données ont été réalisés.

D'autre part, les calculs MC/RW sont très rapides et leurs résultats peuvent être exploités pour remonter aux propriétés de transport visqueux, comme indiqué

par Tomadakis & Robertson [133]. Leur modèle utilise les équations de Johnson *et al.* [207] qui concernait le transport électrique à l'origine. Dans ce modèle, la perméabilité dans une direction donnée j est liée à un paramètre géométrique caractéristique du milieu poreux, Λ , et à un facteur de forme F_j , définie comme une résistance relative au transport à travers les milieux poreux :

$$K_j = \frac{\Lambda_j^2}{8F_j} \quad (4.11)$$

Johnson *et al.* [207] relie Λ_j au diamètre de pore moyen $\langle d_p \rangle$, à la porosité et au facteur de forme comme suit :

$$\Lambda_j = -\frac{\langle d_p \rangle}{2} \left(\frac{\partial \ln F_j}{\partial \ln \varepsilon} \right)^{-1} \quad (4.12)$$

Le facteur de forme F_j dépend de la tortuosité, dans le régime de diffusion binaire, et de la porosité :

$$F_j = \frac{\mathcal{D}_b^{ref}}{\mathcal{D}_{b,j}} = \frac{\eta_{b,j}}{\varepsilon} \quad (4.13)$$

Leur modèle a été vérifié par Vignoles [208]. En combinant ces relations avec la définition de la tortuosité en régime visqueux, on obtient :

$$\eta_{v,j} = \frac{\eta_{b,j}}{M} \cdot \left(1 - \frac{\partial \ln \eta_{b,j}}{\partial \ln \varepsilon} \right)^2 \quad (4.14)$$

avec $M = 0.95$ [208].

Les variations des tortuosités binaires et de Knudsen avec la porosité s'ajustent très bien à la loi d'Archie modifiée (Eq. (2.30) chapitre 2). Pour vérifier cela, les tortuosités binaires obtenues par calcul direct ont été comparées à cette relation (fig. 4.13)³ en prenant $\varepsilon_0 = 0.72$ et $\varepsilon_p = 0.078$. Les valeurs numériques des coefficients identifiés dans cette équation sont résumées dans le tableau 4.2 pour toutes les directions. La valeurs des exposants $\alpha_{b,j}$ sont en accord avec ceux publiés par Tomadakis et Sotirchos [235] et avec des évaluations récentes effectuées sur des supports fibreux générés par ordinateur et conçus pour simuler des champignons fibreux [312], pour lesquels $\alpha_b \approx 0.76$.

3. La taille des symboles représente la taille des incertitudes.

TABLEAU 4.2 – Coefficients identifiés dans l'équation (2.30) du chapitre 2 pour toutes les directions.

Direction j	η_j^{lim}	$\alpha_{b,j}$
x	1.566	0.559
y	1.227	0.620
z	1.420	0.776

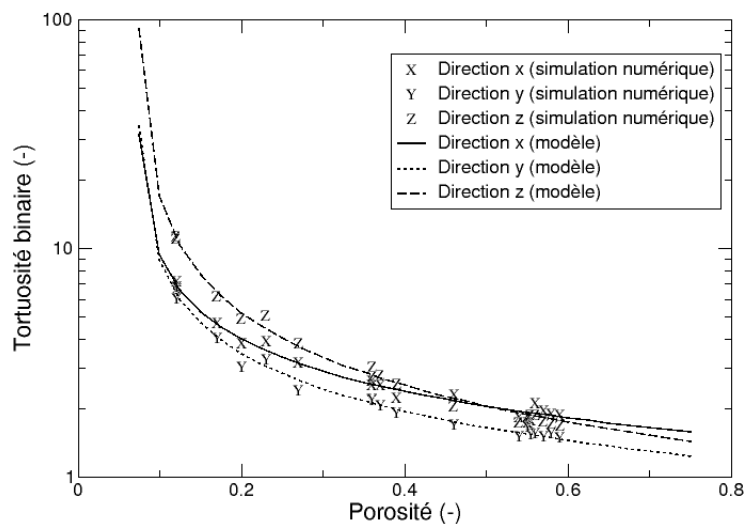


FIGURE 4.13 – Relation entre la tortuosité binaire calculée et la porosité comparée au modèle Tomadakis (Eq. (2.30) chapitre 2).

En utilisant la relation (4.14), la tortuosité du flux visqueux est facilement calculée [208] :

$$\eta_{v,j} = \frac{\eta_{b,j}}{M} \cdot \left(1 + \frac{\alpha_{b,j}\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_p} \right)^2 \quad (4.15)$$

Cette relation indique que les tortuosités visqueuses et de diffusion binaire ne sont pas loin d'être proportionnelles, sauf lorsque la porosité diminue et devient

proche de la valeur seuil de percolation, auquel cas la tortuosité visqueuse augmente beaucoup plus rapidement que celle de diffusion binaire.

Les tortuosités visqueuses obtenues par cette méthode sont comparées aux valeurs expérimentales et aux valeurs des calculs directs sur la figure 4.14⁴. L'accord entre toutes les valeurs est très satisfaisant, compte tenu des marges d'incertitudes expérimentales. L'accord entre les calculs directs et indirects est excellent à faible porosité.

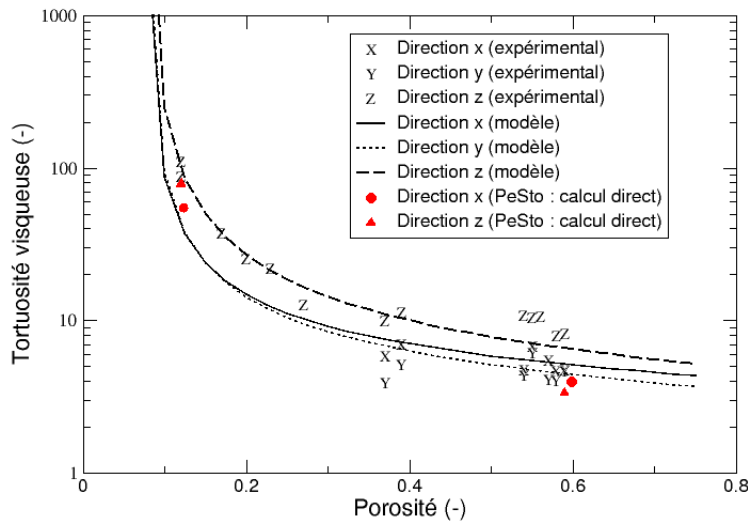


FIGURE 4.14 – Valeurs calculées et expérimentales de la tortuosité visqueuse comparées au modèle Tomadakis (Eq. 4.15).

Encore une fois, la méthode Tomadakis s'est avérée particulièrement adaptée pour décrire les composites étudiés. Les estimations de perméabilité sont facilement obtenues à partir des données calculées des tomographies d'une famille de milieux poreux à partir du calcul des coefficients de tortuosité binaires.

4. La taille des symboles correspond à la taille des incertitudes.

4.4 Analyse des résultats bruts

4.4.1 Perméabilité : Comparaison avec des modèles et corrélations existantes

Pour évaluer l'impact de l'architecture fibreuse sur les valeurs de perméabilité, les résultats ont été comparés à ceux d'autres types de milieux 2D avec des arrangements de fibres différents. La perméabilité a été divisée par le diamètre des fibres afin d'obtenir une valeur sans dimension. Cependant cela n'a de sens que dans le cas de textures sèches ; pour des matériaux densifiés, un diamètre équivalent comprenant les fibres plus la matrice doit être pris en compte. La longueur de corde moyenne calculée dans le solide est choisie comme diamètre de référence (voir section 4.1.4).

Les résultats ont été comparés avec plusieurs données numériques, expérimentales et théoriques de nappes de fibres 2D extraites de la littérature, déjà présentés dans le chapitre 2 (Fig. 4.16). Les mesures de perméabilité sont en bon accord avec d'autres modèles ou données expérimentales. Cependant, il est à noter que, dans de nombreuses publications, la perméabilité est expérimentalement obtenue pour des porosités supérieures à 0,6 ce qui est supérieur aux échantillons étudiés dans la thèse. Les différences entre plusieurs modèles pourraient s'expliquer par la complexité des arrangements de fibres. En effet, Van Doormaal et Pharoah [216] mettent en évidence ce fait en étudiant différents arrangements de fibres dans lesquels l'angle entre les fibres dans les couches UD voisines prend une valeur entre 0 et 90°.

Les valeurs obtenues par Shih & Lee (mesures expérimentales sur des nappes de fibres de verre) [228] et par Van Doormaal & Pharoah (calculs sur des structures 2D [216], avec un angle de 60° entre les fibres) semblent correspondre le mieux à nos résultats pour un écoulement dans le plan. En revanche, nos perméabilités sont inférieures à celles de Tomadakis [133] sur des fibres orientées aléatoirement.

Dans les expériences d'écoulement hors plan, toute la section du matériau contient des fibres placées perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Pour un écoulement dans le plan ce n'est pas le cas, les fibres se trouvent parallèles à la direction du flux. Par conséquent, les valeurs sont plus dispersées dans cette dernière situation, en raison d'une plus grande sensibilité à l'arrangement précis des fibres. Nos résultats s'accordent bien avec les données existantes pour des valeurs de porosité dans lesquelles la comparaison est possible ; sinon, les tendances obtenues à faible porosité semblent fournir une extension cohérente des tendances décrites précédemment dans la littérature. Certaines différences peuvent venir du fait que la plupart des modèles fibreux considèrent des milieux non densifiés avec des fibres non recouvrantes alors que dans notre cas les fibres sont partiellement recouvertes.

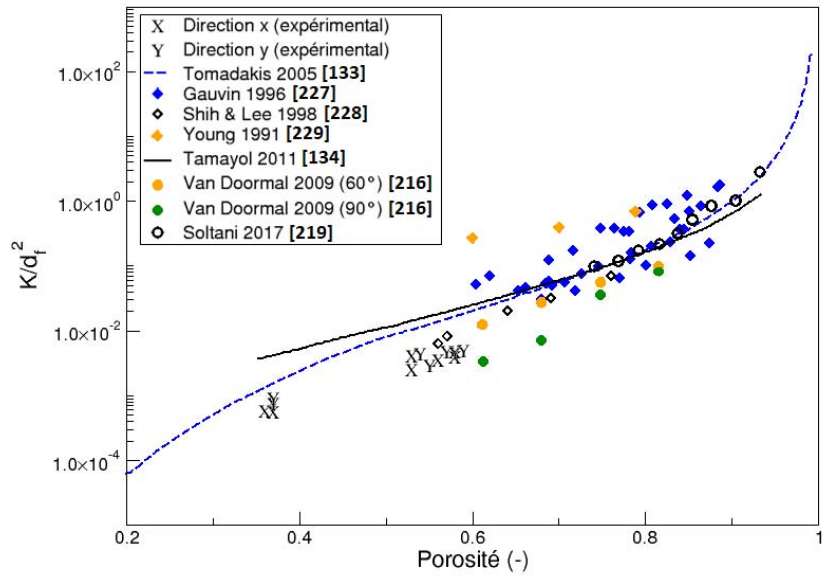


FIGURE 4.15 – Résultats expérimentaux de perméabilité comparés avec la littérature : écoulement dans le plan.

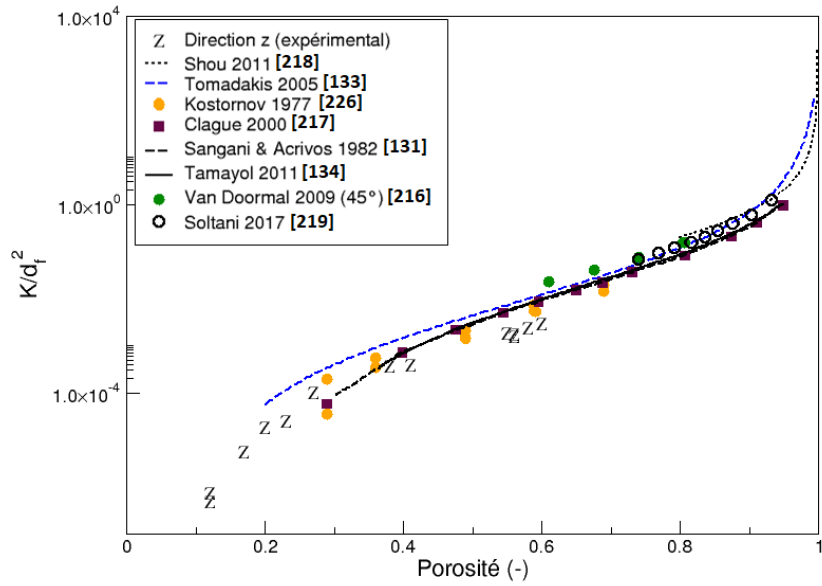


FIGURE 4.16 – Résultats expérimentaux de perméabilité comparés avec la littérature : écoulement hors plan.

4.4.2 Diffusion de Knudsen : comparaison avec des modèles et corrélations existantes

L'équation (2.57) du chapitre 2, relie la perméabilité apparente avec le nombre de Knudsen en considérant le régime d'écoulement raréfié ou de glissement en faisant intervenir un coefficient τ .

Pour rappel, l'évolution de ce coefficient τ en fonction de la porosité est comparé avec des modèles de la littérature, déjà présentés aux figures 2.9 et 2.10 du chapitre 2. Les résultats obtenus dans le sens transverse sont cohérents avec les tendances données par Pich [230] et Yeh & Liu [232], alors que les résultats de Kirsch sont dispersés autour des mêmes courbes de tendance [233]. Les données de Pich [230] et Glushkov [231] sont légèrement plus élevées, mais ces modèles sont donnés pour un régime moléculaire libre pur et des valeurs de porosité très élevées (supérieures à 0,6), ce qui n'est pas exactement le cas pour notre étude. De plus les résultats sont très proches de ceux de Vignoles [208] ou de Tomadakis [235] sur des milieux 2D ou 3D. Cependant, les résultats pour des fibres dans le plan de l'écoulement sont plus proches de ceux de Tomadakis que de ceux de Vignoles qui étudiait des matériaux légèrement différents tissés aiguilletés. Comme pour la perméabilité on voit que les valeurs de τ sont plus sensibles dans le plan x-y que dans le sens transverse.

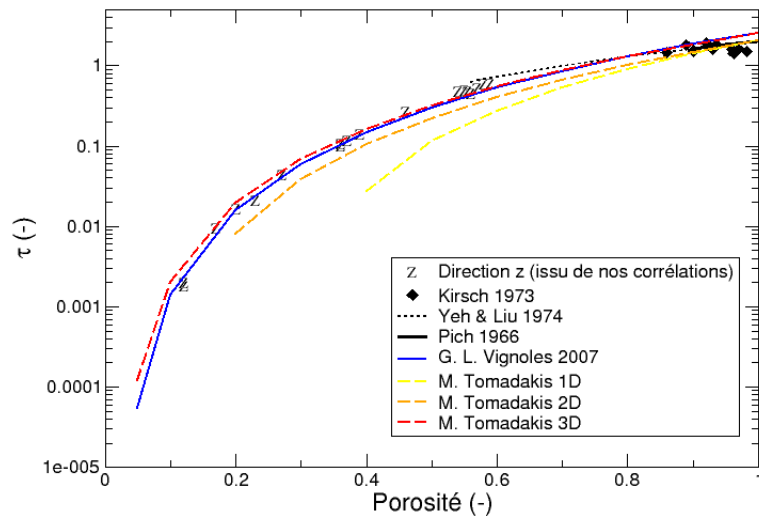


FIGURE 4.17 – Coefficients τ pour des fibres perpendiculaires au plan de l'écoulement comparés avec des données de la littérature.

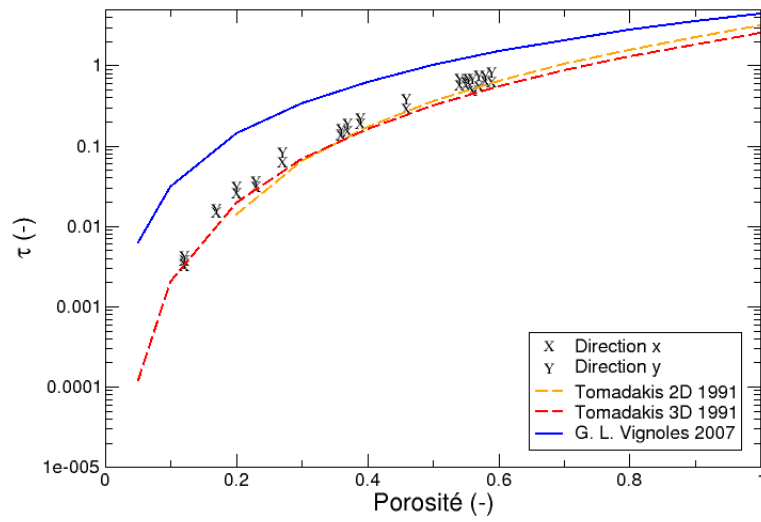


FIGURE 4.18 – Coefficients τ pour des fibres dans le plan de l'écoulement comparés avec des données de la littérature.

4.4.3 Corrélations entre les différents modes de transport

Comme suggéré par Johnson & Koplik [207], puis par Tomadakis & Robertson [133] et Vignoles [208], et comme confirmé dans la section précédente, des corrélations peuvent être exhibées entre les tortuosités visqueuses et binaires. Pour aller plus loin, un autre type de milieu fibreux a été considéré : le matériau Calcarb présenté à la section 3.1 du chapitre 3 dans lequel des infiltrations numériques ont été réalisées sur la base de deux acquisitions de tomographie distinctes.

En combinant les équations (2.30) et (2.34) du chapitre 2 on obtient la relation suivante :

$$\eta_{v,j} = \eta_{b,j} \left(1 + \frac{\alpha_{b,j} \left[\varepsilon_p + \left(\frac{\eta_{b,j}^{\text{lim}}}{\eta_{b,j}} \right)^{1/\alpha_{b,j}} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_p) \right]}{\left(\frac{\eta_{b,j}^{\text{lim}}}{\eta_{b,j}} \right)^{1/\alpha_{b,j}} \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_p)} \right)^2 \quad (4.16)$$

Cette corrélation a été comparée aux relations entre la tortuosité visqueuse expérimentale et la tortuosité binaire numérique sur la figure 4.19.

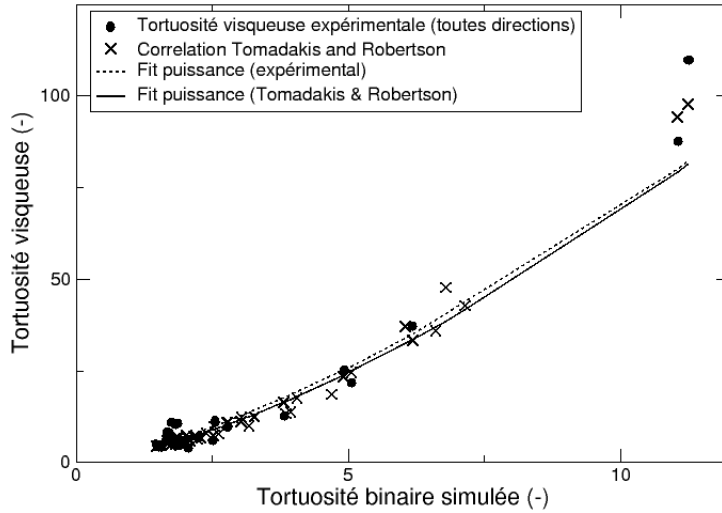


FIGURE 4.19 – Corrélation entre les tortuosités visqueuses et binaires calculées par simulation et comparaison avec la corrélation de Tomadakis (eq. (4.16)).

Même si les Calcarb ont une microstructure différente des matériaux 2,5D, les résultats sont proches les uns des autres. Les résultats entre les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées avec l'équation (4.16). De plus, il a été constaté que cette expression peut être approximée par une expression plus simple de loi de puissance⁵, qui peut être écrite comme suit :

$$\eta_v \approx 2,3\eta_b^{1,5} \quad (4.17)$$

L'exposant 1,5 indique que le transport visqueux est plus sensible aux détails géométriques du milieu poreux que la tortuosité binaire.

On peut se demander s'il existe également des corrélations faisant intervenir les tortuosités de Knudsen. Pour y répondre, les valeurs de tortuosité Knudsen et de diffusion binaire, dans toutes les directions et pour tous les types de milieux fibreux étudiés jusqu'ici, ont été collectées. Elles ont également été comparées

5. Coefficient de corrélation $R^2=0,94$

avec les coefficients η_b et η_K calculés à partir de la loi d'Archie décrite dans l'Eq. (2.30) du chapitre 2. Les valeurs sont données sur la figure 4.20.

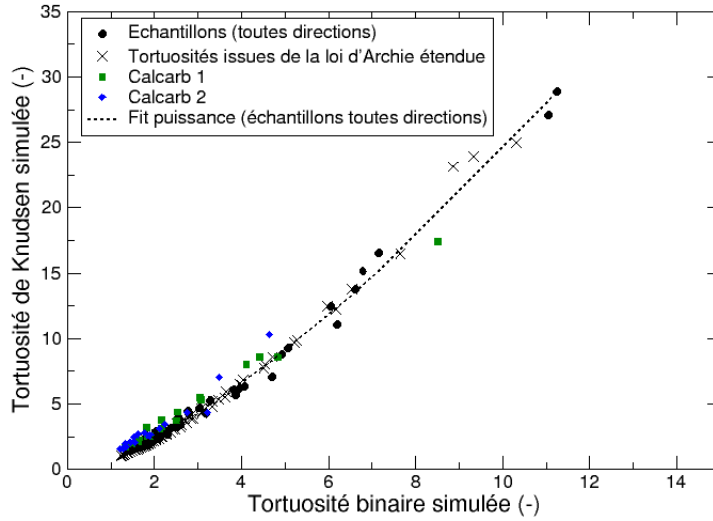


FIGURE 4.20 – Corrélation entre les tortuosités binaires et de Knudsen obtenues par simulation numérique ; comparaison avec le Calcarb et les valeurs issues de la loi d'Archie modifiée (Eq. (2.30)).

La corrélation entre η_b et η_K semblent aussi similaires. De plus, les valeurs issues du modèle de la loi d'Archie modifiée correspondent bien à celles calculées par simulation. En adaptant les données expérimentales avec une loi de puissance, η_b peut être reliée à η_k ⁶ :

$$\eta_b \approx \eta_k^{1,43} \quad (4.18)$$

En combinant les équations (4.18) et (4.17) on obtient :

$$\eta_v \approx 2.3\eta_k \quad (4.19)$$

On voit ici que la diffusion de Knudsen a à peu près la même sensibilité aux détails géométriques que la tortuosité visqueuse. Cette relation est comparée aux

6. Coefficient de corrélation $R^2=0,99$

tortuosités expérimentales visqueuses et de Knudsen sur la figure 4.21.

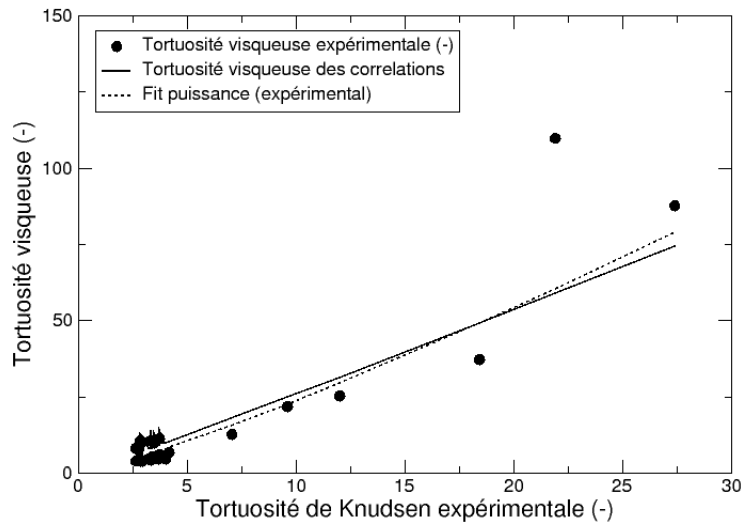


FIGURE 4.21 – Corrélation entre les tortuosités expérimentales visqueuses et de Knudsen ; comparaison avec les corrélations antérieures des modèles.

Encore une fois, les valeurs expérimentales semblent suivre la même corrélation, sauf pour les porosités proches du seuil de percolation ε_p où la tortuosité visqueuse augmente rapidement. Dans ce cas, l'écoulement se déplace à travers des pores de plus en plus étroits induisant des erreurs de calcul plus importantes.

Pour résumer, il existe une corrélation claire entre les trois types de transport de gaz pour différents types de matériaux fibreux. Les corrélations sont remarquablement similaires pour différentes directions d'écoulement et pour différents types de milieux fibreux. Cela soutient un certain degré de généralité à ces corrélations, qui peuvent être très commodément utilisées dans la modélisation de transfert de masse. Les tortuosités géométriques affectent en priorité les mécanismes de transfert visqueux, puis la diffusion de Knudsen et enfin la diffusion binaire.

4.5 Conclusion

Dans ce travail, les propriétés structurales et les propriétés de transfert de gaz ont été évaluées numériquement par des calculs basés images et expérimentalement dans des échantillons de composites C_f/C à divers degrés d'infiltration. La porosité, la surface volumique et la taille des pores ont été mesurées par pycnométrie hélium, BET azote et porosimétrie mercure et comparées à des calculs numériques. Un accord correct a été observé pour la porosité, en revanche, la surface volumique étant plus sensible aux petites échelles, une différence significative a été constatée. Il aurait été intéressant d'effectuer des calculs sur des images avec des résolutions plus importantes pour comparer l'effet obtenu sur les valeurs calculées de surface volumique mais le tomographe à disposition ne permettait pas ce type d'acquisition. Des différences similaires ont déjà été observées par le passé et sont expliquées par l'importante rugosité sub-micronique de la fibre, que la résolution des images tomographiques ne permet pas de prendre en compte. Une relation entre la surface volumique et la porosité a finalement été présentée.

Concernant le transport de gaz, des calculs basés images ont été confrontés à des mesures expérimentales de perméabilité à basse pression. Les principaux résultats du travail sont les suivants :

- Un excellent accord a été trouvé entre les valeurs expérimentales et basées images pour la perméabilité visqueuse (écart moyen de 8,7%) et la diffusivité de Knudsen (écart satisfaisant sauf pour les hautes porosités). En excluant les valeurs sur les hautes porosités on trouve un écart moyen de 12% entre les diffusivités de Knudsen expérimentales et calculées.
- Une méthode indirecte proposée par Tomadakis & Robertson [133], permettant de calculer la perméabilité à partir des coefficients de diffusion binaires pour différentes familles de milieux poreux, s'est montrée efficace une fois de plus.

Il est frappant de constater que l'accord est très bon même si la résolution des images de tomographie ne permet pas de distinguer les fibres individuelles. Une raison possible de ce succès surprenant est que ce sont les plus grands pores qui contrôlent les transferts de gaz, et leur diamètre est calculé de façon correcte par la technique tomographique.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont été comparés aux données de la littérature (expériences et calculs) obtenues principalement pour des filtres fibreux avec des valeurs de porosité plus élevées. En CVI une large gamme de porosité est couverte (de 0,8 à 0,07) ce qui n'est pas nécessairement rencontré dans d'autres procédés, de ce fait les porosités peu élevées sont généralement peu étudiées. Pour la première fois, ce travail propose des extensions aux corrélations connues vers des valeurs inférieures de porosité. L'élément clé permettant un tel accord réside dans l'utilisation de la longueur de corde moyenne dans le solide

au lieu du diamètre de la fibre, cette dernière étant habituellement utilisée pour l'étude des filtres.

Enfin, il a été constaté que les tortuosités liées à la diffusion de Knudsen, à la diffusion binaire et au flux visqueux sont corrélées entre elles. Les corrélations sont identiques quelle que soit la direction du flux et la nature des milieux fibreux (*ie.* composites C_f/C et feutres partiellement infiltrés). Ce sont des outils faciles à utiliser pour des simulations numériques à grande échelle de l'écoulement de gaz en régime mixte, *eg.* entre continu et raréfié.

Il y a au moins deux orientations pour les travaux futurs. Tout d'abord, il serait intéressant d'obtenir des données expérimentales sur la diffusion binaire de gaz, en utilisant une modification de notre dispositif expérimental avec des mélanges de gaz. La comparaison avec des diffusivités obtenues numériquement renforcerait l'approche proposée. Deuxièmement, les propriétés de transport liées à la phase solide pourraient être étudiées, comme la conduction électrique ou thermique. En effet, Tomadakis & Sotirchos [164] avaient suggéré qu'il existe des relations entre le transport dans la phase solide et dans la phase vide. La vérification de ces relations possibles dans le cas des porosités intermédiaires apporterait de nouveaux outils pour des simulations multiphysiques dans des milieux poreux.

Chapitre 5

Propriétés thermiques des composites C/C

Sommaire

5.1	Mesures des propriétés thermiques à partir des dispositifs expérimentaux	144
5.1.1	Mesures de capacité calorifique sur fibre Panex 35	144
5.1.2	Mesures de diffusivité thermique	146
	Résultats sur fibres Panex et XN05	146
	Résultats sur micro-composites	148
	Résultats sur macro-composites	153
5.1.3	Conclusion partielle sur les mesures effectuées	157
5.2	Base de données retenue pour la simulation du front de densification	158
5.2.1	Capacité thermique en fonction de la porosité et de la température	158
5.2.2	Conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température	160
5.3	Conclusion	162

Comme pour les propriétés de transport de gaz nous avons vu dans le chapitre 2 que les propriétés thermo-physiques des composites carbone/carbone, telles que la conductivité et la capacité thermique, doivent être déterminées à différents états d'infiltration du composite afin d'évaluer leur évolution au cours du procédé. Il a été montré que l'étude des propriétés thermiques est beaucoup plus complexe que l'étude du transfert de gaz étant donné que les fibres possèdent des propriétés différentes de celles de la matrice de pyrocarbone [245], et que les propriétés thermiques de chacun des constituants sont anisotropes [245].

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir à la fois des informations sur les propriétés thermiques à échelle microscopique et à échelle macroscopique pour vérifier la cohérence des résultats obtenus, et les utiliser (dans le chapitre 6) pour vérifier les conditions d'existence de front. Pour cela, les données devront être recueillies à la fois sur constituants élémentaires et sur composites. La conductivité thermique faisant apparaître un terme énergétique, elle est assez difficile à mesurer avec les moyens du laboratoire, elle sera donc calculée directement à partir des mesures de capacité thermique c_P et de diffusivité thermique a à partir de la relation suivante :

$$\lambda = \rho \cdot c_P \cdot a \quad (5.1)$$

La complexité du matériau composite (anisotropie des constituants, présence de fissures) et l'impossibilité de distinguer les fibres de la matrice sur les images de tomographie (voir chapitre 3) rend la réalisation de modélisations basées images difficile dans le temps imparti, cet aspect ne sera donc pas développé ici.

Ce chapitre présentera dans un premier temps les résultats des mesures expérimentales de capacité et de diffusivité thermiques sur constituants élémentaires ainsi que sur composites. Puis, ces résultats expérimentaux seront utilisés pour trouver des lois d'évolution des propriétés thermiques en fonction de la porosité et de la température. Ces lois seront ensuite implantées comme données d'entrée aux simulations de front de densification dans le chapitre suivant.

5.1 Mesures des propriétés thermiques à partir des dispositifs expérimentaux

5.1.1 Mesures de capacité calorifique sur fibre Panex 35

Les mesures de capacité thermique sur fibre ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental présenté au chapitre 3 section 3.5.1. Les mesures ont été faites sur quatre fibres Panex 35 traitées à 1600 °C. La moyenne des résultats est présentée figure 5.1. Une courbe présentant les valeurs expérimentales obtenues dans la thèse de Pradère [261] sur le même type de dispositif et sur fibre Panex 33 traitée

à 1600 °C a été rajoutée à titre comparatif. L'organisation des atomes de carbone présente des différences entre le graphite et les fibres ex-PAN [245] : celles-ci étant plus riches en défaut, leur c_P devrait être un peu plus élevée. On s'attend à des différences encore plus modestes entre la Panex 35 et la Panex 33 étant donné que ces fibres ont des structures assez proches. Une légère différence est tout de même observée pouvant s'expliquer par la différence de densité des fibres. En effet, les Panex 33 traitées à 1600 °C de Pradère ont une densité de 1770 kg.m^{-3} [261] alors que nos Panex 35 ont une densité théorique de 1870 kg.m^{-3} et il a été montré qu'une augmentation de la masse volumique des fibres induisait une diminution de la capacité thermique massique [261]. Deux jeux de données de la littérature [276,277] obtenus pour le graphite ont également été rajoutés. Ces jeux de données pour c_P sont souvent utilisés à titre de référence pour calculer la conductivité thermique des composites C/C [246].

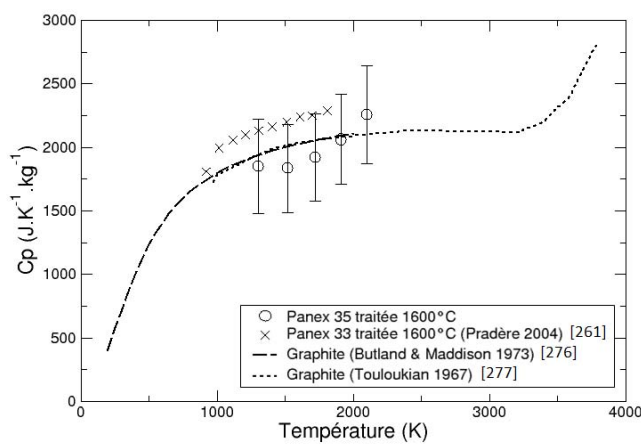


FIGURE 5.1 – Comparaison de la capacité thermique expérimentale de Panex 35 traitées thermiquement à 1600 °C avec des valeurs de la littérature.

En raison de l'incertitude des mesures sur le diamètre des fibres, qui est de $\pm 10\%$, les résultats obtenus sont peu précis ($\pm 17\%$). Les valeurs obtenues sur Panex 35 sont légèrement inférieures à celles obtenues par Pradère sur Panex 33, ce qui est conforme aux précisions même en prenant en compte l'incertitude des mesures. Dans les deux cas on observe une augmentation du c_P avec la température. Nos valeurs sont inférieures à celles du graphite dans la littérature alors qu'elles

devraient se trouver au-dessus, comme c'est le cas pour la Panex 33 [261], étant donné que la fibre est moins organisée. Cependant la marge d'incertitude est telle que l'on ne peut affirmer qu'il existe vraiment une différence.

Les valeurs de capacité calorifique du pyrocarbone laminaire rugueux ou des composites C/C n'ont pas pu être mesurées par manque de moyens ou d'échantillons. La capacité calorifique du pyrocarbone laminaire rugueux, qui est un pyrocarbone très organisé, devrait se rapprocher de celle du graphite.

5.1.2 Mesures de diffusivité thermique

Résultats sur fibres Panex et XN05

Des mesures de diffusivités thermiques longitudinales ont été réalisées avec le dispositif présenté au chapitre 3 section 3.5.2 sur des fibres Panex 35 traitées à 1600 °C (présentes dans les composites étudiés) ainsi que sur des fibres XN05, utilisées pour fabriquer des micro-composites (voir ANNEXE 2). La moyenne des mesures faites sur trois fibres Panex 35 sur banc de caractérisation thermo-mécanique est présentée figure 5.2. Une courbe présentant les valeurs obtenues dans la thèse de Pradère [261] sur fibre Panex 33, traitée à 1600 °C, a été rajoutée à titre comparatif.

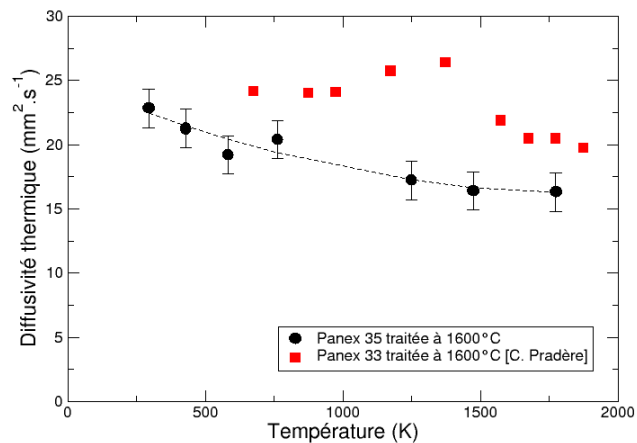


FIGURE 5.2 – Comparaison de la diffusivité thermique expérimentale de Panex 35 traitées thermiquement à 1600 °C avec des valeurs de Pradère sur Panex 33 [261].

Dans les deux cas les valeurs de diffusivité thermique diminuent avec la température. Les valeurs de Pradère sur Panex 33 [261] sont toutefois légèrement supérieures, ce qui peut venir d'une légère différence sur la nature des fibres. L'évolution avec la température de la diffusivité thermique des Panex 35 peut être décrite à travers la loi suivante :

$$a_{Panex35}(T) = 24,9 - 9,82 \cdot 10^{-3}T + 2,42 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (5.2)$$

Parallèlement, les résultats sur fibres XN05 sont présentés figure 5.3.

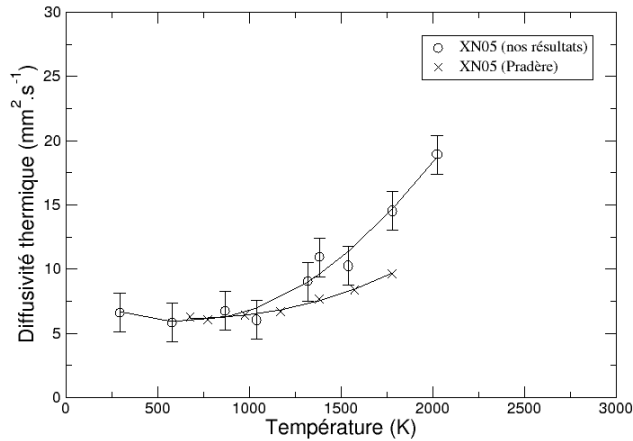


FIGURE 5.3 – Comparaison de la diffusivité thermique expérimentale de fibres XN05 avec des valeurs Pradère [261].

Les valeurs coïncident bien avec celles de Pradère en dessous de 1000 K. Au-dessus de cette température, la puissance laser devait être trop forte pour pouvoir obtenir un signal correct, ce qui fait que la fibre était sûrement plus chaude que ce qu'indiquait le pyromètre. Ce phénomène peut provoquer une augmentation de la valeur de diffusivité mesurée, il faudrait donc plutôt se fier aux valeurs de la littérature [261]. Notons que ce phénomène est nettement moins marqué pour les fibres ex-PAN qui sont beaucoup plus diffusives. A partir des données de Pradère [261], la relation suivante entre la diffusivité thermique des fibres XN05 et la température peut être établie :

$$a_{XN05}(T) = 7,9 - 4,7 \cdot 10^{-3}T + 3,2 \cdot 10^{-6}T^2 \quad (5.3)$$

Résultats sur micro-composites

Les micro-composites, constitués de fibre XN05 et d'un dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux, doivent également être caractérisés pour remonter aux propriétés thermiques de la matrice. Au vu de la fragilité des micro-composites et du temps nécessaire pour les fabriquer, qui est de plusieurs mois (voir Annexe 2), les mesures de diffusivité thermique sur micro-composites n'ont pu se faire que sur un seul échantillon. Les résultats sont présentés figure 5.4.

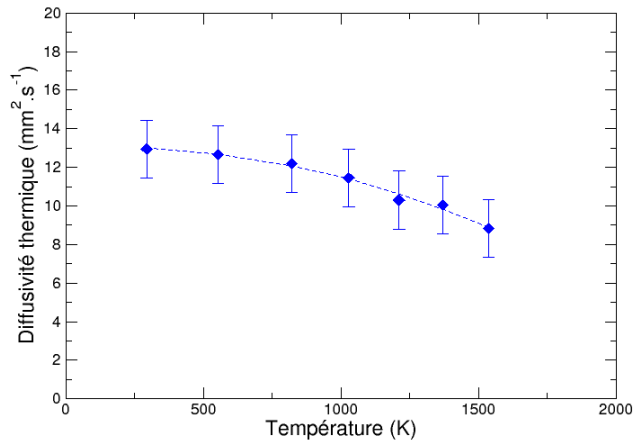


FIGURE 5.4 – Diffusivité thermique expérimentale d'un micro-composite (fibre XN05 + dépôt matrice pyrocarbone laminaire rugueux).

Pour évaluer les propriétés thermiques des composites comme la capacité calorifique ou la conductivité thermique, la loi des mélanges peut s'appliquer en considérant que le transport de chaleur est dominé par la conduction axiale. On peut ainsi calculer ces données à partir des propriétés des constituants élémentaires ainsi que de leurs fractions volumiques respectives. Cependant cette loi ne s'applique pas directement pour les calculs de diffusivité thermique. Pour récupérer les valeurs de diffusivité thermique de la matrice seule, $a_m(T)$, la relation sur la diffusivité du microcomposite suivante est utilisée :

$$a_{\mu cp}(T) = \frac{\lambda_{\mu cp}(T)}{\rho_{\mu cp} c_{P,\mu cp}(T)} \quad (5.4)$$

Avec $a_{\mu cp}(T)$ la diffusivité thermique, $\lambda_{\mu cp}(T)$ la conductivité thermique et $c_{P,\mu cp}(T)$ la capacité thermique des micro-composites. On développe cette relation en utilisant la loi des mélanges sur la conductivité thermique et la capacité thermique :

$$a_{\mu cp}(T) = \frac{\phi_m \lambda_m(T) + \phi_{XN05} \lambda_{XN05}(T)}{\phi_m \rho_m c_{P,m}(T) + \phi_{XN05} \rho_{XN05} c_{P,XN05}(T)} \quad (5.5)$$

En retournant l'équation, on obtient finalement une relation pour la diffusivité de la matrice :

$$a_m(T) = a_{\mu cp}(T) + \frac{\phi_{XN05} \rho_{XN05} c_{P,XN05}(T) (a_{\mu cp}(T) - a_{XN05}(T))}{\phi_m \rho_m c_{P,m}(T)} \quad (5.6)$$

Les valeurs de capacité thermique des XN05 en fonction de la température sont indiquées dans la thèse de Pradère [261]. La capacité thermique du pyrocarbone laminaire rugueux, quant à elle, a été calculée à partir de l'équation théorique du graphite de Butland et Maddison (valide pour des températures allant de 200 à 3500 K) [276] car cette forme de carbone est suffisamment proche du graphite :

$$c_{P,m}(T) = 4184 [0,538657 + 9,11129 \cdot 10^{-6} T - 90,2725 T^{-1} - 43449,3 T^{-2} + 1,59309 \cdot 10^7 T^{-3} - 1,43688 \cdot 10^9 T^{-4}] \quad (5.7)$$

Les autres valeurs de l'équation sont déjà connues ou ont été mesurées expérimentalement.

Les valeurs de diffusivité thermique pour le pyrocarbone laminaire rugueux sont finalement représentées sur la figure 5.5.

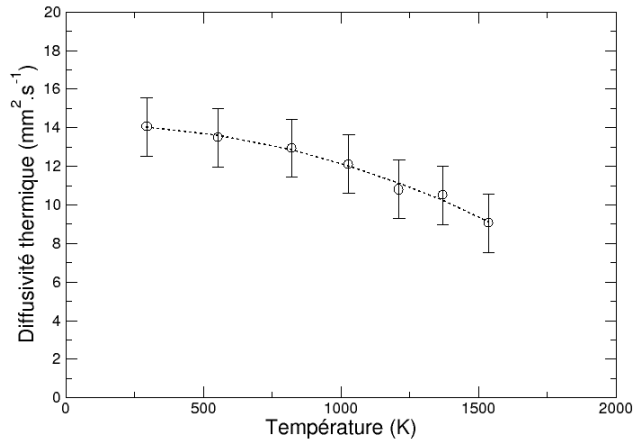


FIGURE 5.5 – Diffusivité thermique du pyrocarbone laminaire rugueux.

La diffusivité de ce Pyrocarbone diminue avec la température comme c'est le cas pour les fibres de carbone Panex ou XN05. Les valeurs peuvent être ajustées avec la loi suivante :

$$a_m(T) = 14,1 + 4,49.10^{-4}T - 2,39.10^{-6}T^2 \quad (5.8)$$

Dans la littérature, certains auteurs trouvent une diffusivité thermique du pyrocarbone laminaire rugueux beaucoup plus élevée, de l'ordre de $42 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ à la température ambiante [269]. Il faut tenir compte du fait que c'est la première fois que la diffusivité du pyrocarbone est caractérisée sur une aussi grande longueur (de l'ordre du cm) alors que les mesures obtenues par Jumel [269] se sont faites sur une zone de quelques μm . Plus la zone étudiée est grande plus il peut y avoir des problèmes d'homogénéité au niveau du dépôt. Pour vérifier cela, une image en coupe de la fibre à été effectuée au microscope optique. On y observe des fissures longitudinales qui illustrent cet aspect (Fig. 5.6).

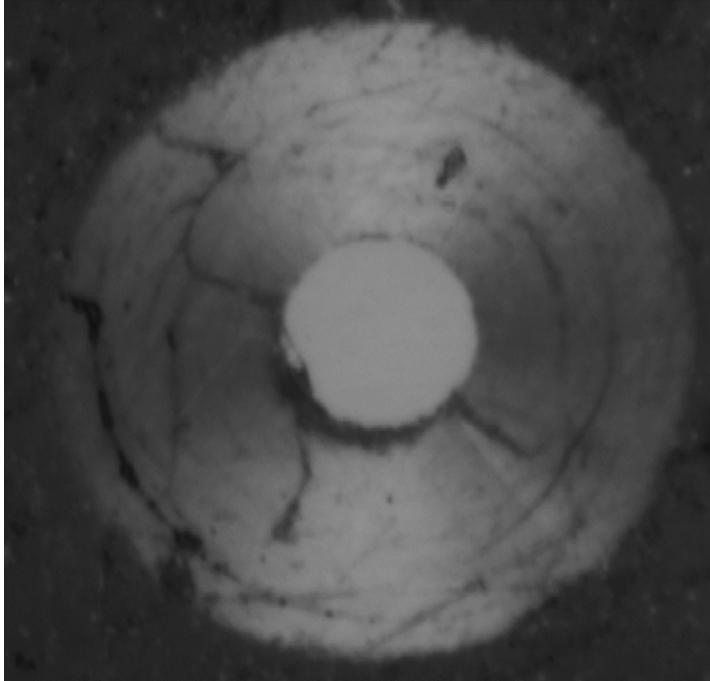


FIGURE 5.6 – Fissures longitudinales sur dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux. Image obtenue au microscope optique à lumière polarisée (diamètre fibre : 10 μm).

L'apparition de défauts peut abaisser la valeur de diffusivité : il avait déjà été exploré dans le domaine de la mécanique que les propriétés étaient surtout liées à la présence de défauts dans le matériau [313,314]. Dans notre cas il est possible que la présence de fissures longitudinales et transverses dans le dépôt de pyrocarbone, qui pourraient fortement abaisser les valeurs effectives de diffusivité.

Pour essayer de trouver une autre explication à cette grande différence, des images MEB ont été prises sur le micro-composite qui a été utilisé pour effectuer les mesures.

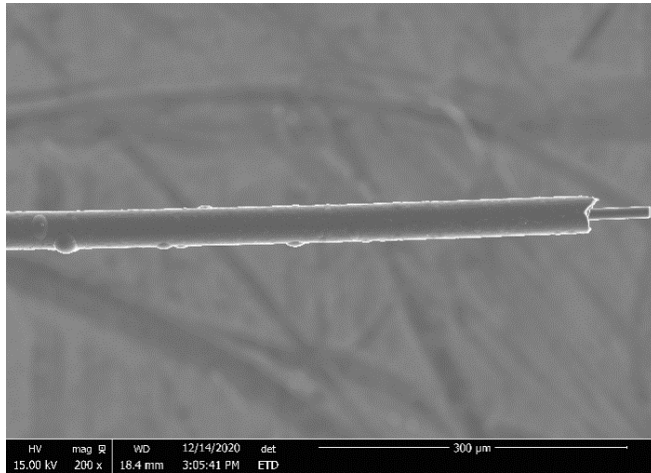


FIGURE 5.7 – Observation au MEB du dépôt de PyC sur fibre XN05.

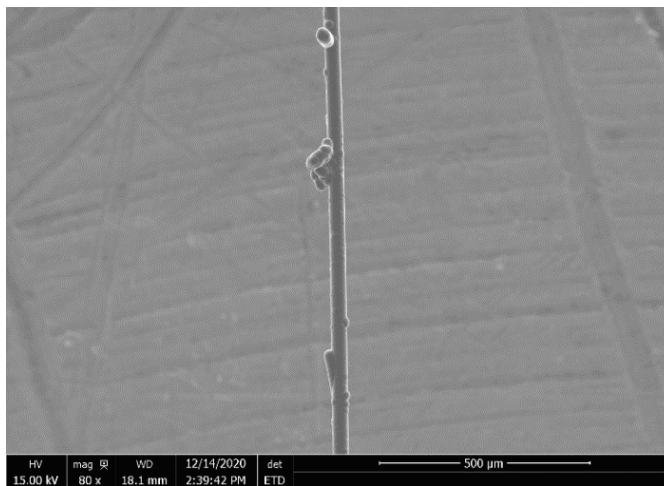


FIGURE 5.8 – Observation au MEB du dépôt de PyC sur fibre XN05.

On observe des excroissances de pyrocarbone résultant probablement de phénomènes de nucléation homogène. Ceci peut également avoir des conséquences sur la valeur de diffusivité thermique mesurée.

La présence de microfissures très fines pouvant fortement altérer le résultat des

mesures, il aurait fallu pousser l'étude plus loin en analysant les fissures le long de la fibre pour remonter à une densité de fissure permettant d'estimer la résistance thermique de contact (par exemple par Microscopie photothermique).

Pour conclure sur la diffusivité thermique des constituants élémentaires, on observe que, pour différents types de matériaux carbonés, l'évolution est différente en fonction de la température (voir figure 5.9). La diffusivité des fibres Panex35 diminue en fonction de la température alors que celle des fibres XN05, initialement faible, augmente. La diffusivité thermique du pyrocarbone laminaire rugueux diminue également avec la température mais avec une allure différente de la Panex35.

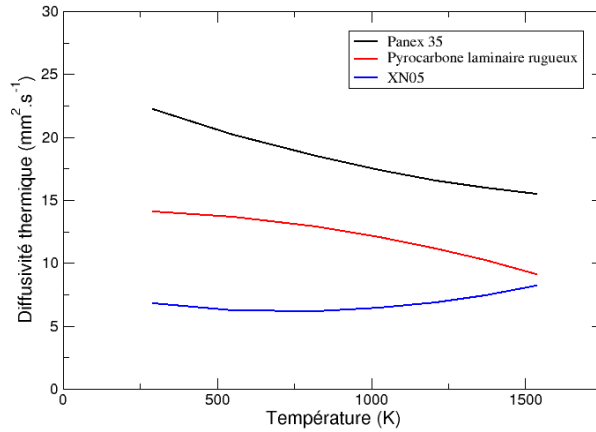


FIGURE 5.9 – Profils de diffusivité thermique des fibres Panex 35 et XN05 ainsi que de la matrice en pyrocarbone laminaire rugueux.

Résultats sur macro-composites

Les premiers essais de diffusivité ont été faits au LCTS en utilisant une lampe flash. Comme présenté au chapitre 3 section 3.5.3, la mesure se fait à température ambiante. La diffusivité thermique a été calculée en prenant en compte les pertes thermiques et la longueur de pénétration selon la méthode présentée au chapitre 3 section 3.5.3. Ces essais ont pour objectif de trouver une relation entre la diffusivité thermique et la porosité. Les valeurs mesurées avec un appareil LFA à température

ambiante ont été rajoutées à celles obtenues par méthode flash sur la figure 5.10 à titre comparatif.

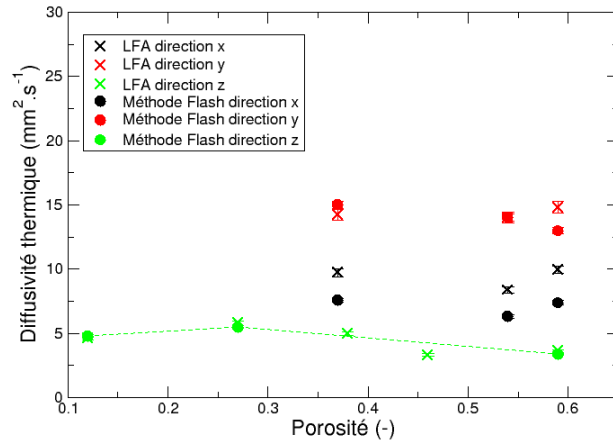


FIGURE 5.10 – Mesures de diffusivité thermique à température ambiante par méthode flash de laboratoire ou sur appareil LFA.

Les résultats des mesures prises avec l'appareil LFA sont proches de ceux obtenus par méthode flash dans les directions y et z . Dans la direction x les résultats du LFA sont supérieurs à ceux de la mesure flash. Concernant les sens x et y , seulement trois échantillons ont pu être analysés et les points sont trop dispersés pour pouvoir conclure à une tendance particulière. Cela a peu d'importance car la densification se faisant principalement dans la direction z , les autres directions nous intéressent moins. La relation obtenue sur la diffusivité dans la direction z à température ambiante en fonction de la porosité est la suivante :

$$a_{z,T_{amb}}(\varepsilon) = 8,035 - 7,558\varepsilon \quad (5.9)$$

Pour évaluer l'évolution de la diffusivité thermique en fonction de la température, les résultats obtenus avec le LFA sur des échantillons de densités variées, ont été tracés à la figure 5.11.

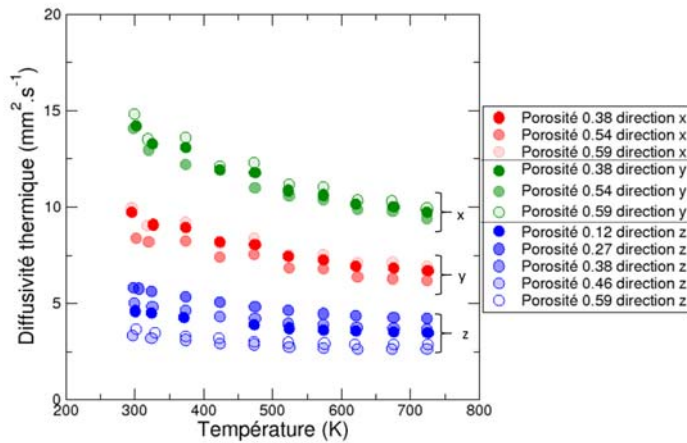


FIGURE 5.11 – Mesures de diffusivité thermique en fonction de la température obtenues par mesure LFA sur des échantillons de différentes porosités dans différentes directions.

Certaines anomalies apparaissent au niveau des résultats : l'échantillon ayant la porosité à 0,12 (le moins poreux) devrait avoir des diffusivités plus élevées que les échantillons ayant les porosités de 0,27 et 0,38 et l'échantillon le plus poreux ($\varepsilon = 0,59$) devrait avoir une diffusivité plus basse que les autres échantillons. Ces anomalies peuvent venir de certaines inhomogénéités présentes dans des échantillons qui n'ont pas été prélevés sur les mêmes pièces de matériaux ou pas aux mêmes endroits. En tout état de cause, la diffusivité varie beaucoup moins avec la densité dans une direction définie qu'entre les différentes directions du matériau. Cet effet important de la texture est dû au fait que la diffusivité est fortement contrôlée par la présence de pores et fissures, qui agissent comme des résistances thermiques. C'est donc la densité linéique de pores (en général plats ou lenticulaires) qui est le facteur déterminant. Comme le matériau dérive principalement d'empilements de plis UD suivant z , il n'est donc pas étonnant que cette direction soit la moins conductrice (présence de pores inter-plis).

Les points obtenus ont été ajustés dans chaque direction par une équation de la forme (voir figure 5.12) :

$$a(T)/a_{T_{amb}} = A + \frac{B}{T} \quad (5.10)$$

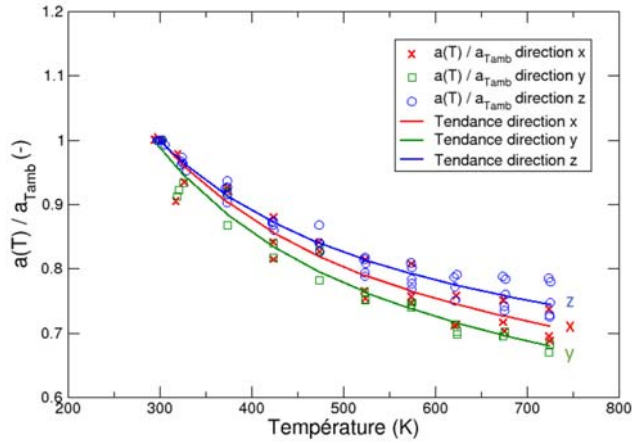


FIGURE 5.12 – Diffusivité thermique en fonction de la température (mesures LFA), adimensionnée par la diffusivité thermique à température ambiante.

Les coefficients A et B de chaque direction sont présentés dans le tableau 5.1, les coefficients de corrélations obtenus sont $R^2_x = 0,87$, $R^2_y = 0,90$ et $R^2_z = 0,92$. Les résultats du modèle sont assez proches des points mesurés. La figure 5.12 et le tableau 5.1 montrent que l'évolution relative de la diffusivité avec la température est d'autant plus marquée que la valeur absolue de la diffusivité est importante. Ainsi, la contribution des pores étant plus forte suivant la direction z, l'évolution relative de la diffusivité est plus faible, car c'est essentiellement la phase solide qui apporte cette dépendance.

TABLEAU 5.1 – Coefficients identifiés dans l'équation (5.10) pour toutes les directions.

Direction j	Coefficient A	Coefficient B
x	0,5073	147,8
y	0,4620	157,9
z	0,5656	130,0

En utilisant l'équation reliant la diffusivité thermique (à température ambiante) en fonction de la porosité (Eq. 5.9) dans la direction z , la relation suivante est obtenue (pour $T < 750$ K) :

$$a_z(\varepsilon, T) = (8,035 - 7,558\varepsilon) \left(0,5656 + \frac{130,0}{T} \right) \quad (5.11)$$

5.1.3 Conclusion partielle sur les mesures effectuées

En résumé peu de mesures de capacité thermique ont pu être réalisées à cause de diverses difficultés expérimentales : des mesures ont eu lieu sur fibres XN05 et Panex 35, mais pas sur la matrice pyrocarbone ni sur le composite réel. De plus, les valeurs sur fibres n'ont été obtenues que pour des températures supérieures à 1000 K. Des analyses supplémentaires devraient être faites pour décrire complètement les variations de capacité thermique des composites avec la porosité ou la température. Les mesures expérimentales de diffusivité thermique sont plus complètes, ce qui nous a permis de trouver une relation entre la diffusivité thermique des composites en fonction de la porosité et de la température. De plus, pour la première fois la diffusivité du pyrocarbone a pu être caractérisée sur une grande longueur de mesure (d'environ 1 cm). Les résultats sont plus faibles que ceux obtenus ultérieurement sur des volumes étudiés bien plus faibles [269], dû probablement à une plus grande contribution de défauts. Cependant nos valeurs de diffusivité thermique semblent mieux corrélées avec celles obtenues sur macro-composites. L'échelle de mesure étant plus grande, les valeurs semblent plus représentatives des matériaux réels.

Les lois obtenues pour la capacité thermique et la diffusivité seront utilisées pour construire la loi pour la conductivité thermique.

5.2 Base de données retenue pour la simulation du front de densification

5.2.1 Capacité thermique en fonction de la porosité et de la température

En connaissant la proportion des constituants de chaque échantillon de composites étudiés on peut facilement calculer la valeur de la capacité thermique avec la loi des mélanges :

$$\rho_{cp}(\varepsilon) c_{P,cp}(\varepsilon, T) = \phi_f \rho_f c_{P,f}(T) + \phi_m(\varepsilon) \rho_m(\varepsilon) c_{P,m}(T) \quad (5.12)$$

Les valeurs de capacité thermique pour la matrice $c_{P,m}(T)$ sont choisies égales à celles du graphite déjà présentées à l'équation (5.7). Les valeurs sur fibre ont été mesurées expérimentalement et exposées à la section 5.1.1 mais les résultats manquent de précision. Les données de Pradère sur fibre Panex 33 peuvent être utilisées mais il n'y a pas de valeurs en dessous de 1000 K. Pour extrapoler les valeurs jusqu'à l'ambiante, la méthode suivante est proposée : la figure 5.13 montre qu'il existe un écart relatif $\frac{\Delta c_{P,fm}(T)}{c_{P,m}(T)}$ d'environ 0,1 (avec $\Delta c_{P,fm}(T) = c_{P,f}(T) - c_{P,m}(T)$), entre la capacité thermique de la fibre et celle du graphite, quelle que soit la température. On émet donc l'hypothèse que l'écart reste aussi constant jusqu'à l'ambiante. En prenant la moyenne des écarts relatifs constatés (figure 5.13), la valeur obtenue, qui sera utilisée par la suite, est de $\frac{\Delta c_{P,fm}}{c_{P,m}(T)} = 0,103$.

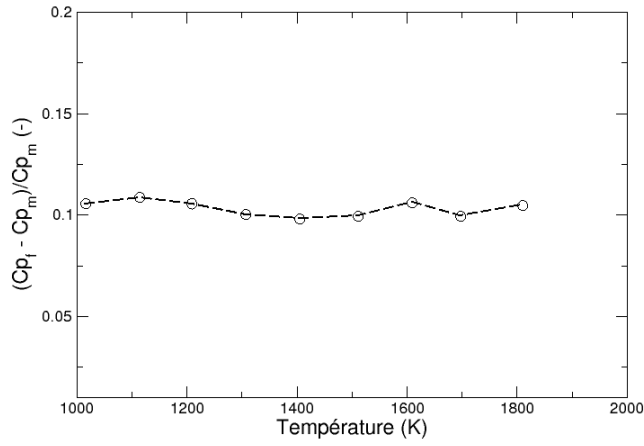


FIGURE 5.13 – Écart entre la capacité thermique du graphite et les valeurs de Pradère sur Panex 33.

En considérant que $\phi_m = 1 - \phi_f - \varepsilon$ et que $c_{P,f}(T) = 1,103c_{P,m}(T)$, l'équation peut s'écrire sous la forme :

$$(\rho_{cp}c_{P,cp})(\varepsilon, T) = [(1,103\rho_f - \rho_m)\phi_f + \rho_m(1 - \varepsilon)] c_{P,m}(T) \quad (5.13)$$

Soit, en remplaçant les constantes par leur valeur :

$$\rho_{cp}(\varepsilon) c_{P,cp}(\varepsilon, T) = (2,09 - 2,1\varepsilon)c_{P,m}(T) \quad (5.14)$$

Un graphique présentant les valeurs des capacités calorifiques volumiques en fonction de la porosité et de la température est présenté figure 5.14.

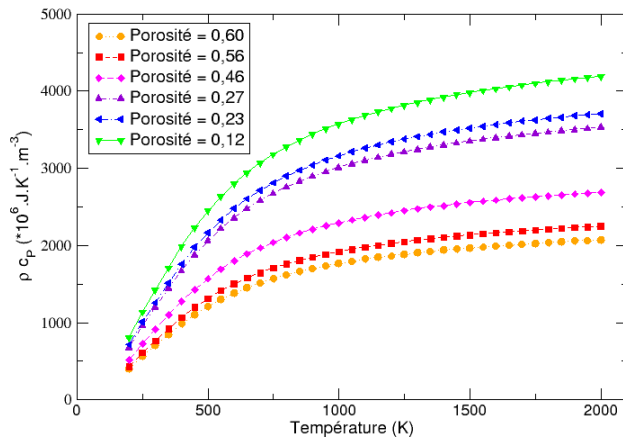


FIGURE 5.14 – Évolution de la capacité calorifique volumique en fonction de la porosité et de la température.

On observe une augmentation de la capacité thermique avec la température et la densité du dépôt, avec une plus grande sensibilité à la température qu'à la porosité des matériaux. De plus, la température semble avoir plus d'impact sur la valeur de la capacité calorifique que sur la diffusivité thermique, surtout en-dessous de 1000 K où l'augmentation avec la température est assez forte.

Le même type de loi a été obtenue pour la conductivité thermique ; c'est ce qui fait l'objet du chapitre suivant.

5.2.2 Conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température

Pour rappel l'équation (5.1) relie la conductivité thermique avec la diffusivité thermique et la capacité calorifique volumique.

La loi de conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température a donc été calculée à partir des deux lois précédentes (Eqs. 5.14 et 5.11). Les valeurs de conductivité thermique en fonction de la température et de la porosité sont finalement tracées à la figure 5.15.

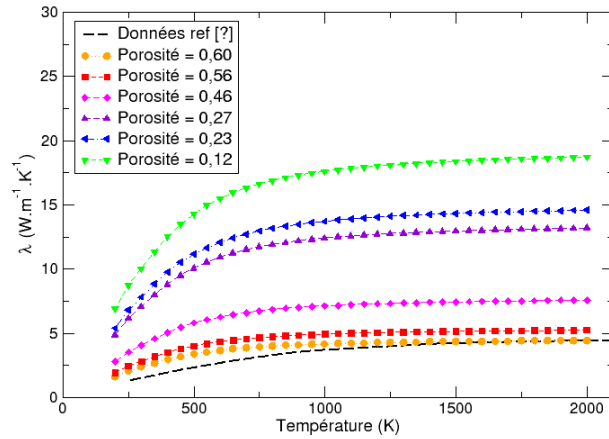


FIGURE 5.15 – Évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température.

Contrairement à de nombreux auteurs qui trouvent une conductivité thermique qui diminue avec la température (tableau 2.6 du chapitre 2), dans notre cas on observe une augmentation. Il est souvent difficile d’obtenir des informations précises sur la densité, l’architecture fibreuse, ou les défauts présents dans les matériaux des références données, ce qui rend la comparaison difficile.

Des valeurs de conductivité thermique [289] de composites C/C utilisés en tant que protections thermiques dans des navettes spatiales ont été rajoutées sur la figure 5.15. La conductivité augmente avec la température avec une tendance similaire à nos résultats. Leurs valeurs sont plutôt faibles ce qui peut être attendu si le matériau n’est pas autant aiguilleté que le nôtre, ou si les constituants élémentaires sont différents.

Au vu de l’allure de la courbe, très similaire à celle pour la capacité calorifique, on peut en conclure que la conductivité thermique dépend plus de la capacité calorifique que de la porosité.

Les lois ainsi obtenues pour la capacité calorifique volumique et la conductivité thermique pourront être réimplantées dans l’équation de la chaleur utilisée pour la simulation du front de densification.

5.3 Conclusion

Comme mentionné dans l'introduction, il a été choisi de ne pas aborder le transfert d'énergie par une approche basée image pour des contraintes de temps. En effet, la différence des propriétés thermiques entre les constituants élémentaires, leur anisotropie, et la présence de défauts à très petite échelle rendent la caractérisation thermique des composites fastidieuse. De ce fait, seules des mesures expérimentales ont été menées sur constituants élémentaires et sur échantillons réels pour estimer l'évolution de la capacité thermique volumique et de la conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température.

La conductivité thermique étant difficile à mesurer avec les moyens disponibles, elle a été calculée directement à partir de la capacité thermique volumique et de la diffusivité thermique. Il a été difficile de réaliser des mesures de capacité thermique avec une fiabilité suffisante : elles ont pu être réalisées sur fibres mais pas sur matrice, et n'ont été obtenues que pour des températures supérieures à 1000 K. Pour estimer la capacité thermique de la matrice sur toute la gamme de température, un modèle existant pour du graphite a été utilisé. Pour les fibres une forte approximation reliant la capacité thermique des fibres avec celle de la matrice a été employée.

Les mesures expérimentales de diffusivité thermique sont plus complètes, ce qui nous a permis de trouver une relation entre la diffusivité thermique des composites en fonction de la porosité et de la température. Pour la première fois la diffusivité du pyrocarbone a pu être caractérisée sur une grande longueur de mesure (d'environ 1cm). Les résultats sont plus faibles que ceux obtenus ultérieurement sur des volumes étudiés bien plus faibles. Plus la zone à caractériser est grande, plus la contribution des défauts sera grande, ce qui explique ces différences. Nos valeurs de diffusivité thermique semblent mieux corrélées avec celles obtenues sur macro-composites, l'échelle de mesure étant plus grande, les valeurs semblent plus représentatives des matériaux réels.

Des lois pour chacune des propriétés ont ainsi été obtenues et peuvent être utilisées dans le chapitre suivant pour simuler le transfert de chaleur dans les composites en cours d'infiltration.

Chapitre 6

Conditions d'existence du front de densification et étude paramétrique

Sommaire

6.1	Définition locale du front de densification	166
6.2	Description des différentes équations décrivant le front	168
6.2.1	Équation bilan de masse de gaz	168
6.2.2	Équation de la chaleur	168
6.2.3	Équation d'évolution de la porosité : bilan de masse de solide	168
6.3	Construction du modèle semi-analytique	169
6.3.1	Modèle local du front	169
	Lois simplifiées issues du modèle précédent	169
	Changement de repère et adimensionnement	170
	Méthode de calcul	172
6.4	Lois modifiées sur matériaux réels	174
6.4.1	Température de référence et loi cinétique de dépôt	174
6.4.2	Distinction entre porosité ouverte et porosité fermée	175
6.4.3	Surface volumique	176
	Coefficient de diffusion	177
	Conductivité thermique	180
6.4.4	Résultats bruts du modèle	181
6.5	Redimensionnement du système et études paramétriques	186
6.5.1	Flux critique de chaleur	186

6.5.2	Études paramétriques	187
6.5.3	Conclusion	191

Nous avons vu dans le chapitre 1 que, pour obtenir un matériau bien densifié tout en diminuant les consommations d'énergie, un contrôle des paramètres technologiques est indispensable. Une manière rapide et efficace d'aborder la question est de faire une étude mathématique de l'existence et des caractéristiques du front de densification, comme développé dans le cadre de la thèse de Nadeau [46].

Cette recherche se déroule en deux étapes : une étape de modélisation sur l'évolution du profil de densification du matériau, et une étude des divers paramètres influençant cette densification.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la réaction de dépôt (d'ordre 1) suivante :

$$R = S_v(\varepsilon) \cdot k_{het}(T) \cdot C_{prec} \quad (6.1)$$

Il y a donc trois variables importantes à prendre en compte pour décrire la zone de réaction : la température T qui est le « moteur » de la réaction de dépôt, la concentration en gaz précurseur C_{prec} qui résulte de la compétition entre le transport massique et la consommation des réactifs gazeux et la porosité ε qui traduit l'avancement de la densification.

Pour qu'il y ait réaction ($R > 0$), il faut éviter l'un des trois cas de figure suivants :

- $k(T) = 0$: en dessous d'une certaine température la réaction n'a pas lieu. En pratique on définit une température « d'allumage » T_a en-dessous de laquelle k est négligeable.
- $S_v(\varepsilon) = 0$: il n'y a plus de porosité ouverte.
- $C_{prec} = 0$: il n'y a plus de réactif.

Les différents phénomènes entrant en jeu tels que le transport de chaleur, le transport de masse et l'évolution structurale de la préforme poreuse, présentés de façon détaillée dans le chapitre 2, sont fortement couplés et doivent donc être pris en compte.

Les travaux antérieurs sur le front de densification [15, 19] montrent que la partie la plus proche de la zone chaude se densifie en provoquant une augmentation des conductivités électrique et thermique de la préforme. Le poreux densifié est à son tour source de chauffage. Il en résulte un avancement de la zone chaude et un déplacement de la zone de réaction vers la zone froide. Si l'on maintient la température constante au bord froid de l'échantillon, le gradient thermique augmente tout au long du déroulement du processus, se traduisant par un flux de chaleur de plus en plus important. La notion de vitesse de front de densification mène à s'intéresser à des solutions « ondes progressives » où les équations décrivant l'infiltration sont plus simples, mais au prix de la détermination de la vitesse du front comme inconnue supplémentaire.

Ce chapitre présentera dans un premier temps cette approche et développera

son adaptation au cas concret abordé dans cette thèse (composites C/C décrits dans le chapitre 3). Puis, des études paramétriques ont été menées en faisant varier la température au centre chaud de la pièce (T_s), la température au bord froid de la pièce (T_e) et la largeur de la pièce (L_T) afin d'évaluer les conséquences sur les conditions d'existence de front ce qui permet d'identifier les meilleures pistes d'optimisation du procédé.

6.1 Définition locale du front de densification

La première étape consiste à définir localement le front [46, 117] en considérant deux limites pour lesquelles les valeurs de porosité, concentration en réactif et température sont connues.

La limite froide en $x = 0$ est définie à partir de la température d'allumage T_a , en-dessous de laquelle la constante cinétique est considérée comme nulle et aucune réaction de densification n'a lieu. En réalité la loi d'Arrhenius ne permet pas d'avoir une constante cinétique nulle, mais elle peut être considérée comme négligeable (par exemple 1000 fois inférieure à la cinétique maximale) pour une température inférieure à la température d'allumage. Ce côté froid est défini par les données de Cauchy suivantes : $T = T_a$, $\varepsilon = \varepsilon_0$ et $C_{prec} = C_{prec,ref}$. Un flux de masse $J(0)$ arrive de ce côté : $J(0) = -\mathcal{D}_{eff} \frac{dC_{prec}(0)}{dx}$

La limite chaude, en $x = -x_0$, correspond à l'endroit au-dessus duquel la densification est terminée. Elle a pour température T_{ref} . De ce côté, la réaction de densification peut s'arrêter de deux façons (Fig. 6.1) : soit il n'y a plus de réactifs (zone de déplétion) et il apparaît une porosité ouverte résiduelle, soit il reste des réactifs et la porosité ouverte est nulle. Avec les composites C/C il y a toujours une porosité résiduelle due à l'architecture de la préforme fibreuse : celle-ci est essentiellement fermée et à considérer en sus de l'éventuelle porosité ouverte résultant de l'appauvrissement en gaz réactifs.

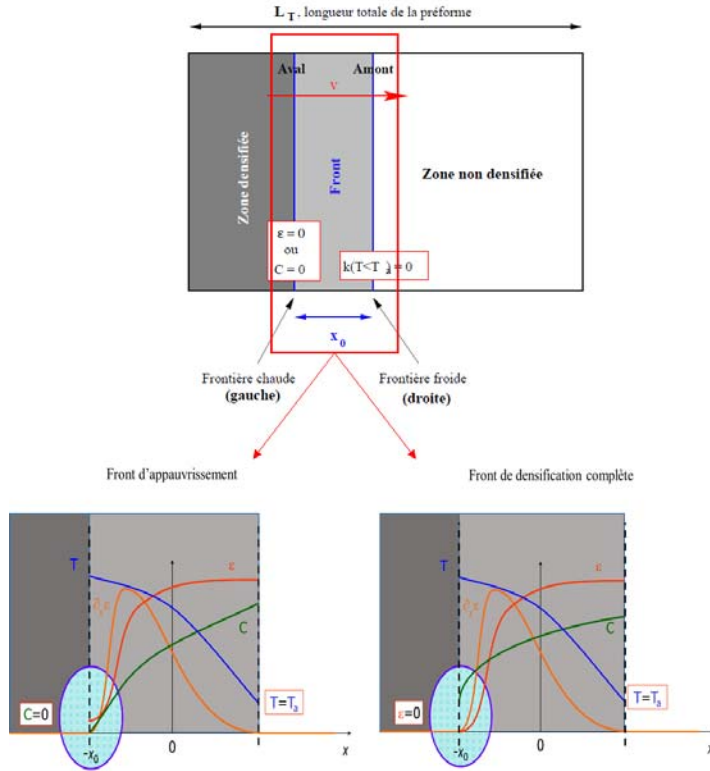


FIGURE 6.1 – Les différentes zones à prendre en compte sur une préforme lors du procédé de densification par TG-CVI, ainsi que les différents types de front induisant différents profils de fin de densification.

Il est à noter que la constante cinétique de réaction peut alors être décrite sous la forme suivante :

$$k_{het}(T) = k_{het}(T_{ref})f(T) \quad (6.2)$$

$$f(T) = \exp\left(\frac{E_a}{\mathcal{R}T_{ref}}\left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right) \quad (0 < f(T) < 1) \quad (6.3)$$

Les différentes lois décrivant localement le transport gazeux, le transfert thermique et l'évolution de la préforme sont présentés à la section suivante.

6.2 Description des différentes équations décrivant le front

Les différentes équations bilans entrant en jeu dans le procédé de densification par CVI ont déjà été présentées au chapitre 2. Un bref rappel est appliqué dans les paragraphes ci-dessous.

6.2.1 Équation bilan de masse de gaz

L'équation bilan de masse doit prendre en compte la compétition entre les réactions chimiques et le transport des espèces gazeuses. En règle générale le flux des espèces gazeuses comprend les flux convectifs et diffusifs. En CVI, sauf en cas de flux forcé (ce qui n'est pas le cas ici), les flux convectifs sont négligeables devant les flux diffusifs (diffusion binaire et de Knudsen); l'équation peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\varepsilon \frac{\partial C_{prec}}{\partial t} + \nabla \cdot (-\mathcal{D}(\varepsilon, T) \nabla C_{prec}) = -R \quad (6.4)$$

6.2.2 Équation de la chaleur

La température activant la réaction de densification, il faut considérer le transfert de chaleur faisant intervenir le gradient thermique nécessaire à l'établissement du front. Le flux thermique est égal à la somme des flux convectif, radiatif et conductif. Dans notre cas, le flux convectif est négligeable devant le flux conductif; on peut donc écrire l'équation de la chaleur suivante :

$$\rho c_P(\varepsilon, T) \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-\lambda(\varepsilon, T) \nabla T) = 0 \quad (6.5)$$

où la fonction $\lambda(\varepsilon, T)$ décrit l'évolution de la conductivité par conduction dans le solide et (éventuellement) par rayonnement dans les pores.

6.2.3 Équation d'évolution de la porosité : bilan de masse de solide

La porosité diminue au fur et à mesure du procédé de densification, ce qui se traduit par l'équation suivante :

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \Omega_s R \quad (6.6)$$

Pour compléter ces équations de bilan, Nadeau [46,117] a établi plusieurs lois assez simples dans son modèle semi-analytique sur la surface volumique, le coefficient de diffusion et les propriétés thermiques. Dans la partie suivante, nous allons expliciter ces lois et la méthode de traitement du modèle.

6.3 Construction du modèle semi-analytique

6.3.1 Modèle local du front

Lois simplifiées issues du modèle précédent

Dans le modèle semi-analytique de Nadeau [46,117], la surface volumique suit une loi simple de puissance avec la porosité :

$$\sigma_v(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/n} \quad (6.7)$$

où n est défini par la géométrie des fibres, avec une valeur souvent comprise entre 1 et 2.

Une autre loi relie le coefficient de diffusion à la porosité :

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \varepsilon^{m+1}\mathcal{D}_0 \quad (6.8)$$

avec la tortuosité $\eta = \varepsilon^{-m}$. Si les pores étaient complètement cylindriques et parallèles on aurait $m = 0$; dans la pratique on a très souvent $\frac{1}{2} > m > 1$. Par exemple, Tomadakis et Sotirchos [235] ont trouvé un facteur $m = 0,661$ et Schmiender et al. [312] $m = 0,76$. En toute rigueur, \mathcal{D} est aussi une fonction puissance de la température, avec un exposant allant de $\frac{1}{2}$, pour un nombre de Knudsen élevé, jusqu'à 1,75 pour $Kn \rightarrow 0$. Cependant cette dépendance est faible par rapport à celle exponentielle de la cinétique de dépôt, donc on la néglige.

Pour finir, la capacité calorifique et la conductivité thermique peuvent être calculées à partir de la loi des mélanges :

$$\rho c_P(\varepsilon, T) = (1 - \varepsilon)\rho c_{P,cp}(T) \quad (6.9)$$

et

$$\lambda(\varepsilon, T) = (1 - \varepsilon)\lambda_s(T). \quad (6.10)$$

En plus de ces lois simplifiées, Nadeau a fait une étude des temps caractéristiques des divers phénomènes [46] : la diffusion de chaleur, la diffusion des gaz, la réaction chimique et la densification. Elle montre que le temps caractéristique de densification est très élevé comparé aux autres. Les équations bilans de masse et de chaleur peuvent alors être considérées comme quasi-stationnaires :

$$\begin{cases} \nabla \cdot (-(1-\varepsilon)\lambda_s \nabla T) = 0 \\ \nabla \cdot (-\varepsilon^{m+1} \mathcal{D}_0 \nabla C_{prec}) = -A\varepsilon^{\frac{1}{n}} k_{het,0} \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) C_{prec} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\Omega_s A \varepsilon^{\frac{1}{n}} k_{het,0} \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) C_{prec} \end{cases} \quad (6.11)$$

Changement de repère et adimensionnement

La solution locale du front évolue comme une onde progressive, se propageant à une vitesse v qui est stationnaire dans les coordonnées $\tilde{x} = x - vt$ et $\tilde{t} = t$. Le système d'équations devient alors :

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tilde{x}} \left(-(1-\varepsilon)\lambda_s \frac{dT}{d\tilde{x}} \right) = 0 \\ \frac{d}{d\tilde{x}} \left(-\varepsilon^{m+1} \mathcal{D}_0 \frac{dC_{prec}}{d\tilde{x}} \right) = -A\varepsilon^{\frac{1}{n}} k_{het,0} \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) C_{prec} \\ v \frac{d\varepsilon}{d\tilde{x}} = -\Omega_s A \varepsilon^{\frac{1}{n}} k_{het,0} \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{R}T}\right) C_{prec} \end{cases} \quad (6.12)$$

La vitesse n'apparaît explicitement que dans l'équation de densification. On obtient au final six conditions aux bords : trois conditions côté chaud et trois conditions côté froid (données de Cauchy), pour trois équations différentielles (chaleur, masse, porosité). Le problème est surdéterminé étant donné qu'il y a plus de conditions initiales que d'inconnues. Des quantités de référence et des valeurs adimensionnées sont donc introduites.

Quantités de référence :

- T_{ref} : Température côté chaud du front de densification (K)
- $C_{prec,ref}$: Concentration en gaz précurseurs à l'entrée de la pièce pendant l'infiltration (mol.m^{-3})
- $L_{ref} = \frac{\lambda_s(T_{ref}-T_0)}{\gamma J_Q}$: Longueur du front dictée par le flux de chaleur J_Q et l'énergie d'activation adimensionnée γ (m)
- $\tau = (\Omega_s C_{prec,ref} A k_{het}(T_{ref}))^{-1}$: Temps de densification (s)
- $v_{ref} = L_{ref}/\tau$: Vitesse du front de référence (m.s^{-1})
- $J_{ref} = C_{prec,ref} v_{ref}$: Flux de masse molaire de référence ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

Valeurs adimensionnées :

- $\kappa = \Omega_s C_{prec,ref}$: Rapport de condensation (-)
- $\gamma = \frac{E_a}{\mathcal{R}T_{ref}}$: Énergie d'activation (-)
- $\phi_T^2 = L_{ref}^2 \frac{A k_{het}(T_{ref})}{\mathcal{D}_0}$: Module de Thiele (rapport entre réaction chimique et diffusion, la diffusion domine si ce module est petit) (-)
- $\tilde{J}(0) = \frac{J(0)}{J_{ref}}$: Flux de masse adimensionné (en aval) (-)
- $\xi = \frac{\tilde{x}}{L_{ref}}$: Variable spatiale adimensionnée (-)
- $\psi = \frac{C_{prec}}{C_{prec,ref}}$: Concentration adimensionnée (-)

- $\theta = \gamma \frac{(T - T_a)}{(T_{ref} - T_a)}$: Température adimensionnée (-)
- $\omega = \frac{v}{v_{ref}}$: Vitesse du front adimensionnée (-)

Ce qui donne côté froid, les équations suivantes :

$$\begin{cases} \theta(0) = 0 \\ \psi(0) = 1 \\ \varepsilon(0) = \varepsilon_0 \end{cases} \quad (6.13)$$

Et côté chaud :

$$\begin{cases} \theta(-\xi_0) = \gamma \\ \psi(-\xi_0) = 0, \varepsilon(-\xi_0) = \varepsilon_f \quad (\text{si front d'appauvrissement}) \\ \psi(-\xi_0) = 0, \varepsilon(-\xi_0) = 0 \quad (\text{si front de densification totale}) \end{cases} \quad (6.14)$$

Le système d'équations adimensionnel devient alors :

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{d\xi} = -\frac{1}{1-\varepsilon} \\ \frac{d}{d\xi} \left(-\varepsilon^{m+1} \frac{d\psi}{d\xi} \right) = -\phi_T^2 \varepsilon^{\frac{1}{n}} f(\theta) \psi \\ \frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{1}{\omega} \varepsilon^{\frac{1}{n}} f(\theta) \psi \end{cases} \quad (6.15)$$

En utilisant la relation suivante :

$$f(\theta) = \exp \left(\frac{\theta/\gamma - 1}{1/Ze} \frac{1}{1 + \nu(\theta/\gamma - 1)} \right) \quad (6.16)$$

où $\nu = \frac{T_{ref} - T_a}{T_{ref}}$ est une variation relative de température caractéristique du problème (aussi appelé en combustion le paramètre de production de chaleur) et $Ze = \gamma\nu$ est le nombre Zel'dovich [315].

On peut réécrire la deuxième équation du système à partir de la troisième sous la forme suivante :

$$\frac{d}{d\xi} \left(-\varepsilon^{m+1} \frac{d\psi}{d\xi} + \omega \phi_T^2 \varepsilon \right) = 0 \quad (6.17)$$

En résolvant l'intégrale première on fait apparaître un nouveau paramètre \mathcal{K} qui représente le flux de masse total dans le repère mobile lié au front :

$$\mathcal{K} = \varepsilon^{m+1} \frac{d\psi}{d\xi} - \omega \phi_T^2 \varepsilon \quad (6.18)$$

Le paramètre \mathcal{K} est positif ou nul puisque le front consomme de la masse. Une autre relation peut être donnée pour \mathcal{K} :

$$\mathcal{K} = \phi_T^2 (\kappa \tilde{J}(0) - \omega \varepsilon_0) \quad (6.19)$$

Le système d'équations adimensionnées se transforme alors en trois équations différentielles ordinaires (EDO) comme suit :

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{d\xi} = -\frac{1}{1-\varepsilon} \\ \frac{d\psi}{d\xi} = K \varepsilon^{-(m+1)} + \omega \phi_T^2 \varepsilon^{-m} \\ \frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{1}{\omega} \varepsilon^{\frac{1}{n}} f(\theta) \psi \end{cases} \quad (6.20)$$

Ces lois sont utilisées comme modèle semi-analytique par Nadeau [46,117] afin d'obtenir des informations sur la largeur du front, la vitesse et le flux thermique nécessaire à l'établissement d'un front. La méthode de calcul est présentée dans le paragraphe ci-dessous.

Méthode de calcul

La méthode de tir est utilisée pour déterminer les solutions recherchées. Pour cela on commence par définir des paramètres d'entrée fixés, qui sont : ϕ_T , qui dépend de $L_{ref} = \frac{\lambda_0 \mathcal{R} T_{ref}^2}{E_a} \frac{1}{J_Q}$, et $\kappa \tilde{J}(0) = J(0) \frac{1}{C_{prec,ref} k_{het}(T_{ref}) A L_{ref}}$. Une vitesse initiale est d'abord choisie au hasard.

Les ODE (Eqs. (6.20)) sont résolues pour déterminer $\varepsilon(\xi)$, $\psi(\xi)$ et $\theta(\xi)$ en intégrant depuis $\xi = 0$ jusqu'à $\xi = -\xi_0$, ξ_0 étant la première valeur pour laquelle $\varepsilon(\xi_0) = 0$ (ce qui n'est en général pas le cas) ou $\psi(-\xi_0) = 0$. La simulation retourne les valeurs de $\varepsilon(-\xi_0)$, $\psi(-\xi_0)$ et $\theta(-\xi_0)$. Si $\theta(-\xi_0) \neq \gamma$ la vitesse d'entrée est modifiée et le calcul recommence. Si $\theta(-\xi_0) = \gamma$ le code retourne les valeurs de ω (vitesse du front), ξ_0 (largeur du front) et $\varepsilon(-\xi_0)$ (porosité résiduelle de la zone densifiée).

L'algorithme est présenté figure 6.2.

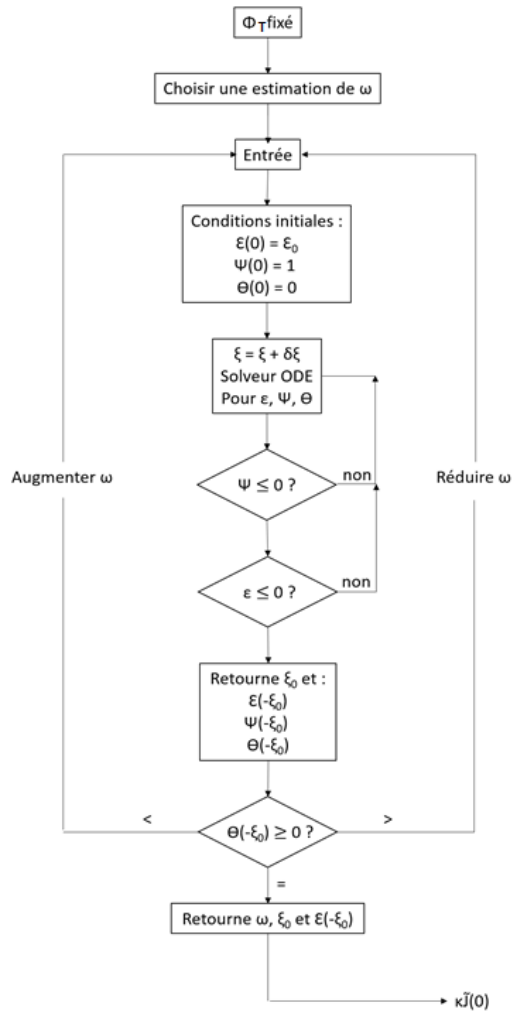


FIGURE 6.2 – Algorithme de calcul dans le modèle local de front.

Le modèle mathématique d'existence de front vient donc d'être présenté, nous allons maintenant voir comment adapter ce modèle à nos matériaux.

6.4 Lois modifiées sur matériaux réels

Dans cette partie, nous allons adapter le modèle présenté ci-avant pour prendre en compte (i) la cinétique de dépôt et la température de référence appropriées et (ii) les lois d'évolution des propriétés du matériau en fonction de la porosité et de la température.

6.4.1 Température de référence et loi cinétique de dépôt

Pour rappel $f(\theta)$ dépend de la température côté chaud du front T_{ref} dont la valeur se situe autour de 1325 K dans le procédé actuel, de la température d'allumage T_a et du coefficient γ qui dépend lui-même de l'énergie d'activation E_a et de T_{ref} . Dans notre cas on considère que le méthane est le gaz précurseur utilisé. L'énergie d'activation de dépôt du pyrocarbone à partir du méthane est donné dans une publication de Tesner [316] : $E_a = 272000 \text{ J.mol}^{-1}$. On peut donc calculer le coefficient γ en utilisant sa formule présentée dans la section 6.3.1.2 ; on trouve $\gamma = 25,78$. Pour estimer la température d'allumage T_a il faut d'abord déterminer la constante cinétique $k_{het}(T_{ref})$. Puis en considérant que la réaction ne peut avoir lieu qu'à partir d'une cinétique égale à $k_{het}(T_{ref})/1000$, l'évaluation de la température associée à cette cinétique nous donne T_a .

La même publication de Tesner [316] présente des estimations de la constante cinétique $k_{het,T}(T)$. Les valeurs ont été obtenues, pour différentes températures, en mesurant le gain de masse en dépôt de pyrocarbone en fonction du temps ; la plupart des mesures ont été réalisées sur un tissu en filaments de quartz. Tesner trouve une constante cinétique $k_{het,T}(T) = 80 \exp(-E_a/\mathcal{R}T)$ en $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Pour obtenir une constante cinétique dans les mêmes unités que Nadeau (en m.s^{-1}), $k_{het,T}(T)$ doit être multipliée par $P_{CH_4} = P_{atm}$. On obtient ainsi un flux massique de dépôt que l'on peut diviser par la masse molaire du carbone ($M_c = 12 \text{ g.mol}^{-1}$) pour obtenir un flux molaire de dépôt. Enfin, en divisant le tout par la concentration de méthane ($C_{CH_4} = P_{CH_4}/\mathcal{R}T$) on obtient la constante cinétique $k_{het}(T)$ souhaitée. Le graphique $\ln k_{het}(T) = f(1/T)$ est présenté figure 6.3, on peut représenter les valeurs obtenues par la relation suivante :

$$\ln k_{het}(T) = -34\,053 \frac{1}{T} + 12,224 \quad (6.21)$$

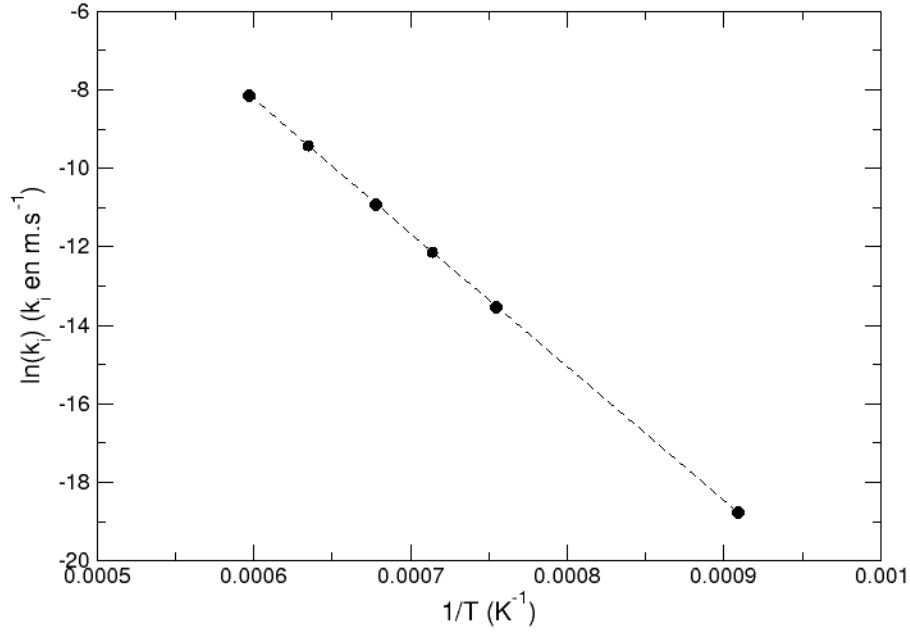


FIGURE 6.3 – Constante cinétique pour le dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux à partir de méthane en fonction de la température, issue des valeurs de Tesner [316].

On trouve finalement $k_{het}(T_{ref}) = 1,39 \mu\text{m.s}^{-1}$, et $T_a = 1050 \text{ K}$.

6.4.2 Distinction entre porosité ouverte et porosité fermée

Dans le modèle original il n'y avait pas de distinction entre porosité ouverte et porosité fermée. Dans notre cas nous avons montré que nos matériaux possèdent une porosité de percolation ε_p de 0,078 d'où la nécessité de modifier les lois en faisant intervenir le terme de porosité normalisée :

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_0 - \varepsilon_p} \quad (6.22)$$

Avec $\varepsilon_0 = 0,72$ qui correspond à la porosité initiale de la texture sèche et la porosité totale suivante :

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_p + \tilde{\varepsilon}(\varepsilon_0 - \varepsilon_p) \quad (6.23)$$

6.4.3 Surface volumique

Une loi reliant la surface volumique à la porosité normalisée a été déterminée au chapitre 4 Eq. 4.6, en considérant la porosité de percolation.

Pour rappel la loi était la suivante :

$$S_v(\tilde{\varepsilon}) = A\tilde{\varepsilon}(1 - B\tilde{\varepsilon} + C\tilde{\varepsilon}^2 - D\tilde{\varepsilon}^3) \quad (6.24)$$

TABLEAU 6.1 – Coefficients intervenant dans la relation entre la surface volumique et la porosité (eq.(6.24))

Coefficient	Valeur
A	$1,55 \cdot 10^5$
B	2,58
C	3,19
D	1,47

Dans l'équation bilan décrivant l'évolution de la porosité dans le front, le coefficient A de la loi de Nadeau ($\sigma_v(\varepsilon) = A\varepsilon^{1/n}$) disparaît avec l'adimensionnement du système. Dans notre cas, ce coefficient A correspond à la pente de l'ordonnée à l'origine de la courbe $S_v(\tilde{\varepsilon}) = f(\tilde{\varepsilon})$ qui est égal à $1,55 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$. La surface volumique adimensionnée s'écrit alors comme suit :

$$\tilde{S}_v(\tilde{\varepsilon}) = \tilde{\varepsilon}(1 - B\tilde{\varepsilon} + C\tilde{\varepsilon}^2 - D\tilde{\varepsilon}^3) \quad (6.25)$$

Lorsque l'on compare l'évolution de la surface volumique adimensionnée de notre modèle avec celui de Nadeau pour des pores cylindriques [46] (voir figure 6.4), on voit que nos valeurs sont très inférieures. Ce fait a déjà été discuté au chapitre 4 : la surface volumique qui importe pour la CVI n'est pas la surface volumique intégrant toutes les dimensions de pores, mais plutôt celle qui est relation avec les pores les plus grands dans le matériau. Ce fait n'avait pas été correctement pris en compte dans le modèle original.

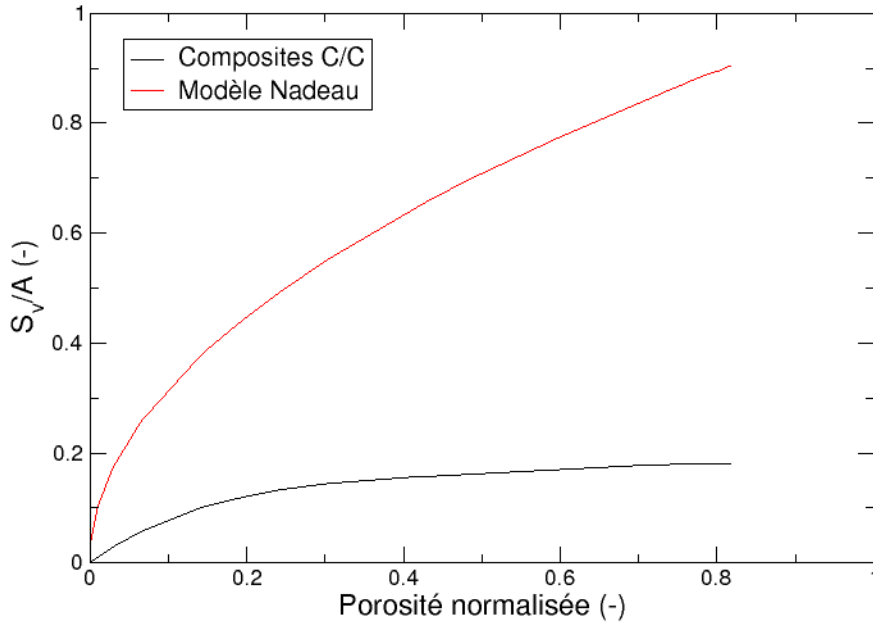


FIGURE 6.4 – Évolution de la surface volumique normalisée en fonction de la porosité normalisée, comparée à celle de Nadeau [46].

L'équation bilan adimensionnée décrivant l'évolution de la porosité dans le front, peut donc s'écrire :

$$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{1}{\omega} \tilde{S}_v(\varepsilon) f(\theta) \psi \quad (6.26)$$

Coefficient de diffusion

Un calcul approximatif du nombre de Knudsen et de ses variations lors de l'avancement du procédé TG-CVI peut être effectué à partir de l'équation $Kn_p = \frac{\langle \mathcal{L} \rangle}{\langle d_p \rangle}$. Le libre parcours moyen \mathcal{L} peut être estimé à partir de l'équation (2.14) du

chapitre 2, pour du méthane $d_m = 3,758.10^{-10}$ m à une pression $P = 1400$ Pa et une température T variant entre 923 et 1375 K. D'après le chapitre 4 section 4.1.3, le diamètre des pores expérimental varie entre 58 et 27 μm au cours du procédé. En utilisant ces différentes variables on trouve un nombre de Knudsen qui varie entre 0,25 et 0,80 ce qui correspond à un régime de transition dans lequel le régime binaire et le régime raréfié sont présents.

Les tortuosités ont été calculées en fonction de la porosité pour ces deux nombres de Knudsen ($\text{Kn}=0,25$ et $\text{Kn}=0,80$) via la formule de Bosanquet :

$$\eta_z(\varepsilon) = \frac{\eta_b, z(\varepsilon) + \eta_k, z(\varepsilon)Kn}{1 + Kn} \quad (6.27)$$

Pour rappel la relation pour la tortuosité binaire est la suivante :

$$\eta_{b,z}(\tilde{\varepsilon}) = \eta_{b,z}^{lim} \tilde{\varepsilon}^{-\alpha_{b,z}} \quad (6.28)$$

Avec $\eta_{b,z}^{lim} = 1,42$ et $\alpha_{b,z} = 0,78$.

Et la relation pour la tortuosité de Knudsen est la suivante :

$$\eta_{k,z} = \eta_{k,z}^{lim} \tilde{\varepsilon}^{-\alpha_{k,z}} \quad (6.29)$$

Avec $\eta_{k,z}^{lim} = 1,61$ et $\alpha_{k,z} = 1,07$.

Les tortuosités limites du procédé, calculées pour $\text{Kn}=0,25$ et $\text{Kn}=0,8$, ont été tracées figure 6.5 avec les tortuosités binaire et de Knudsen. Il a été considéré que lors du procédé de densification la tortuosité évolue entre la tortuosité limite basse (grand d_p) vers la tortuosité limite haute (petit d_p) : une courbe évoluant entre ces deux tortuosités limites a donc été sélectionnée comme modèle (courbe noire).

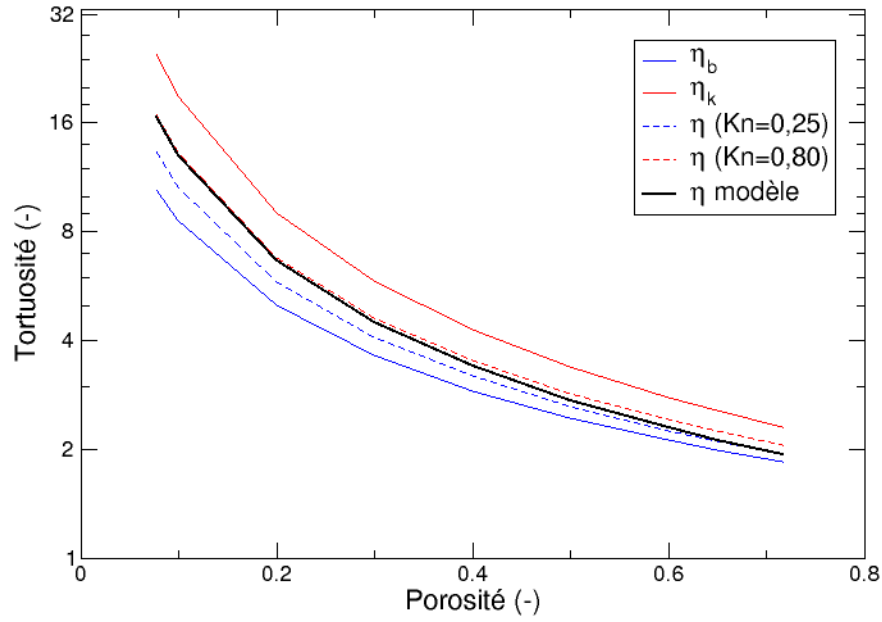


FIGURE 6.5 – Tortuosités limites au cours du procédé ($0,25 < Kn < 0,8$) et choix d'une courbe modèle (courbe noire) évoluant entre ces deux limites.

On trouve la loi d'évolution suivante :

$$\eta_{mod,z} = \eta_{mod,z}^{lim} \tilde{\varepsilon}^{-\alpha_{mod,z}} \quad (6.30)$$

Avec $\eta_{mod,z}^{lim} = 1,40$ et $\alpha_{mod,z} = 0,966$.

On considère dans notre cas que tout le gaz injecté se dépose : la valeur de \mathcal{K} est donc nulle. L'équation bilan adimensionnée décrivant l'évolution de la concentration dans le front peut donc s'écrire :

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \omega \phi_T^2 \eta_{mod,z}(\varepsilon) \quad (6.31)$$

Conductivité thermique

Une loi reliant la conductivité thermique avec la température et la porosité a déjà été présentée au chapitre 5 section 5.2.2, pour rappel l'équation est la suivante :

$$\lambda_{cp}(\varepsilon, T) = \rho_{cp}(\varepsilon)c_{P,cp}(\varepsilon, T)a_{cp}(\varepsilon, T) \quad (6.32)$$

Avec :

$$\rho_{cp}(\varepsilon) c_{P,cp}(\varepsilon, T) = (2,035 - 2,100\varepsilon)c_{P,m}(T) + 106,8 \quad (6.33)$$

$$a_{cp,z}(\varepsilon, T) = (8,035 - 7,558\varepsilon) \left(0,5656 + \frac{130,0}{T} \right) \quad (6.34)$$

et :

$$c_{P,m}(T) = 4184 [0,538657 + 9,11129 \cdot 10^{-6}T - 90,2725T^{-1} - 43449,3T^{-2} + 1,59309 \cdot 10^7 T^{-3} - 1,43688 \cdot 10^9 T^{-4}] \quad (6.35)$$

L'équation bilan adimensionnée décrivant l'évolution de la température peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{d\theta}{d\xi} = -\frac{1}{\lambda_{cp}(\varepsilon, T)} \quad (6.36)$$

$$\text{Avec : } T = T_a + \frac{\theta(T_{ref} - T_a)}{\gamma}$$

Les lois utilisées dans le modèle semi-analytique de Nadeau et celles obtenues dans notre étude sur échantillons réels sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU 6.2 – Équations bilans pour modéliser le procédé de densification : comparaison des lois analytiques de Nadeau [46, 117] avec nos lois obtenues sur échantillons réels.

Évolution structurale		
	Équation bilan	Valeurs des propriétés
Modèle original	$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{1}{\omega} \varepsilon^{\frac{1}{n}} f(\theta)$	$n = 2$
Modèle réel	$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{1}{\omega} \tilde{S}_v(\varepsilon) f(\theta) \psi$	$\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_p}{\varepsilon_0 - \varepsilon_p}$ et $\tilde{S}_v(\tilde{\varepsilon}) = \tilde{\varepsilon}(1 - B\tilde{\varepsilon} + C\tilde{\varepsilon}^2 - D\tilde{\varepsilon}^3)$ Avec : $B = 2,58, C = 3,19, D = 1,47$
Transfert de chaleur		
	Équation bilan	Valeurs des propriétés
Modèle original	$\frac{d\theta}{d\xi} = -\frac{1}{1-\varepsilon}$	
Modèle réel	$\frac{d\theta}{d\xi} = -\frac{1}{\lambda_{cp}(\varepsilon, T)}$	$\lambda_{cp}(\varepsilon, T) = \rho_{cp}(\varepsilon) c_{p, cp}(\varepsilon, T) a_{cp}(\varepsilon, T)$ Avec : $\rho_{cp}(\varepsilon) c_{p, cp}(\varepsilon, T) = (2,035 - 2,100\varepsilon) c_{p, pyc}(T) + 106,8$ et $a_{cp, z}(\varepsilon, T) = (8,035 - 7,558\varepsilon) \left(0,5656 + \frac{130,0}{T}\right)$
Transfert massique		
	Équation bilan	Valeurs des propriétés
Modèle original	$\frac{d\psi}{d\xi} = K\varepsilon^{-(m+1)} + \omega\phi_T^2 \varepsilon^{-m}$	$m = 2$
Modèle réel	$\frac{d\psi}{d\xi} = \omega\phi_T^2 \eta_{mod, z}(\varepsilon)$	$\eta_{mod, z} = \eta_{mod, z}^{lim} \varepsilon^{-\alpha_{mod, z}}$ Avec $\eta_{mod, z}^{lim} = 1,40$ et $\alpha_{mod, z} = 0,966$

6.4.4 Résultats bruts du modèle

Les résultats des calculs numériques permettent de tracer les valeurs de $\kappa\tilde{J}(0)$ en fonction de $1/\phi_T$ (Fig. 6.6) et de les comparer à celles obtenues en utilisant les lois de Nadeau [46, 117] qui avait pris des coefficients $m = 2$ et $n = 2$. Le paramètre $\phi_T = L_{ref} \sqrt{\frac{Ak_{het}(T_{ref})}{D_0}}$ dépend de la longueur de référence $L_{ref} = \frac{\lambda_s \mathcal{R} T_{ref}^2}{E_a} \frac{1}{J_Q}$ et peut être considéré comme un flux thermique adimensionné réciproque. L'autre paramètre $\kappa\tilde{J}(0) = J(0) \frac{1}{C_{prec, ref} k_{het}(T_{ref}) A L_{ref}}$ correspond à un flux de masse adimensionné. L'évolution de la porosité résiduelle, de la vitesse adimensionnée et de la largeur du front pour la branche du bas a été tracée en fonction du paramètre $1/\phi_T$ sur cette même figure 6.6.

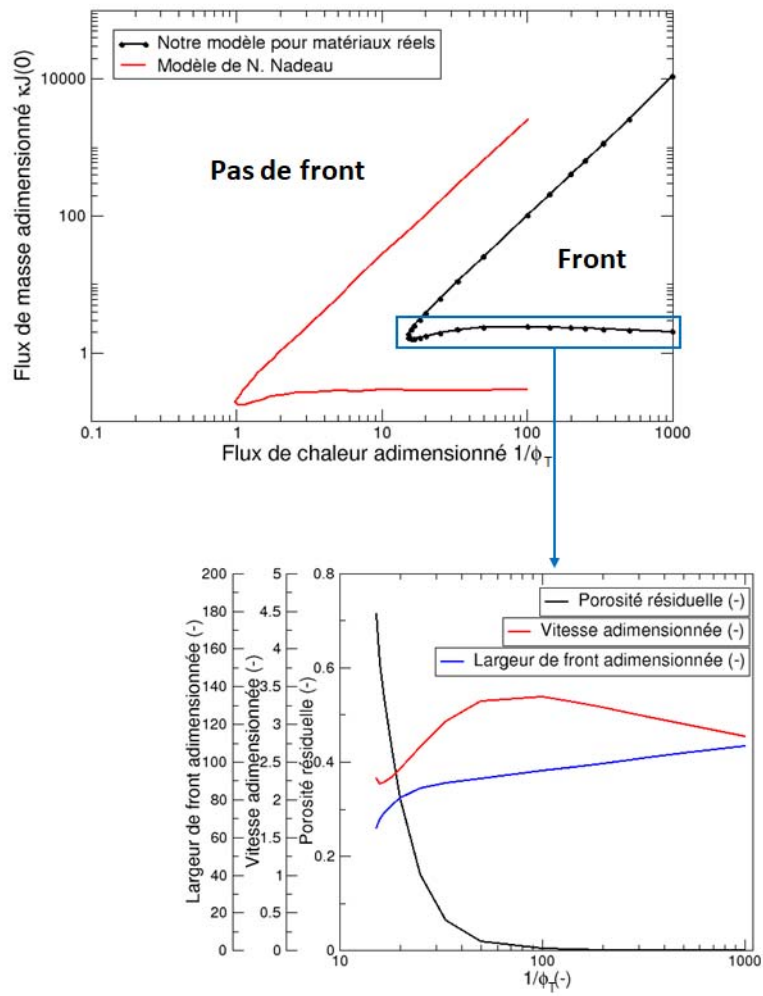


FIGURE 6.6 – Les différents profils possibles de concentration, température et porosité dans le front.

En coordonnées logarithmiques on obtient une forme de triangle définissant le domaine d'existence du front. On observe la présence d'un flux de chaleur critique $J_{Q,critique}$ pour $1/\phi_T \approx 10$ alors qu'il était autour de 1 dans le modèle de Nadeau [46, 117]. La condition suivante doit être respectée pour pouvoir avoir un front de densification, en utilisant dans notre relation $1/\phi_T \approx 10$:

$$J_{Q,critique} \geq \frac{1}{\phi_T} \frac{\lambda_s \mathcal{R} T_{ref}^2}{E_a} \sqrt{\frac{A k_{het}(T_{ref})}{\mathcal{D}_0}} \quad (6.37)$$

La valeur de ce flux critique augmente si l'énergie d'activation ou le coefficient de diffusion diminuent et si la conductivité de la phase solide ou la température du côté chaud sont plus élevées.

Les différences entre nos valeurs et celles de Nadeau viendraient principalement de la différence sur les profils de surface volumique normalisée que l'on a montré dans la section 6.4.3. En effet, la surface volumique est moins développée dans notre cas que dans le modèle dû au choix du coefficient A choisi pour adimensionner le système, qui est lui-même présent dans les équations de ϕ_T et $\kappa \tilde{J}(0)$ jouant ainsi sur leurs valeurs finales. On note qu'entre le modèle original et le modèle adapté, à cause de la réduction du facteur A (de $4 \cdot 10^5$ à $1,55 \cdot 10^5$, soit d'un facteur 2,7), la valeur de ϕ_T a nettement diminué (d'un facteur 10), entraînant une augmentation nette du flux critique d'un facteur 6. Cette importante influence du facteur A pourrait être une direction possible d'optimisation du procédé.

De la même façon, on observe sur la figure 6.6 des bornes définissant l'existence du front pour le flux massique. On voit que la branche basse du front se situe autour de $\kappa \tilde{J}(0) = 1$ ce qui signifie que $J(0) \geq C_{prec,ref} k_{het}(T_{ref}) A L_{ref}$. La branche du haut a peu d'utilité car elle correspond à un front dégénéré avec une grande vitesse de densification et une porosité résiduelle très grande, non réalisé dans la pratique. Cette branche dépend uniquement de la diffusion des gaz. La branche du bas, quant à elle, dépend uniquement des réactions chimiques et de la structure du milieu poreux. En d'autres termes, le flux de masse doit être au moins égal à ce que la réaction a besoin de consommer (branche du bas) et être au plus égal à ce que la diffusion est capable d'apporter (branche du haut).

En observant l'évolution de la porosité résiduelle, de la vitesse adimensionnée et de la largeur du front pour la branche du bas en fonction du paramètre $1/\phi_T$ (figure 6.6), on observe deux régimes :

- Un premier avec une porosité résiduelle assez élevée qui diminue continuellement en fonction de $1/\phi_T$.
- Un deuxième régime avec une porosité résiduelle constante presque nulle avec $\kappa \tilde{J}(0)$ quasiment constant.

La vitesse adimensionnée varie peu (entre 2,3 et 3,5) et la largeur adimensionnée du front augmente constamment.

Pour étudier ces différents aspects de façon plus approfondie, les profils d'évolution de la température, de la concentration et de la porosité à l'intérieur du front sont présentés pour ces deux régimes à la figure 6.7 :

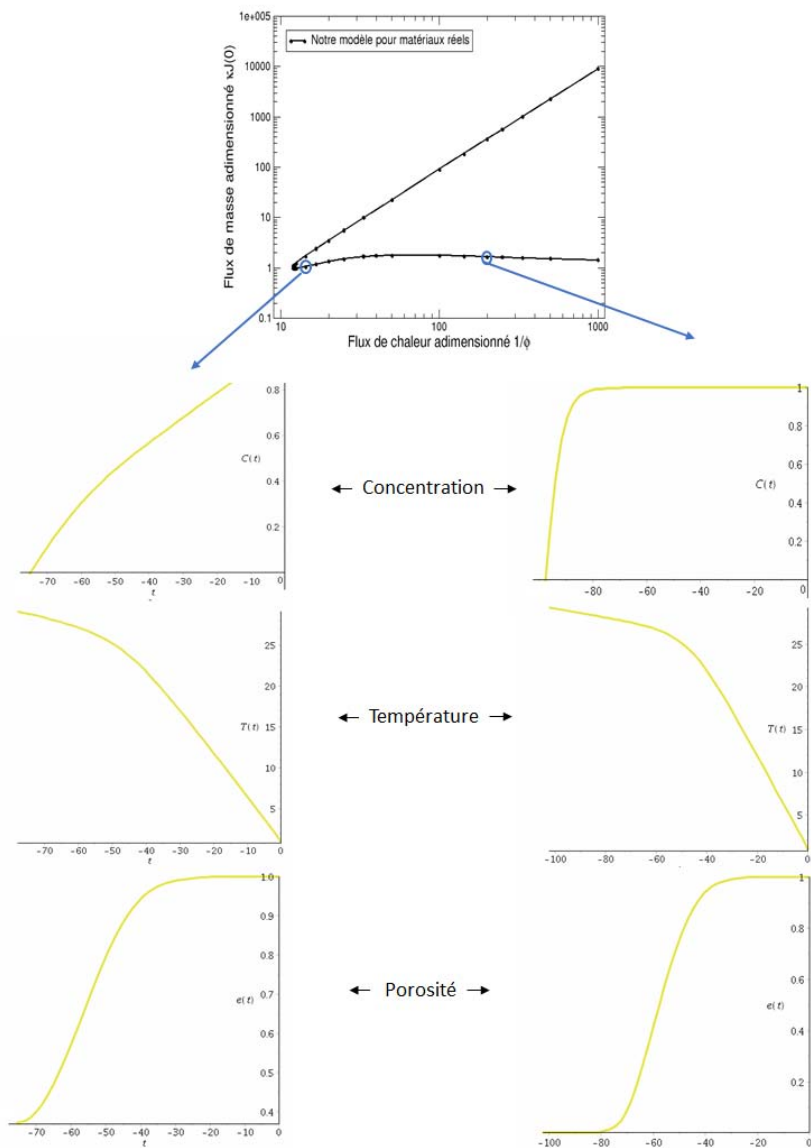


FIGURE 6.7 – Les différents profils possible de concentration, température et porosité dans le front.

Dans le régime où la porosité résiduelle est assez élevée, la concentration en réactif diminue progressivement au fur et à mesure que les gaz traversent le front, jusqu'à atteindre une concentration nulle avec consommation totale des réactifs. Pour le cas où la porosité résiduelle est quasiment nulle, le diffusion ne pose pas problème, le système est uniquement lié à la réaction donc la diffusion a lieu jusqu'au fond du front. Dans ce cas, la concentration diminue uniquement en fond de front où le réactif est épuisé. Ceci explique pourquoi le front devient plus large en augmentant la valeur de $1/\phi_T$.

6.5 Redimensionnement du système et études paramétriques

Nous allons maintenant exploiter les résultats obtenus précédemment dans une situation pratique. Pour ceci, il est nécessaire de "redimensionner" les relations adimensionnelles. Cela permettra de bien estimer l'impact des différents paramètres du procédé sur ses performances en infiltration.

6.5.1 Flux critique de chaleur

Nous avons vu d'après la figure 6.6 l'existence d'un flux critique minimum, défini par l'Eq. (6.37).

Pour le calculer il faut estimer les différents paramètres physiques présents dans cette équation en considérant que le gaz utilisé pour la densification est le méthane.

Nous connaissons déjà la température côté chaud $T_{ref} = 1325$ K. En utilisant l'équation (6.32) appliquée à la préforme totalement densifiée à la température chaude, la conductivité du solide est égale à $\lambda_s(1325K) = 16,77$ W.m⁻¹.K⁻¹. Le coefficient A et $k_{het}(T_{ref})$ ont déjà été déterminés à la section 6.4.3 ($A = 1,55.10^5$ m⁻¹ et $k_{het}(T_{ref}) = 1,39$ μm.s⁻¹). Le coefficient de diffusion théorique du méthane est calculé à la température 1325 K selon l'équation (2.24) du chapitre 2, faisant intervenir la vitesse d'agitation moléculaire ainsi que le libre parcours moyen. On trouve une valeur de $\mathcal{D}_0 = 2,9.10^{-4}$ m².s⁻¹. La valeur du flux critique est finalement la suivante : $J_{Q,critique}(1325K) = 2,37.10^5$ W.m⁻².

En plus de l'estimation de ce flux critique, nous pouvons estimer le flux thermique mis en jeu au cours du procédé industriel pour le comparer plus tard au flux critique. La formule est la suivante :

$$J_Q = \lambda_0 \frac{\Delta T}{L_T} \quad (6.38)$$

Avec $\Delta T = T_s - T_e$, la température en coeur de préforme $T_s = 1325$ K, la température du bord extérieur froid de la préforme $T_e = 873$ K, la largeur de la préforme

$L_T = 0,25$ m et la conductivité de la texture sèche $\lambda_0(1325K) = 1,64 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Sur notre procédé la valeur théorique du flux est $J_Q = 2,97.10^3 \text{ W.m}^{-2}$. Cette valeur est très inférieure à celle du flux critique minimum à apporter ; il y a deux ordres de grandeur d'écart ce qui indique qu'un front d'infiltration n'est pas atteignable dans ces conditions.

Des études paramétriques faisant varier T_s , T_e et L_T pourraient être intéressantes pour évaluer si, en modifiant ces paramètres, des conditions d'existence de front peuvent être obtenues.

6.5.2 Études paramétriques

Trois graphiques ont été tracés sur les figures 6.8, 6.9 et 6.10 :

- Sur le premier graphique la température froide du bord externe $T_e = 873$ K et la largeur de la préforme $L_T = 0,25$ m sont gardés constants et on fait varier la température chaude T_s .

- Le deuxième graphique laisse $T_s = 1325$ K et $L_T = 0,25$ m constants et on fait varier T_e .

- Pour finir, le troisième graphique a été tracé en gardant $T_s = 1325$ K et $T_e = 873$ K constants et en faisant varier L_T .

Sur chaque graphique une ligne en pointillés a été rajoutée pour situer les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.

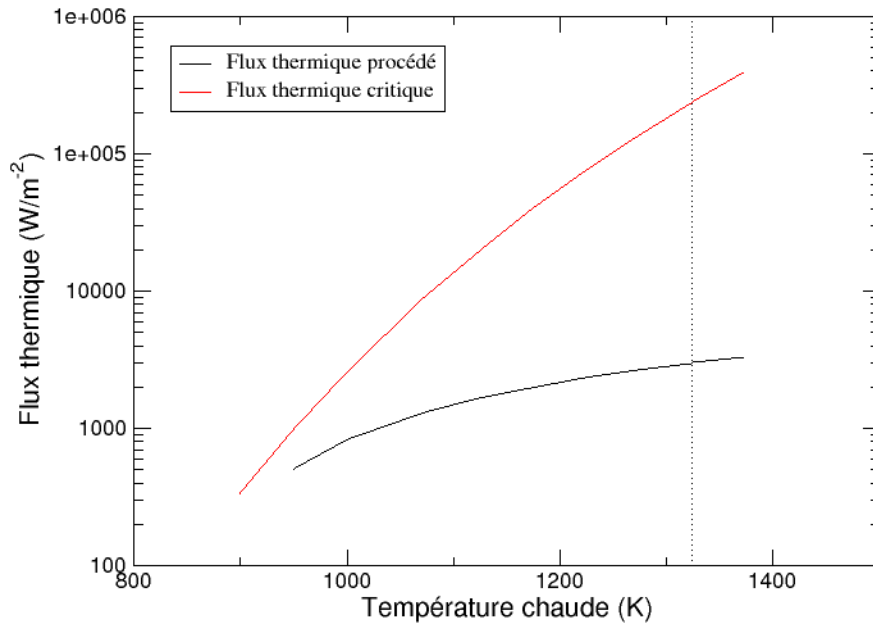


FIGURE 6.8 – Calculs du flux thermique du procédé et du flux thermique critique minimal à fournir pour avoir un front en fonction de la température côté chaud T_s . Une ligne en pointillés situe les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.

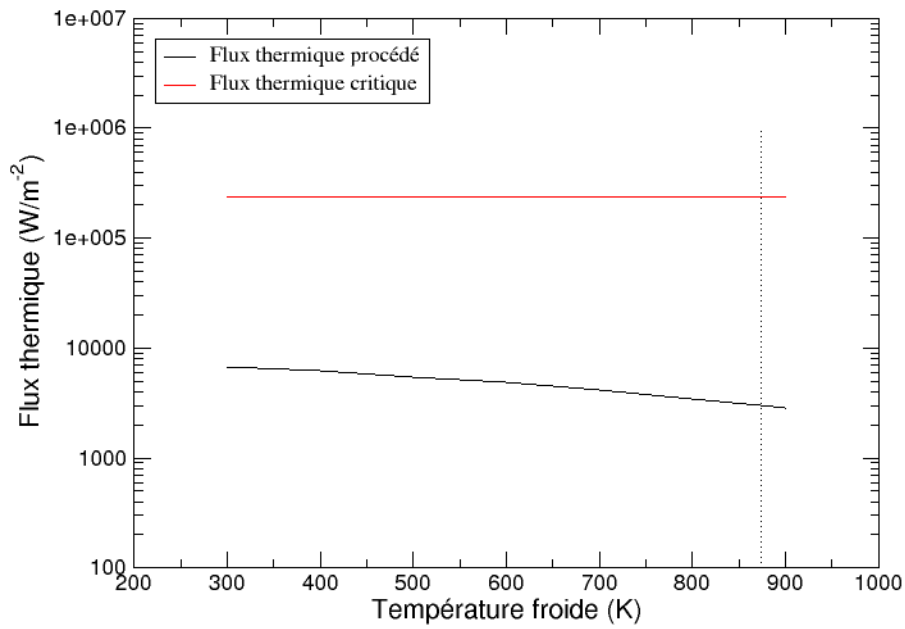


FIGURE 6.9 – Calculs du flux thermique du procédé et du flux thermique critique minimal à fournir pour avoir un front en fonction de la température côté froid T_e . Une ligne en pointillés situe les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.

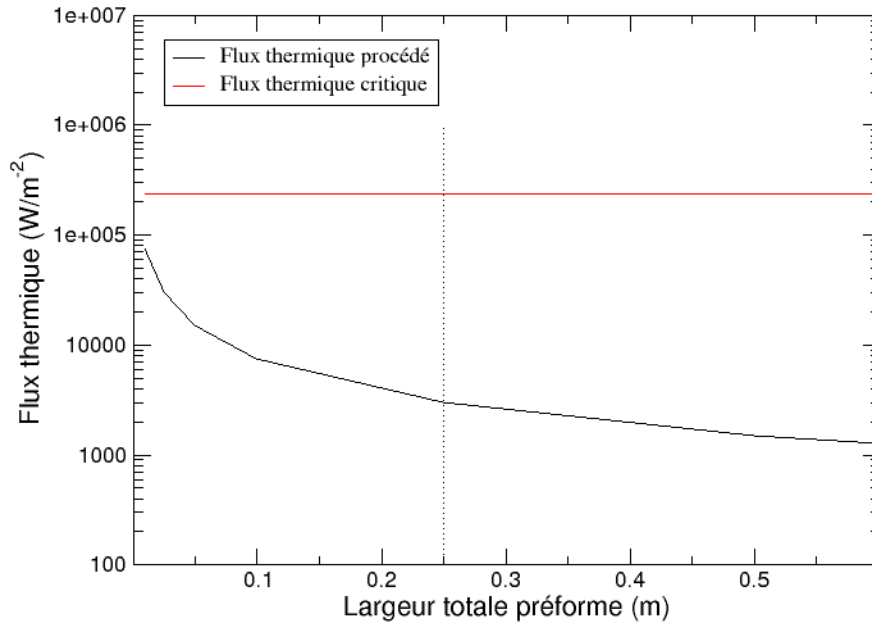


FIGURE 6.10 – Calculs du flux thermique du procédé et du flux thermique critique minimal à fournir pour avoir un front en fonction de la largeur totale de la préforme L_T . Une ligne en pointillés situe les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.

On observe qu'en ne modifiant qu'un seul des trois paramètres il n'est pas possible d'obtenir des conditions d'existence de front que l'on voudrait ; il faudrait jouer sur plusieurs paramètres pour réussir à obtenir le résultat voulu. Une des solutions serait d'abaisser la valeur du flux critique : nous avons vu d'après l'équation (6.37) que la valeur du flux critique peut être plus faible pour une plus grande valeur d'énergie d'activation ou du coefficient de diffusion, et si la conductivité de la phase solide ou la température du côté chaud sont moins élevées. Le paramètre qui semble avoir le plus d'influence au niveau de l'étude paramétrique est la température chaude. En la diminuant on se rapproche d'une situation où le front

existe. Cependant en diminuant cette température chaude on diminue la valeur de ΔT ce qui diminue le flux thermique du procédé. Comme présenté dans le chapitre 1, le procédé permettant de garder le plus fort gradient de concentration au cours de la densification est le procédé par caléfaction. Or, même dans ce cas on peut observer un profil de densité de type "chapeau mou" [15].

Il faut donc travailler dans des conditions où le "beau front" n'est pas obtenu mais où on arrive partiellement à infiltrer mieux qu'en I-CVI. Dans ces cas-là le mieux est d'avoir une simulation basée sur le système d'équations différentielles ordinaires, sans recherche de front, mais avec une résolution numérique. Il ne s'agit plus de parler d'existence ou non-existence de front, mais de donner un outil permettant d'arriver à l'infiltration "la moins mauvaise" possible.

Enfin, on rappelle l'influence du paramètre A (taux de décroissance du diamètre des pores lorsque la porosité ouverte tend vers zéro). Celui-ci peut assez nettement entraîner un abaissement du flux critique, à condition qu'il puisse augmenter. Réaliser ceci dans la pratique est cependant probablement assez difficile.

6.5.3 Conclusion

Le modèle semi-analytique d'étude de front développé par Nadeau [46, 117] a été utilisé en l'adaptant aux lois de corrélations des propriétés effectives propres à nos matériaux, déterminées dans les chapitres 4 et 5. Les conditions d'existence de front ont pu mettre en évidence la présence d'un flux de chaleur critique minimal à apporter au cours du procédé. En comparant le flux réel apporté dans le procédé avec ce flux critique minimal, nous avons souligné que le flux de chaleur dans le procédé actuel était beaucoup trop faible pour obtenir le front de densification voulu. En réalisant une étude paramétrique sur certaines propriétés du procédé comme la température du côté chaud, la température du côté froid et la largeur de la préforme, il a été démontré que la modification d'un seul de ces paramètres ne permettait pas d'atteindre des conditions de flux suffisantes. Une des solutions serait donc de jouer sur ces paramètres tout en abaissant le flux critique minimal, mais l'écart entre le flux apporté par le procédé et le flux critique à apporter est beaucoup plus important. Dans ces cas-là le mieux est d'avoir une simulation basée sur le système d'équations différentielles ordinaires pour donner un outil permettant d'arriver à l'infiltration "la moins mauvaise" possible. Le flux critique minimal peut éventuellement être un peu abaissé en augmentant l'énergie d'activation, en diminuant la cinétique de dépôt ou en jouant sur le paramètre morphologique A de la préforme, en rendant plus abrupte la diminution de la taille moyenne des pores lorsque la porosité se bouche.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce document est consacré à la modélisation et à l'optimisation du procédé de densification par couplage direct (CD-CVI) de composites C/C destinés aux cols de tuyère de moteurs de fusée à propergol solide de propulseurs spatiaux. Contrairement au procédé CVI isobare et isotherme (I-CVI), cette variante consiste à imposer un gradient de température à contresens du gradient de concentration des espèces gazeuses (plus chaud à cœur qu'aux bords) pour obtenir un matériau plus homogène. Étant donné le coût très élevé de fabrication du matériau, un fort besoin est exprimé par l'industriel qui souhaite optimiser son matériau et le produire au plus vite tout en maîtrisant sa dépense énergétique. Pour cela, il apparaît important de bien maîtriser l'influence sur le procédé non seulement de paramètres physico-chimiques comme la température, le flux thermique, la pression et la composition des gaz, mais aussi de l'architecture du renfort fibreux. C'est sur ce dernier point que le travail a été focalisé.

Pour traiter cette question, il est nécessaire de disposer d'outils de modélisation du procédé CVI (voire CD-CVI) relativement simples prenant en compte les propriétés des matériaux au stade initial (préforme) et en cours de densification. Ces propriétés sont :

- des caractéristiques géométriques : porosités, surfaces volumiques et tailles de pores sont des caractéristiques structurales qui conditionnent les propriétés de transport de masse et d'énergies.
- des propriétés de transport de gaz : diffusivité binaire, diffusivité de Knudsen, perméabilité.
- des propriétés de transfert de chaleur : conductivité thermique, capacité thermique volumique.

Si ces propriétés sont connues, pour une architecture fibreuse donnée, et pour toute la gamme de porosité (depuis la porosité initiale jusqu'à la porosité finale), elles peuvent être intégrées dans un code de simulation de la CVI en faisant de grosses hypothèses sur la chimie. Il est alors possible de calculer la densification de cette architecture fibreuse, de prévoir sa porosité résiduelle finale ainsi que d'éventuels gradients de densité en son sein. Nous avons donc choisi de travailler à partir d'images de préformes plus ou moins densifiées afin d'élaborer une méthodologie allant de l'acquisition d'images jusqu'au calcul de propriétés effectives. Afin d'obtenir une description réaliste de nos matériaux, des images 3D ont été obtenues par microtomographie à rayons X à une résolution de 8 μm /voxel.

Une première étape a consisté à obtenir des données structurales de nos matériaux. Ainsi, la porosité, la surface volumique et la taille des pores ont été mesurées expérimentalement par pycnométrie hélium, BET azote et porosimétrie mercure sur des échantillons à divers degrés de densification. Ces caractéristiques morphologiques et structurales ont pu être évaluées à partir de calculs sur des images

tomographiques tridimensionnelles de ces mêmes échantillons pour être confrontées aux mesures expérimentales. Un accord correct a été observé entre la porosité mesurée expérimentalement et celle calculée numériquement. En revanche, la surface volumique étant plus sensible aux petites échelles, une différence significative entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux a été constatée. Des différences similaires ont déjà été observées par le passé avaient été expliquées par l'importante rugosité sub-micronique de la fibre. Dans notre cas, la méthode de porosimétrie mercure révèle l'existence de porosités locales ouvertes à une échelle inférieure à ce que la résolution de la tomographie utilisée ne le permet (8 microns).

Une relation entre la surface volumique et la porosité a été présentée. Il a été mis en évidence que les corrélations obtenues sur la structure fibreuse réelle étaient proches de modèles sur structures simples si on néglige la surface interne développée par les fibres. Au stade non densifié, la structure s'apparente à un arrangement régulier de cylindres sans recouvrement. Aux stades ultérieurs de densification, une représentation par une dispersion de cylindres avec recouvrement partiel est plus pertinent.

Le travail a ensuite été consacré à la description des phénomènes de transport de gaz en milieu poreux. Les propriétés de transfert de gaz dans des préformes fibreuses de composites C/C et de feutres partiellement infiltrés ont été évalués numériquement par calculs basés image, et expérimentalement, confrontées à des mesures de perméabilité à basse pression. Un excellent accord a été trouvé entre les valeurs expérimentales et basées images pour la diffusivité de Knudsen et le perméabilité même si la résolution des images de tomographie ne permet pas de distinguer les fibres individuelles. Une raison possible de ce succès surprenant est que les principaux contributeurs à l'écoulement visqueux sont des macropores qui sont détectés de façon correcte par la technique tomographique. Une évaluation numérique des perméabilités par résolution des équations de Stokes sur un maillage voxelisé issu d'images tomographiques a permis de d'obtenir des valeurs en bon accord avec les mesures expérimentales. Toutefois, l'utilisation d'une compressibilité artificielle dans la méthode numérique utilisée rend les convergences relativement longues à atteindre. Une alternative est l'utilisation de corrélations issues de la littérature. Une approche indirecte connue développée par Tomadakis et Robertson [133], permettant de calculer la perméabilité à partir des coefficients de diffusion binaires a été utilisée et s'est montrée efficace.

L'une des spécificités du transport en milieux poreux pour la CVI est la présence d'une phase matricielle plus ou moins importante autour des fibres couvrant une large gamme de porosité (de 0,8 à 0,07). Les travaux traitants du transport gazeux (pour la filtration) ou liquide (pour l'élaboration de CMO) ne présentent pas cette spécificité et se cantonnent à des textures sèches et donc à de fortes porosités.

Pour la première fois des extensions de corrélations connues vers des valeurs inférieures de porosité ont été obtenues et validées. L'élément clé permettant un tel accord réside dans l'utilisation de la longueur de corde moyenne dans le solide au lieu du diamètre de la fibre, cette dernière étant habituellement utilisée pour l'étude des filtres. L'existence de corrélations entre les tortuosités liées à la diffusion de Knudsen, à la diffusion binaire et au transport visqueux ont été mises en évidence. Ces corrélations sont identiques quelle que soit la direction du flux de masse et la nature des milieux fibreux considérés (ie. composites C/C partiellement infiltrés et feutres).

Une autre partie du travail a porté sur le transfert de chaleur en milieu poreux. Pour des contraintes de temps, il a été choisi de ne pas aborder le transfert d'énergie par une approche basée image à cause de la différence des propriétés thermiques entre les constituants élémentaires, de leur anisotropie et à cause de la présence de défauts à très petite échelle difficiles à quantifier. Seules des mesures expérimentales ont été menées sur constituants élémentaires et sur échantillons réels pour estimer l'évolution de la capacité thermique volumique et de la conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température. Des relations empiriques pour chacune des propriétés ont ainsi été obtenues et peuvent être utilisées pour simuler le transfert de chaleur dans les composites en cours d'infiltration.

La compétition entre les réactions chimiques et les transports de masse et de chaleur font apparaître (ou non) un front de densification, qui, s'il est optimal, permet de densifier la préforme de façon homogène. Pour étudier l'existence de ce front de densification, un modèle analytique d'étude de front développé dans des travaux antérieurs au LCTS a été adapté en intégrant les relations précédemment identifiées. Les conditions d'existence de front ont pu mettre en évidence la présence d'un flux de chaleur critique minimal à fournir aux pièces à densifier au cours du procédé. En comparant le flux réel apporté dans le procédé industriel actuel avec ce flux critique minimal, nous avons établi qu'il était beaucoup trop faible pour obtenir le front de densification recherché. Une étude sur certains paramètres (température faces chaude et froide, la largeur de la préforme) a démontré que la modification d'un seul de ces paramètres ne permettait pas d'atteindre des conditions suffisantes. Une des solutions serait donc de jouer sur plusieurs de ces paramètres tout en abaissant le flux critique minimal, ce qui peut se faire en augmentant l'énergie d'activation ou en diminuant la cinétique de dépôt. Il est également possible d'abaisser le flux critique en jouant sur le paramètre morphologique A de la préforme, en rendant plus abrupte la diminution de la taille moyenne des pores lorsque la porosité se bouche. Ainsi, la détermination de propriétés de transport de masse et de chaleur alliée à une étude simplifiée du comportement du procédé ont permis d'établir que le procédé n'est pas optimal dans sa configuration actuelle en termes de qualité finale du matériau et d'indiquer quelles sont les di-

rections à suivre pour parvenir à l'améliorer, voire pour concevoir des innovations en rupture avec les déclinaisons bien connues du procédé CVI. Il faut noter que les résultats obtenus peuvent également être exploités dans d'autres contextes, par exemple pour étudier le bouchage progressif de filtres à base de fibres ou l'imprégnation par des liquides, comme dans les procédés de préparation de composites à matrice polymère ou d'infiltration de silicium fondu permettant l'obtention de CMC denses [211, 214, 240, 317–319].

Pour résumer, le travail effectué a fait l'objet d'une étude assez complète sur le transport gazeux et a permis de comparer différentes familles de milieux poreux (composites C/C 2,5D et feutres) sauf d'un point de vue expérimental où le coefficient de diffusion binaire n'a pas été mesuré. Les résultats sur les propriétés thermiques manquent encore de précision même si nous avons réussi à récupérer des données essentielles pour la modélisation de procédé. Des outils plus complets de modélisation de procédé CVI auraient pu être utilisés mais ne l'ont pas été par manque de temps, de nombreuses pistes peuvent donc être envisagées pour approfondir notre étude :

- Sur le plan expérimental, il apparaît intéressant d'étendre les capacités du dispositif de perméamétrie/diffusimétrie actuel à la mesure de diffusivité binaire. Des pistes permettant d'adapter le dispositif à ce type de mesure en utilisant un mélange de gaz (azote + oxygène) ont commencé à être envisagées au cours de la thèse mais n'ont pas pu être finalisées. Par ailleurs, la technique employée ici peut être appliquée à d'autres classes de matériaux poreux que les assemblages fibreux plus ou moins densifiés étudiés ici : par exemple, des milieux poreux à base de particules frittées. Du côté de la thermique il y a matière à développer un travail plus conséquent : d'une part, les mesures de capacité thermique ont été difficiles ou impossibles à réaliser avec une fiabilité suffisante et seraient à repenser avec de nouveaux moyens de caractérisation ; d'autre part, les mesures de diffusivité thermique n'ont pas toutes été faites sur les constituants élémentaires (par exemple, dans le sens radial des fibres ou suivant l'épaisseur de la matrice).

- Pour la modélisation du transport d'énergie il serait nécessaire d'obtenir des informations structurales beaucoup plus précises : bien distinguer les propriétés entre fibres et matrice, obtenir assez d'informations sur les défauts interfaciaux qui sont d'importantes sources de résistances thermiques de contact, et assembler toutes ces informations dans un code de calcul capable d'une simulation réaliste. Si de tels codes sont accessibles, c'est sur la description fine de la structure que les progrès les plus importants sont à accomplir.

- D'un point de vue modélisation du procédé CVI, il existe des approches multiphysiques plus développées et détaillées à l'échelle de la pièce dans le four [15]

permettant de prévoir l'état d'avancement de la densification (en reprenant les lois sur les différents phénomènes de transport). Ce type de modélisation n'a pas pu être utilisé dans cette étude par manque de temps. Il serait utile d'utiliser ce type de modélisation pour estimer jusqu'à quel point une situation de densification est acceptable ou problématique. Ces modèles peuvent également être modifiés en y incorporant des modèles cinétiques plus détaillés (gaz multi-espèces, maturation des gaz, ...).

- Dans la majorité des variantes à gradient thermique de la CVI, le chauffage se fait directement par interaction électromagnétique entre le matériau en cours de fabrication et les composants extérieurs : soit par chauffage inductif radiofréquence, soit par chauffage aux micro-ondes. Il faut alors bien connaître les variations avec la température et le degré de densification de la conductivité électrique et de la permittivité complexe à diverses fréquences. La nature de ce travail est similaire à celle du travail entrepris sur la thermique : il faut donc également disposer d'une description très fine du matériau pour alimenter des codes de simulation d'une part ; d'autre part, il faut développer des méthodes de mesures électromagnétiques à différentes échelles.

- Enfin, il pourrait être intéressant d'étendre cette étude à d'autres type de milieux poreux ou à d'autres variantes de procédé CVI pour évaluer les limites du modèle.

Le succès du travail entrepris sur le plan du transport gazeux, qui a permis d'établir des corrélations assez générales en mariant des approches expérimentales et de modélisation basée images permet d'entrevoir, malgré les difficultés précitées, des perspectives très encourageantes dans le domaine de la mise en relation des propriétés de milieux poreux avec leurs éléments structuraux, dont on perçoit l'importance et la variété d'applications concrètes possibles.

Bibliographie

- [1] D. Gay. *Matériaux composites*. Traité des nouvelles technologies, Série mécanique, Éditions Hermès, Paris, (1997).
- [2] B. Bensaude-Vincent. *Éloge du mixte : matériaux nouveaux et philosophie ancienne*. Hachette littératures, Paris, (1998).
- [3] J. Delmonte. *Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites*. Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, (1981).
- [4] J.-C. Desjeux and J. Duflos. *Les plastiques renforcés*. Presses universitaires de France, Paris, (1964).
- [5] R. Naslain. *Introduction aux matériaux composites*. Ed. du C.N.R.S. : Institut des matériaux composites, Paris, (1985).
- [6] D. Vermaut. *Maîtrise de l'enduction grande vitesse d'un filament de carbure de silicium par un alliage de titane liquide*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2011).
- [7] G. Rousset. *Approche probabiliste de la durée de vie d'un composite uni-directionnel à matrice métallique en fatigue oligocyclique axiale*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2008).
- [8] R. Naslain and F. Langlais. Fundamental and practical aspects of the chemical vapor infiltration of porous substrates. *Carbon*, 27 :221–235, (1990).
- [9] E. Savage. *Carbon-Carbon Composites*. Springer Netherlands, (1993).
- [10] D.L. Schmidt, K.E. Davidson, and L.S. Theibert. Evolution of carbon-carbon composites (CCC). *SAMPE J.*, 32 :44–49, (1996).
- [11] T. M. Besmann, B. W. Sheldon, R. A. Lowden, and D. P. Stinton. Vapor-phase fabrication and properties of continuous-filament ceramic composites. *Science*, 253(5024) :1104–1109, (1991).
- [12] F. Christin. Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites. *Advanced Engineering Materials*, 4(12) :903–912, (2002).

- [13] M. Lacoste, A. Lacombe, P. Joyez, R. A. Ellis, J. C. Lee, and F. M. Payne. Carbon/Carbon extendible Nozzles. *Acta Astronautica*, 50(6) :357–367, (2002).
- [14] G. Duffa. *Ablative Thermal Protection Systems Modeling*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., Washington, DC, (2013).
- [15] C. Klein. *Etude du procédé de densification par caléfaction de composites C/C, modélisation, optimisation du contrôle et du bilan énergétique*. Thèse de doctorat, Bordeaux, (2015).
- [16] M. François. *Matériaux composites C/C pour le freinage aéronautique : Elements de compréhension des régimes de frottement et d’usure haut et bas*. Thèse de doctorat, Écully, École centrale de Lyon, (2003).
- [17] F. T. Wallenberger, J. B. MacChesney, R. Naslain, and H. D. Ackler, editors. *Advanced Inorganic Fibers : Processes - Structure - Properties - Applications*. Materials Technology Series. Springer US, (2000).
- [18] Dupupet, G. Fibres de carbone. *Techniques de l’ingénieur AM5234*, (2008).
- [19] J.-F. Lines. *Modélisation et optimisation du procédé de densification de composites carbone/carbone par caléfaction*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2003).
- [20] F. K. Ko and G. W. Du. Textile Preforming. In S. T. Peters, editor, *Handbook of Composites*, pages 397–424. Springer US, Boston, MA, (1998).
- [21] G.-W. Du and F. Ko. Analysis of multiaxial warp-knit preforms for composite reinforcement. *Composites Science and Technology*, 56(3) :253–260, (1996).
- [22] F. K. Ko, D. W. Whyte, and C. M. Pastore. Control of Fiber Architecture for Tough Net-Shaped Structural Composites. *MiCon 86 : Optimization of Processing, Properties, and Service Performance Through Microstructural Control*, (1988).
- [23] K. M. F. Hasan, P. G. Horváth, and T. Alpár. Potential fabric-reinforced composites : a comprehensive review. *Journal of Materials Science*, 56(26) :14381–14415, (2021).
- [24] A. Lacombe, T. Pichon, and M. Lacoste. 3D Carbon-Carbon Composites are Revolutionizing Upper Stage Liquid Rocket Engine Performance by Allowing Introduction of Large Nozzle Extension. In *50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*. American Institute of Aeronautics and Astronautics, (2009).
- [25] X. Aubard, C. Cluzel, L. Guitard, and P. Ladevèze. Modelling of the mechanical behaviour of 4D carboncarbon composite materials. *Composites Science and Technology*, 58(5) :701–708, (1998).

- [26] M. Schwartz. *New Materials, Processes, and Methods Technology*. CRC Press, (2005).
- [27] J.-C. Ichard. *Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2002).
- [28] N. Reuge. *Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2002).
- [29] J. Yin, X. Xiong, H. Zhang, and B. Huang. Microstructure and ablation performances of dual-matrix carbon/carbon composites. *Carbon*, 44(9) :1690–1694, (2006).
- [30] G. L. Vignoles, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, S. Jouannigot, and G. Chollon. Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances. *Techniques de l'ingénieur NM3150 v1*, (2015).
- [31] A. Oberlin. Pyrocarbons. *Carbon*, 40(1) :7–24, (2002).
- [32] J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, and G. Chollon. Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. *Carbon*, 44(9) :1833–1844, (2006).
- [33] J.-M. Vallerot and X. Bourrat. Pyrocarbon optical properties in reflected light. *Carbon*, 44(8) :1565–1571, (2006).
- [34] M. Charron. *Modélisation basée images du comportement thermomécanique de composite C/C*. Thèse de doctorat, Bordeaux, (2017).
- [35] H. O. Pierson and M. L. Lieberman. The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers. *Carbon*, 13(3) :159–166, (1975).
- [36] P. Delhaès. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. *Carbon*, 40(5) :641–657, (2002).
- [37] A. P. Gillard, G. Couégnat, O. Caty, A. Allemand, P. Weisbecker, and G. L. Vignoles. A quantitative, space-resolved method for optical anisotropy estimation in bulk carbons. *Carbon*, 91 :423–435, (2015).
- [38] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, and M. Brendlé. Regenerative laminar pyrocarbon. *Carbon*, 40(15) :2931–2945, (2002).
- [39] R.L. Bickerdike, A.R.G. Brown, G. Hughes, and H. Ranson. The Deposition of Pyrolytic Carbon in the Pores of Bonded and Unbonded Carbon Powders. pages 575–582. (1962).
- [40] Y. Xu and X.-T. Yan. Chemical Vapour Infiltration. In *Chemical Vapour Deposition : An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*, Engineering Materials and Processes, pages 165–213. Springer, London, (2010).

- [41] W. C. Jenkin. Method of depositing metals and metallic compounds throughout the pores of a porous body, US Patent 3160517, (1964).
- [42] O. Coindreau. *Étude 3D de préformes fibreuses : interaction entre phénomènes physico-chimiques et géométrie*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2003).
- [43] D. Stinton, T. Besmann, and R. Lowden. Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques. *American Ceramic Society Bulletin*, 67 :350–355, (1988).
- [44] K. S. Mazdiyasi. *Fiber Reinforced Ceramic Composites : Materials, Processing and Technology*. Elsevier Science, (1990).
- [45] I. Golecki, R. C. Morris, D. Narasimhan, and N. Clements. Rapid densification of carbon-carbon composites by thermal-gradient chemical vapor infiltration. *Applied Physics Letters*, 66(18) :2334–2336, (1995).
- [46] N. Nadeau. *Modélisation mathématique et numérique d'un front de densification lors de l'élaboration d'un matériau composite carbone/carbone par un procédé par caléfaction (CVI)*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2004).
- [47] R. Luo. Fabrication of carbon/carbon composites by an electrified preform heating CVI method. *Carbon*, 40(11) :1957–1963, (2002).
- [48] J. I. Morell, D. J. Economou, and N. R. Amundson. Chemical vapor infiltration of SiC with microwave heating. *Journal of Materials Research*, 8(5) :1057–1067, (1993).
- [49] D. Jaglin, J. Binner, B. Vaidhyanathan, C. Prentice, B. Shatwell, and D. Grant. Microwave Heated Chemical Vapor Infiltration : Densification Mechanism of SiCf/SiC Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(9) :2710–2717, (2006).
- [50] V. Midha and D. J. Economou. A two-dimensional Model of Chemical Vapor Infiltration With Radio Frequency Heating. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(11) :4062, (1997).
- [51] D. Leutard, G. L. Vignoles, F. Lamouroux, and B. Bernard. Monitoring Density and Temperature in C/C Composites Processing by CVI with Induction Heating. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 9(5) :259–273, (2001).
- [52] I. Golecki. Recent advances in rapid vapor-phase densification of high-temperature fiber-matrix composites. In *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structure-sâB : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 18, chapter 85, pages 721–730. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (1997).

- [53] D. Stinton, A. Caputo, and R. Lowden. Synthesis of fiber-reinforced sic composites by chemical vapor infiltration. *American Ceramic Society Bulletin*, 65 :347–350, 1986.
- [54] S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, G. B. Freeman, P. K. Agrawal, and M. D. Langman. Fabrication of carbon-carbon composites by forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, 10(6) :1469–1477, (1995).
- [55] J. S. Lewis, W. J. Lackey, and S. Vaidyaraman. Model for prediction of matrix microstructure for carbon/carbon composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI. *Carbon*, 35(1) :103–112, (1997).
- [56] P. Dupel, R. Pailler, and F. Langlais. Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-sections. *Journal of Materials Science*, 29(5) :1341–1347, (1994).
- [57] S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vignoles, and R. Pailler. The thermal gradient-pulse flow CVI process : A new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(7) :857–870, (1998).
- [58] P.G. David, J. Blein, and C. Robin-Brosse. Rapid densification of carbon and ceramic matrix composites materials by film boiling process. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, (2007).
- [59] P. Delhaès, M. Trinquocoste, A. Derre, D. Rovillain, and P. David. Film Boiling Chemical Vapor Infiltration of C/C Composites : Influence of Mass and Thermal Transfers. *Carbon letters*, 4(4) :163–167, (2003).
- [60] P. Delhaès, M. Trinquocoste, J.-F. Lines, A. Cosculluela, J.-M. Goyhénèche, and M. Couzi. Chemical vapor infiltration of C/C composites : Fast densification processes and matrix characterizations. *Carbon*, 43(4) :681–691, (2005).
- [61] L. Henry, J. Roger, Y. Le Petitcorps, C. Aymonier, and L. Maillé. Preparation of ceramic materials using supercritical fluid chemical deposition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 141 :113–119, (2018).
- [62] L. Maillé, Y. Le Petitcorps, A. Guette, G. Vignoles, and J. Roger. Synthesis of carbon coating and carbon matrix for C/C composites based on a hydrocarbon in its supercritical state. *The Journal of Supercritical Fluids*, 127 :41–47, (2017).
- [63] G. L. Vignoles. 17 - Modeling of chemical vapor infiltration processes. In P. Boisse, editor, *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, pages 415–458. Woodhead Publishing, (2015).
- [64] W. Benzinger and K. J. Hüttinger. Chemical vapour infiltration of pyrocarbon : I. Some kinetic considerations. *Carbon*, 34 :1465–1471, (1996).

- [65] W. Benzinger and K. J. Hüttinger. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon - II. The influence of increasing methane partial pressure at constant total pressure on infiltration rate and degree of pore filling. *Carbon*, 36(7) :1033–1042, (1998).
- [66] W. Benzinger and K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon-IV. Investigation of methane/hydrogen mixtures. *Carbon*, 37(6) :931–940, (1999).
- [67] W. Benzinger and K. J. Hüttinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon-V. Infiltration of carbon fiber felt. *Carbon*, 37(6) :941–946, (1999).
- [68] W. G. Zhang and K. J. Hüttinger. Chemical vapor infiltration of carbon â revised : Part I : Model simulations. *Carbon*, 39(7) :1013–1022, (2001).
- [69] W. Zhang and K. J. Hüttinger. Simulation studies on chemical vapor infiltration of carbon. *Composites Science and Technology*, 62(15) :1947–1955, (2002).
- [70] A. Li and O. Deutschmann. Transient modeling of chemical vapor infiltration of methane using multi-step reaction and deposition models. *Chemical Engineering Science*, 62(18) :4976–4982, (2007).
- [71] A. Li, K. Norinaga, W. Zhang, and O. Deutschmann. Modeling and simulation of materials synthesis : Chemical vapor deposition and infiltration of pyrolytic carbon. *Composites Science and Technology*, 68(5) :1097–1104, (2008).
- [72] K. Norinaga and O. Deutschmann. Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(11) :3547–3557, (2007).
- [73] C. Hu, H. Li, S. Zhang, W. Li, and N. Li. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon from methane pyrolysis : kinetic modeling with texture formation. *Science China Materials*, 62(6) :840–852, (2019).
- [74] R. Lacroix, R. Fournet, I. Ziegler-Devin, and P.-M. Marquaire. Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis. *Carbon*, 48(1) :132–144, (2010).
- [75] I. Ziegler, R. Fournet, and P.-M. Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon : Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2) :212–230, (2005).
- [76] I. Ziegler, R. Fournet, and P.-M. Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species. (2005).

- [77] I. Ziegler, R. Fournet, and P.-M. Marquaire. Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(1) :107–115, (2005).
- [78] I. Ziegler-Devin, R. Fournet, and P.-M. Marquaire. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon : Part III : Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1) :268–277, (2007).
- [79] C. Descamps, G. L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais, and J. Lavenac. Correlation Between Homogeneous Propane Pyrolysis and Pyrocarbon Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(10) :C695, (2001).
- [80] C. Descamps, G. L. Vignoles, O. Féron, J. Lavenac, and F. Langlais. Kinetic modeling of gas-phase decomposition of propane : correlation with pyrocarbon deposition. *Journal de Physique IV Proceedings*, 11 :Pr3–101–Pr3–108, (2001).
- [81] O. Féron. *CVD/CVI du pyrocarbone : analyse in situ de la phase gazeuse ; études cinétique et structurale*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (1998).
- [82] O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, and J. Thebault. On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane. *Carbon*, 37(9) :1343–1353, (1999).
- [83] J. Lavenac. *CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane : Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2000).
- [84] J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron, and R. Naslain. Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites. *Composites Science and Technology*, 61(3) :339–345, (2001).
- [85] G. L. Vignoles, R. Pailler, and F. Teyssandier. The Control of Interphases in Carbon and Ceramic Matrix Composites. In *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials VI*, pages 11–23. John Wiley & Sons, Ltd, (2012).
- [86] H. Le Poche. *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2003).
- [87] C. Descamps. *Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI) : application au SiC et au pyrocarbone*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (1999).
- [88] G. L. Vignoles, W. Ros, G. Chollon, F. Langlais, and C. Germain. Quantitative Validation of a Multi-Scale Model of Pyrocarbon Chemical Vapor Infil-

- tration from Propane. In *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials VI*, pages 147–157. John Wiley & Sons, Ltd, (2012).
- [89] E. W. Thiele. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle. *Industrial & Engineering Chemistry*, 31(7) :916–920, (1939).
- [90] E. E. Petersen. Reaction of porous solids. *AIChE Journal*, 3(4) :443–448, (1957).
- [91] N.-H. Tai and T.-W. Chou. Theoretical Analysis of Chemical Vapor Infiltration in Ceramic/Ceramic Composites. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 120, (1988).
- [92] N.-H. Tai and T.-W. Chou. Analytical Modeling of Chemical Vapor Infiltration in Fabrication of Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(3) :414–420, (1989).
- [93] E. Fitzer, W. Fritz, and G. Schoch. The chemical vapour impregnation of porous solids. modelling of the cvf-process. *Journal de Physique IV Proceedings*, 02(C2) :C2–143–C2–150, (1991).
- [94] R. Fédou. *Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur, CVI isotherme et isobare : étude de l'infiltration d'un pore rectiligne par diverses céramiques*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (1992).
- [95] C.-Y. Tsai and S. B. Desu. Contribution of Gas-Phase Reactions to the Deposition of SiC by A Forced-Flow Chemical Vapor Infiltration Process. *MRS Online Proceedings Library*, 250(1) :227–232, (1991).
- [96] M. Grujicic. An analysis of the isothermal isobaric chemical vapor infiltration of TiB₂. *Calphad*, 18(1) :81–88, (1994).
- [97] H.-C. Chang, T. F. Morse, and B. W. Sheldon. Minimizing Infiltration Times during Isothermal Chemical Vapor Infiltration with Methyltrichlorosilane. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(7) :1805–1811, (1997).
- [98] A. D. Jones. Analysis of the chemical vapor infiltration process computational experiments. *Computers & Mathematics with Applications*, 54(9) :1213–1227, (2007).
- [99] S. M. Gupte and J. A. Tsamopoulos. Densification of Porous Materials by Chemical Vapor Infiltration. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(2) :555, (1989).
- [100] N. Reuge and G. L. Vignoles. Modeling of isobaric-isothermal chemical vapor infiltration : effects of reactor control parameters on a densification. *Journal of Materials Processing Technology*, 166(1) :15–29, (2005).

- [101] J. Y. Ofori and S. V. Sotirchos. Structural Model Effects on the Predictions of Chemical Vapor Infiltration Models. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(6) :1962, (1996).
- [102] J. Ofori and S. V. Sotirchos. Optimal pressures and temperatures for isobaric, isothermal chemical vapor infiltration. *Aiche Journal*, 42 :2828–2840, 1996.
- [103] P. McAllister and E. E. Wolf. Simulation of a multiple substrate reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites. *AIChE Journal*, 39(7) :1196–1209, (1993).
- [104] V. G. Minkina. Chemical vapor deposition in a porous body. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, (31) :248–252, (1997).
- [105] J. Ibrahim and S. Paolucci. Transient solution of chemical vapor infiltration/deposition in a reactor. *Carbon*, 49(3) :915–930, (2011).
- [106] Z. Tang, A. Li, T. Hatakeyama, H. Shuto, J.-i. Hayashi, and K. Norinaga. Transient three-dimensional simulation of densification process of carbon fibre preforms via chemical vapour infiltration of carbon matrix from methane. *Chemical Engineering Science*, 176 :107–115, (2018).
- [107] Z.-P. Tang, We. Xu, A.-J. Li, Z.-W. Zhang, R.-C. Bai, J.-S. Wang, and M.-S. Ren. Modeling of carbon deposition from propane in chemical vapor infiltration. *Carbon*, 100 :711, (2016).
- [108] R. R. Melkote and K. F. Jensen. A Model for Chemical Vapor Infiltration of Fibrous Substrates. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 168, (1989).
- [109] D. Gupta and J. W. Evans. A mathematical model for chemical vapor infiltration with microwave heating and external cooling. *Journal of Materials Research*, 6(4) :810–818, (1991).
- [110] J. Morell, D. J. Economou, and N. Amundson. A mathematical model for chemical vapor infiltration with volume heating. *Journal of The Electrochemical Society*, 139 :328–336, 1992.
- [111] A. Pandey, P. Selvam, B. Dhindaw, and S. Pati. Multiscale Modeling of Chemical Vapor Infiltration Process for Manufacturing of Carbon- Carbon Composite. (2020).
- [112] J. I. Morell, D. J. Economou, and N. R. Amundson. Pulsed-power volume-heating chemical vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, 7(9) :2447–2457, (1992).
- [113] D. Rovillain, M. Trinqucoste, E. Bruneton, A. Derré, P. David, and P. Delhaès. Film boiling chemical vapor infiltration : An experimental study on carbon/carbon composite materials. *Carbon*, 39(9) :1355–1365, (2001).
- [114] J.-F. Lines, P. Sebastian, J. Puiggali, G. Vignoles, and F. Pailler. Thermal modelling of a carbon/carbon composite material fabrication process. (2004).

- [115] G. L. Vignoles, J.-M. Goyh n che, P. S bastian, J.-R. Puiggali, J.-F. Lines, J. Lachaud, P. Delhaès, and M. Trinqu coste. The film-boiling densification process for C/C composite fabrication : from local scale to overall optimization. *Chemical Engineering Science*, 61 :5336, (2006).
- [116] G. L. Vignoles, N. Nadeau, C.-M. Brauner, J.-F. Lines, and J.-R. Puiggali. The Notion of Densification Front in CVI Processing with Temperature Gradients. In *Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites : Ceramic Engineering and Science Proceedings*, pages 187–195. John Wiley & Sons, Ltd, (2005).
- [117] N. Nadeau, G. L. Vignoles, and C.-M. Brauner. Analytical and numerical study of the densification of carbon/carbon composites by a film-boiling chemical vapor infiltration process. *Chemical Engineering Science*, 61(22) :7509–7527, (2006).
- [118] O. Coindreau and G. L. Vignoles. Assessment of Geometrical and Transport Properties of a Fibrous C/C Composite Preform Using x-ray Computerized Micro-tomography : Part I. Image Acquisition and Geometrical Properties. *Journal of Materials Research*, 20(9) :2328–2339, (2005).
- [119] M. Yanuka, F. a. L. Dullien, and D. E. Elrick. Serial sectioning and digitization of porous media for two- and three-dimensional analysis and reconstruction. *Journal of Microscopy*, 135(2) :159–168, (1984).
- [120] S. Jaganathan, H. Vahedi Tafreshi, and B. Pourdeyhimi. A realistic approach for modeling permeability of fibrous media : 3-D imaging coupled with CFD simulation. *Chemical Engineering Science*, 63(1) :244–252, (2008).
- [121] A. Baux, G. Couégnat, G. L. Vignoles, D. Lasseux, A. Kuhn, C. Carucci, N. Mano, and T. D. Le. Digitization and image-based structure-properties relationship evaluation of a porous gold micro-electrode. *Materials & Design*, 193 :108812, (2020).
- [122] M. J. Lehmann, E. H. Hardy, J. Meyer, and G. Kasper. MRI as a key tool for understanding and modeling the filtration kinetics of fibrous media. *Magnetic Resonance Imaging*, 23(2) :341–342, (2005).
- [123] K. Kose. 3D NMR Imaging of Foam Structures. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 118(2) :195–201, (1996).
- [124] C. Delis e, D. Jeulin, and F. Michaud. Caractérisation morphologique et porositi  en 3D de matériaux fibreux cellulosiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics*, 329(3) :179–185, (2001).
- [125] D. Jeulin. Probabilistic Models of Structures. In George N. Frantziskonis, editor, *PROBAMAT-21st Century : Probabilities and Materials : Tests, Models and Applications for the 21st Century*, NATO ASI Series, pages 233–257. Springer Netherlands, Dordrecht, (1998).

- [126] G. Matheron. *Éléments pour une théorie des milieux poreux*. Masson et Cie, (1967).
- [127] G. de Marsily. Spatial Variability of Properties in Porous Media : A Stochastic Approach. In J. Bear and M. Y. Corapcioglu, editors, *Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media*, NATO ASI Series, pages 719–769. Springer Netherlands, Dordrecht, (1984).
- [128] S. Torquato. *Random heterogeneous materials : microstructure and macroscopic properties*. Number 16 in Interdisciplinary applied mathematics. Springer, New York, (2002).
- [129] I. Langmuir. Report on Smokes and Filters. Tech. Report 865 Serial No. 353 (PB 99669), National Defence Commission, Office of Scientific Research and Development, Washington, (1942).
- [130] J. Happel. Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE Journal*, 5(2) :174–177, (1959).
- [131] A.S. Sangani and A. Acrivos. Slow flow past periodic arrays of cylinders with application to heat transfer. *International Journal of Multiphase Flow*, 8(3) :193–206, (1982).
- [132] J. E. Drummond and M. I. Tahir. Laminar viscous flow through regular arrays of parallel solid cylinders. *International Journal of Multiphase Flow*, 10(5) :515–540, (1984).
- [133] M. M. Tomadakis and T. J. Robertson. Viscous Permeability of Random Fiber Structures : Comparison of Electrical and Diffusional Estimates with Experimental and Analytical Results. *Journal of Composite Materials*, 39(2) :163–188, (2005).
- [134] A. Tamayol and M. Bahrami. Transverse permeability of fibrous porous media. *Physical Review E*, 83(4) :046314, (2011).
- [135] A. Dasgupta, R. K. Agarwal, and S. M. Bhandarkar. Three-dimensional modeling of woven-fabric composites for effective thermo-mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 56(3) :209–223, (1996).
- [136] V. S. Patnaikuni and S. Jayanti. CFD Simulation of Flow Through the Reconstructed Microstructure of Fibrous Gas Diffusion Layer in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Chemical Product and Process Modeling*, 13(1), (2018).
- [137] M. A. F. Zarandi, S. Arroyo, and K. M. Pillai. Longitudinal and transverse flows in fiber tows : Evaluation of theoretical permeability models through numerical predictions and experimental measurements. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 119 :73–87, (2019).

- [138] S. Woudberg, F. Theron, E. Lys, and L. Le Coq. Investigating the influence of local porosity variations and anisotropy effects on the permeability of fibrous media for air filtration. *Chemical Engineering Science*, 180 :70–78, (2018).
- [139] Z. Zhu, Q. Wang, and Q. Wu. On the examination of the Darcy permeability of soft fibrous porous media ; new correlations. *Chemical Engineering Science*, 173 :525–536, (2017).
- [140] H.T. Luu, C. Perrot, V. Monchiet, and R. Panneton. Three-dimensional reconstruction of a random fibrous medium : Geometry, transport, and sound absorbing properties. *Journal of the Acoustical Society of America*, 141(6) :4768–4780, (2017).
- [141] Z. Hashin and S. Shtrikman. A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *Journal of Applied Physics*, 33(10) :3125–3131, (1962).
- [142] W. C. Strieder and S. Prager. Knudsen Flow through a Porous Medium. *The Physics of Fluids*, 11(12) :2544–2548, (1968).
- [143] T. L. Faley and W. Strieder. Knudsen flow through a random bed of unidirectional fibers. *Journal of Applied Physics*, 62(11) :4394–4397, (1987).
- [144] T. L. Faley and W. Strieder. The effect of random fiber orientation on Knudsen permeabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 89(11) :6936–6940, (1988).
- [145] D. A. Coker, S. Torquato, and J. H. Dunsmuir. Morphology and physical properties of Fontainebleau sandstone via a tomographic analysis. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 101(B8) :17497–17506, (1996).
- [146] G. Papanicolau, A. Bensoussan, and J. L. Lions. *Asymptotic Analysis for Periodic Structures*. Elsevier, Burlington, (1978).
- [147] E. Sanchez-Palencia. *Non-Homogeneous Media and Vibration Theory*. Lecture Notes in Physics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1980).
- [148] P. Charrier and B. Dubroca. Asymptotic transport models for heat and mass transfer in reactive porous media. *Comptes Rendus Mathematique*, 336(6) :537–542, (2003).
- [149] S. Whitaker. *The Method of Volume Averaging*. Springer Netherlands, Dordrecht, (1999).
- [150] M. Quintard and S. Whitaker. Transport in ordered and disordered porous media : volume-averaged equations, closure problems, and comparison with experiment. *Chemical Engineering Science*, 48(14) :2537–2564, (1993).
- [151] G. Matheron. *Les variables régionalisées et leur estimation : une application de la théorie de fonctions aléatoires aux sciences de la nature*. Thèses

- présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. Masson et Cie, (1965).
- [152] T. B. Anderson and R. Jackson. Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. Equations of Motion. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(4) :527–539, (1967).
 - [153] J. C. Slattery. Flow of viscoelastic fluids through porous media. *AIChE Journal*, 13(6) :1066–1071, (1967).
 - [154] A. Bourgeat, M. Quintard, and S. Whitaker. éléments de comparaison entre la méthode d'homogénéisation et la méthode prise de moyenne avec fermeture. *C. R. Acad. Sci. Paris 306, II*, pages 463–466, (1988).
 - [155] A. Einstein and R. Fürth. *Investigations on the theory of Brownian movement*. Dover Publications, New York, N.Y., (1956).
 - [156] S. Chandrasekhar. Stochastic Problems in Physics and Astronomy. *Reviews of Modern Physics*, 15(1) :1–89, (1943).
 - [157] M. H. Abbasi, J. W. Evans, and I. S. Abramson. Diffusion of gases in porous solids : Monte Carlo simulations in the Knudsen and ordinary diffusion regimes. *AIChE Journal*, 29(4) :617–624, (1983).
 - [158] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Effective Knudsen diffusivities in structures of randomly overlapping fibers. *AIChE Journal*, 37(1) :74–86, (1991).
 - [159] Ma. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Knudsen diffusivities and properties of structures of unidirectional fibers. *AIChE Journal*, 37(8) :1175–1186, (1991).
 - [160] R. R. Melkote and K. F. Jensen. Computation of transition and molecular diffusivities in fibrous media. *AIChE Journal*, 38(1) :56–66, (1992).
 - [161] M. Tassopoulos and D. Rosner. Simulation of vapor diffusion in anisotropic particulate deposits. *Chemical Engineering Science*, 47 :421–443, (1992).
 - [162] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Ordinary, transition, and Knudsen regime diffusion in random capillary structures. *Chemical Engineering Science*, 48(19) :3323–3333, (1993).
 - [163] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structures. *AIChE Journal*, 39(3) :397–412, (1993).
 - [164] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Transport properties of random arrays of freely overlapping cylinders with various orientation distributions. *The Journal of Chemical Physics*, 98(1) :616–626, (1993).
 - [165] V. N. Burganos and S. V. Sotirchos. Knudsen Diffusion in parallel, multidimensional or randomly oriented capillary structures. *Chemical Engineering Science*, 44(11) :2451–2462, (1989).

- [166] R. R. Melkote and K. F. Jensen. Gas diffusion in random-fiber substrates. *AIChE Journal*, 35(12) :1942–1952, (1989).
- [167] I. C. Kim and S. Torquato. Determination of the effective conductivity of heterogeneous media by Brownian motion simulation. *Journal of Applied Physics*, 68(8) :3892–3903, (1990).
- [168] S. Torquato and I. C. Kim. Efficient simulation technique to compute effective properties of heterogeneous media. *Applied Physics Letters*, 55(18) :1847–1849, (1989).
- [169] J. F. McCarthy. Effective conductivity of many-component composites by a random walk method. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 23(15) :L749–L753, (1990).
- [170] J. Tobochnik, D. Laing, and G. Wilson. Random-walk calculation of conductivity in continuum percolation. *Physical Review A*, 41(6) :3052–3058, (1990).
- [171] I. C. Kim and S. Torquato. Effective conductivity of suspensions of hard spheres by Brownian motion simulation. *Journal of Applied Physics*, 69(4) :2280–2289, (1991).
- [172] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Transport through random arrays of conductive cylinders dispersed in a conductive matrix. *The Journal of Chemical Physics*, 104(17) :6893–6900, (1996).
- [173] P. Soltani, M.S. Johari, and M. Zarrebini. Tomography-based determination of transverse permeability in fibrous porous media. *Journal of Industrial Textiles*, 44(5) :738–756, (2015).
- [174] L. Bergamasco, S. Izquierdo, I. Pagonabarraga, and N. Fueyo. Multi-scale permeability of deformable fibrous porous media. *Chemical Engineering Science*, 126 :471–482, (2015).
- [175] P. Tronville, B. Zhou, and R. Rivers. Realistic air filter media performance simulation. Part I : Navier-Stokes/finite-volume computational fluid dynamics procedures. *HVAC and R Research*, 19(5) :493–502, (2013).
- [176] D. Staïcu. *Conductivité thermique des combustibles nucléaires hétérogènes*. Thèse de doctorat, Lyon, INSA, (2000).
- [177] G. E. Youngblood, D. J. Senior, R. H. Jones, and S. Graham. The transverse thermal conductivity of 2D-SiCf/SiC composites. *Composites Science and Technology*, 62(9) :1127–1139, (2002).
- [178] E. J. Garboczi and D. P. Bentz. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. *Journal of Materials Science*, 27(8) :2083–2092, (1992).

- [179] D. P. Bentz, D. A. Quenard, H. M. Kunzel, J. Baruchel, F. Peyrin, N. S. Martys, and E. J. Garboczi. Microstructure and transport properties of porous building materials. II : Three-dimensional X-ray tomographic studies. *Materials and Structures*, 33(3) :147–153, (2000).
- [180] A. Cancelliere, C. Chang, E. Foti, D. H. Rothman, and S. Succi. The permeability of a random medium : Comparison of simulation with theory. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 2(12) :2085–2088, (1990).
- [181] E. B. Belov, S. V. Lomov, Ignaas Verpoest, T. Peters, D. Roose, R. S. Parnas, K. Hoes, and H. Sol. Modelling of permeability of textile reinforcements : lattice Boltzmann method. *Composites Science and Technology*, 64(7) :1069–1080, (2004).
- [182] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. Lattice-Gas Automata for the Navier-Stokes Equation. *Physical Review Letters*, 56(14) :1505–1508, (1986).
- [183] G. R. McNamara and G. Zanetti. Use of the Boltzmann Equation to Simulate Lattice-Gas Automata. *Physical Review Letters*, 61(20) :2332–2335, (1988).
- [184] T. L. Starr. Deposition kinetics in forced flow/thermal gradient CVD. *Ceram. Engng Sci.*, 9 :803–812, (1988).
- [185] P. A. Rikvold and G. Stell. D-dimensional interpenetrable-sphere models of random two-phase media : Microstructure and an application to chromatography. *Journal of Colloid and Interface Science*, 108(1) :158–173, (1985).
- [186] P. A. Rikvold and G. Stell. Porosity and specific surface for interpenetrable-sphere models of two-phase random media. *The Journal of Chemical Physics*, 82(2) :1014–1020, (1985).
- [187] B. W. Sheldon and T. M. Besmann. Reaction and Diffusion Kinetics During the Initial Stages of Isothermal Chemical Vapor Infiltration. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(12) :3046–3053, (1991).
- [188] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319, (1938).
- [189] J. Bear and M. Y. Corapcioglu, editors. *Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media*. Nato Science Series E : Springer Netherlands, (1984).
- [190] I. Pop and D. B. Ingham. *Transport phenomena in porous media*. Pergamon, Oxford Danvers, MA, 1st ed edition, (1998).
- [191] S. Delettrez. *Élaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2008).

- [192] G. L. Vignoles, P. Charrier, C. Preux, and B. Dubroca. Rarefied Pure Gas Transport in Non-isothermal Porous Media : Effective Transport Properties from Homogenization of the Kinetic Equation. *Transport in Porous Media*, 73(2) :211–232, (2008).
- [193] B. Ghanbarian, A. G. Hunt, R. P. Ewing, and M. Sahimi. Tortuosity in Porous Media : A Critical Review. *Soil Science Society of America Journal*, 77(5) :1461, (2013).
- [194] M. B. Clennell. Tortuosity : a guide through the maze. *Geological Society, London, Special Publications*, 122(1) :299–344, (1997).
- [195] H. Adzumi. Studies on the Flow of Gaseous Mixtures through Capillaries. I The Viscosity of Binary Gaseous Mixtures. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 12(5) :199–226, (1937).
- [196] L. J. Klinkenberg. The permeability of porous media to liquids and gases. *Paper presented at the Drilling and Production Practice, New York.*, (1941).
- [197] E. Skjetne and J.-L. Auriault. Homogenization of Wall-Slip Gas Flow Through Porous Media. *Transport in Porous Media*, 36(3) :293–306, (1999).
- [198] P. Charrier, D. Bruno, C. Preux, and G. Vignoles. Multiscale modelling of transport in porous media with structural evolution. *MHM2007 Proceedings*, (2007).
- [199] W. G. Pollard and R. D. Present. On Gaseous Self-Diffusion in Long Capillary Tubes. *Physical Review*, 73(7) :762–774, (1948).
- [200] S. Roy, R. Raju, H. F. Chuang, B. A. Cruden, and M. Meyyappan. Modeling gas flow through microchannels and nanopores. *Journal of Applied Physics*, 93(8) :4870–4879, (2003).
- [201] C. Charles, C. Descamps, and G. L. Vignoles. Low pressure gas transfer in fibrous media with progressive infiltration : correlation between different transfer modes. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 182 :121954, (2022).
- [202] E. A. Mason. *Gas Transport in Porous Media : The Dusty-gas Model*. Elsevier, (1983).
- [203] P. J. A. M. Kerkhof. A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes : the binary friction model. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 64(3) :319–343, (1996).
- [204] S. V. Sotirchos and M. M. Tomadakis. Modelling Transport, Reaction, and Pore Structure Evolution During Densification of Cellular or Fibrous Structures. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 168, (1989).
- [205] G.E. Archie. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. *Transactions of the AIME*, 146(01) :54–62, (1942).

- [206] T. L. Starr. Gas transport model for chemical vapor infiltration. *Journal of Materials Research*, 10(9) :2360–2366, (1995).
- [207] D. L. Johnson, J. Koplik, and L. M. Schwartz. New Pore-Size Parameter Characterizing Transport in Porous Media. *Physical Review Letters*, 57(20) :2564–2567, (1986).
- [208] G. L. Vignoles, O. Coindreau, A. Ahmadi, and D. Bernard. Assessment of geometrical and transport properties of a fibrous C/C composite preform as digitized by x-ray computerized microtomography : Part II. Heat and gas transport properties. *Journal of Materials Research*, 22(6) :1537–1550, (2007).
- [209] D. J. Skamser, D. P. Bentz, R. T. Coverdale, M. S. Spatz, N. Martys, H. Jennings, and D. L. Johnson. Calculation of the Thermal Conductivity and Gas Permeability in a Uniaxial Bundle of Fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(10) :2669–2680, (1994).
- [210] F. Transvalidou and S. V. Sotirchos. Effective diffusion coefficients in square arrays of filament bundles. *AIChE Journal*, 42(9) :2426–2438, (1996).
- [211] C. Y. Chen. Filtration of Aerosols By Fibrous Media. *Chemical Reviews*, 55(3) :595–623, (1955).
- [212] A. Tamayol and M. Bahrami. Parallel Flow Through Ordered Fibers : An Analytical Approach. *Journal of Fluids Engineering*, 132(114502), (2010).
- [213] S. Kuwabara. The Forces experienced by Randomly Distributed Parallel Circular Cylinders or Spheres in a Viscous Flow at Small Reynolds Numbers. *Journal of the Physical Society of Japan*, 14(4) :527–532, (1959).
- [214] C. N. Davies. The Separation of Airborne Dust and Particles. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 167(1b) :185–213, (1953).
- [215] J. Van der Westhuizen and J. Prieur Du Plessis. An attempt to quantify fibre bed permeability utilizing the phase average Navier-Stokes equation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 27(4) :263–269, (1996).
- [216] M. A. V. Doormaal and J. G. Pharoah. Determination of permeability in fibrous porous media using the lattice Boltzmann method with application to PEM fuel cells. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 59(1) :75–89, (2009).
- [217] D. S. Clague, B. D. Kandhai, R. Zhang, and P. M. A. Slood. Hydraulic permeability of (un)bounded fibrous media using the lattice Boltzmann method. *Physical Review E*, 61(1) :616–625, (2000).
- [218] D. Shou, J. Fan, and F. Ding. Hydraulic permeability of fibrous porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(17-18) :4009–4018, (2011).

- [219] P. Soltani, M. Zarrebini, R. Laghaei, and A. Hassanpour. Prediction of permeability of realistic and virtual layered nonwovens using combined application of X-ray ÎCT and computer simulation. *Chemical Engineering Research and Design*, 124 :299–312, (2017).
- [220] R. P. Labrecque. An investigation of the effects of fiber cross sectional shape on the resistance to the flow of fluids through fiber mats. *Materials Science*, (1967).
- [221] J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis, and L. M. Behra. In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers. *Journal of Power Sources*, 162(1) :228–238, (2006).
- [222] H.M. Fu. Pressure drop and permeability of three-dimensional virtual fibrous medium. *Materials Research Innovations*, 19 :S1421–S1427, (2015).
- [223] F. Panerai, J. D. White, T. J. Cochell, O. M. Schroeder, N. N. Mansour, M. J. Wright, and A. Martin. Experimental measurements of the permeability of fibrous carbon at high temperature. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 101 :267–273, (2016).
- [224] D. Lasseux, Y. Jannot, S. Profice, M. Mallet, and G. Hamon. The "Step Decay" : a new transient method for the simultaneous determination of intrinsic permeability, Klinkenberg coefficient and porosity on very tight rocks. *Symp. Soc. Core Analysts*, SCA2012-35, (2012).
- [225] Y. Jannot, A. Degiovanni, C. Moyne, and D. Lasseux. New developments of the Gas Research Institute method for the permeability measurement of porous media. *Review of Scientific Instruments*, 92(6) :065102, (2021).
- [226] A. G. Kostornov and M. S. Shevchuk. Hydraulic characteristics and structure of porous metal fiber materials : II. Effects of porosity, thickness, and differential pressure on the principal properties of permeable fiber materials. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12(9) :752–756, (1973).
- [227] R. Gauvin, F. Trochu, Y. Lemenn, and L. Diallo. Permeability measurement and flow simulation through fiber reinforcement. *Polymer Composites*, 17(1) :34–42, (1996).
- [228] C.-H. Shih and L. J. Lee. Effect of fiber architecture on permeability in liquid composite molding. *Polymer Composites*, 19(5) :626–639, (1998).
- [229] W. B. Young, K. Rupel, K. Han, L. James Lee, and Ming J. Liou. Analysis of resin injection molding in molds with preplaced fiber mats. II : Numerical simulation and experiments of mold filling. *Polymer Composites*, 12(1) :30–38, (1991).
- [230] J. Pich. Pressure characteristics of fibrous aerosol filters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37(4) :912–917, (1971).

- [231] Y. M. Glushkov. Resistance of fibrous filters in a slip flow. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 11(4) :700–703, (1970).
- [232] H.-C. Yeh and B.Y.H. Liu. Aerosol filtration by fibrous filters-I. theoretical. *Journal of Aerosol Science*, 5(2) :191–204, (1974).
- [233] A. A. Kirsch, I. B. Stechkina, and N. A. Fuchs. Effect of gas slip on the pressure drop in fibrous filters. *Journal of Aerosol Science*, 4(4) :287 – 293, (1973).
- [234] H.-J. Choi, M. Kumita, T. Seto, Y. Inui, L. Bao, T. Fujimoto, and Y. Otani. Effect of slip flow on pressure drop of nanofiber filters. *Journal of Aerosol Science*, 114 :244–249, (2017).
- [235] M. M. Tomadakis and S. V. Sotirchos. Effects of Fiber Orientation and Overlapping on Knudsen, Transition, and Ordinary Regime Diffusion in Fibrous Substrates. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 250, (1991).
- [236] P. C. Carman. Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 75 :S32–S48, (1997).
- [237] N. Epstein. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, 44(3) :777–779, (1989).
- [238] M.A. Choi, M.H. Lee, J. Chang, and S.J. Lee. Permeability modeling of fibrous media in composite processing. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 79(2-3) :585–598, (1998).
- [239] O. Rahli, L. Tadrist, M. Miscovic, and R. Santini. Fluid Flow Through Randomly Packed Monodisperse Fibers : The Kozeny-Carman Parameter Analysis. *Journal of Fluids Engineering*, 119(1) :188–192, (1997).
- [240] B.R. Gebart. Permeability of Unidirectional Reinforcements for RTM. *Journal of Composite Materials*, 26(8) :1100–1133, (1992).
- [241] T.G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery, and S. Wineman. Consolidation Experiments for Laminate Composites. *Journal of Composite Materials*, 21(7) :650–669, (1987).
- [242] T.T. Nguyen and B. Indraratna. Hydraulic behaviour of parallel fibres under longitudinal flow : A numerical treatment. *Canadian Geotechnical Journal*, 53(7) :1081–1092, (2016).
- [243] T.T. Nguyen and B. Indraratna. The permeability of natural fibre drains, capturing their micro-features. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers : Ground Improvement*, 170(3) :123–136, (2017).
- [244] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, and D. Ruch. Review of thermal conductivity in composites : Mechanisms, parameters and theory. *Progress in Polymer Science*, 61 :1–28, (2016).

- [245] M. Grujicic, C. L. Zhao, E. C. Dusel, D. R. Morgan, R. S. Miller, and D. E. Beasley. Computational analysis of the thermal conductivity of the carbon-carbon composite materials. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8244–8256, (2006).
- [246] C. W. Ohlhorst. *Thermal Conductivity Database of Various Structural Carbon-Carbon Composite Materials*. National Aeronautics and Space Administration, Langley Research Center, (1997).
- [247] W. T. Perrins, D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, and R. Brown. Transport properties of regular arrays of cylinders. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 369(1737) :207–225, (1979).
- [248] L. Rayleigh. LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34(211) :481–502, (1892).
- [249] P. G. Klemens. Thermal conductivity of composites. *International Journal of Thermophysics*, 11(5) :971–976, (1990).
- [250] D. S. Tsai and W. Strieder. Effective Conductivities of Random Fiber Beds. *Chemical Engineering Communications*, 40(1-6) :207–218, (1986).
- [251] G. W. Milton. Bounds on the transport and optical properties of a two-component composite material. *Journal of Applied Physics*, 52(8) :5294–5304, (1981).
- [252] J. Rouquerol, F. Rouquerol, F. Llewellyn, and R. Denoyel. Calorimétrie : principes, appareils et utilisation : Définition et origines de la calorimétrie | Techniques de l'Ingénieur, (2012).
- [253] L. Wang, Z. Tan, S. Meng, A. Druzhinina, R. A. Varushchenko, and G. Li. Heat capacity enhancement and thermodynamic properties of nanostructured amorphous SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 296(1) :139–142, (2001).
- [254] J. H. Boggs and J. A. Wiebelt. An investigation of a particular comparative method of specific heat determination in the temperature range of 1500 F to 2600 F. *USAEC TID- 5734*, pages 1–91, (1960).
- [255] C. S. Smith. A simple method for thermal analysis permitting quantitative measurements of specific and latent heats. *Metals Technol., Tech. Publ. No. 1100*, 137 :1936, (1940).
- [256] The Development of a Pulse Heating Calorimetric Technique for Measuring the Specific Heat of Electrical Conductors and its Application to Pure Iron from 100 to 1400 Degrees C, url = <https://www.osti.gov/biblio/4570622-development-pulse-heating-calorimetric-technique-measuring-specific-heat-electrical-conductors-its-application-pure-iron-from-decrees>, abstract =

- The U.S. Department of Energy's Office of Scientific and Technical Information, language = English, number = ORNL-TM-1187, urldate = 2021-08-21, institution = Oak Ridge National Lab., Tenn., author = Kollie, T. G., year = (1965), file = Snapshot :files/1412/4570622-development-pulse-heating-calorimetric-technique-measuring-specific-heat-electrical-con.html :text/html,. Technical report.
- [257] A. M. Nathan. A Dynamic Method for Measuring the Specific Heat of Metals. *Journal of Applied Physics*, 22(2) :234–235, (1951).
- [258] R. C. Strittmater and G. C. Danielson. *Measurement of Specific Heats by a Pulse Method*. United States Atomic Energy Commission, Technical Information Service, (1955).
- [259] R. E. Taylor and R. A. Finch. The specific heats and resistivities of molybdenum, tantalum, and rhenium. *Journal of the Less Common Metals*, 6(4) :283–294, (1964).
- [260] S Inaba, S Oda, and K Morinaga. Heat capacity of oxide glasses measured by AC calorimetry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 306(1) :42–49, (2002).
- [261] C. Pradere. *Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température*. Thèse de doctorat, Bordeaux, ENSAM, (2004).
- [262] L. Piraux, B. Nysten, A. Haquenne, J-P. Issi, M. S. Dresselhaus, and M. Endo. The temperature variation of the thermal conductivity of benzene-derived carbon fibers. *Solid State Communications*, 50(8) :697–700, (1984).
- [263] X. Zhang, S. Fujiwara, and M. Fujii. Short-hot-wire method for the measurement of the thermal conductivity of a fine fibre. (2000).
- [264] T. Yamane, S. Katayama, M. Todoki, and I. Hatta. Thermal diffusivity measurement of single fibers by an ac calorimetric method. *Journal of Applied Physics*, 80(8) :4358–4365, (1996).
- [265] I. Hatta, T. Yamane, S. Katayama, and M. Todoki. The Measurements of Thermal Conductivity of Carbon Fibers. *Journal of Wide Bandgap Materials*, 7(4) :294–305, (2000).
- [266] A. Sanchez-Lavega and A. Salazar. Thermal diffusivity measurements in opaque solids by the mirage technique in the temperature range from 300 to 1000 K. *Journal of Applied Physics*, 76(3) :1462–1468, (1994).
- [267] H. Le Houédec, D. Rochais, F. Enguehard, J. Jumel, and F. Lepoutre. Microscopic thermal characterization at temperatures up to 1000°C by photorefectance microscopy. *Superlattices and Microstructures*, 35(3) :401–408, (2004).

- [268] J. Jumel, F. Lepoutre, F. Enguehard, D. Rochais, and M. Cataldi. Microscopic Thermal Characterization of C/C Composites. In *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, pages 168–174. John Wiley & Sons, Ltd, (2001).
- [269] J. Jumel, F.s Lepoutre, J.-P. Roger, G. Neuer, M. Cataldi, and F. Enguehart. Microscopic thermal characterization of composites. *Review of Scientific Instruments*, 74(1) :537–539, (2003).
- [270] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32(9) :1679–1684, (1961).
- [271] A. J. Whittaker, R. Taylor, and H. Tawil. Thermal Transport Properties of Carbon-Carbon Fibre Composites I. Thermal Diffusivity Measurements. *Proceedings : Mathematical and Physical Sciences*, 430(1878) :167–181, (1990).
- [272] D.-M. Liu. Effect of temperature on measuring the thermal diffusivity of ceramic of different specimen thicknesses by using a laser-pulse method. *Materials Science and Engineering : B*, 47(3) :191–196, (1997).
- [273] H. J. Lee and R. E. Taylor. Thermophysical properties of carbon/graphite fibers and MOD-3 fiber-reinforced graphite. *Carbon*, 13(6) :521–527, (1975).
- [274] M. Oksanen, R. Scholz, and L. Fabbri. On the longitudinal thermal diffusivity of SiC-based fibres. *Journal of Materials Science Letters*, 16(13) :1092–1094, (1997).
- [275] J.-F. Bisson and D. Fournier. Application of infrared microscopy to thermal diffusivity measurement in refractories at various temperatures. *High Temperatures-High Pressures*, 30(2) :205–210, (1998).
- [276] A. T. D. Butland and R. J. Maddison. The specific heat of graphite : An evaluation of measurements. *Journal of Nuclear Materials*, 49(1) :45–56, (1973).
- [277] Y. S. Touloukian. Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials. Volume 6. Intermetallics, Cermets, Polymers, and Composite Systems. Part 2. Cermets, Polymers, Composite Systems. Technical report, Thermophysical and Electronic Properties Information Analysis Center Lafayette, (1966).
- [278] R. Luo, T. Liu, J. Li, H. Zhang, Z. Chen, and G. Tian. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity. *Carbon*, 42(14) :2887–2895, (2004).
- [279] T. Baba, T. Matsumoto, M. Izuchi, M. Okaji, and S. Nagai. Evaluation of Thermal Properties of High-Performance Materials for Severe Environment. (1997).

- [280] J. W. Klett, V. J. Ervin, and D. D. Edie. Finite-element modeling of heat transfer in carbon/carbon composites. *Composites Science and Technology*, 59(4) :593–607, (1999).
- [281] J. Michalowski, D. Mikociak, K. J. Konsztowicz, and S. Blazewicz. Thermal conductivity of 2D C-C composites with pyrolytic and glass-like carbon matrices. *Journal of Nuclear Materials*, 393(1) :47–53, (2009).
- [282] G. Fradet. *Physico-chimie de l'interface fibres/matrice : applications aux composites Carbone/Carbone*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1, (2013).
- [283] F. Fontaine. *Composites à matrice carbone-oxyde et carbone-nitrure : thermodynamique de l'élaboration et son impact sur les propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des composites*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1, (2011).
- [284] Lalit M. Manocha. High performance carbon-carbon composites. *Sadhana*, 28(1) :349–358, (2003).
- [285] H.-B. Shim, M.-K. Seo, and S.-J. Park. Thermal conductivity and mechanical properties of various cross-section types carbon fiber-reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 37(9) :1881–1885, (2002).
- [286] X.-S. Liu, Q.-G. Fu, H. Wang, and Q. Song. Microstructure, thermophysical property and ablation behavior of high thermal conductivity carbon/carbon composites after heat-treatment. *Chinese Journal of Aeronautics*, 33(5) :1541–1548, (2020).
- [287] I. Golecki, L. Xue, R. Leung, T. Walker, A. Anderson, D. Dewar, C. Duncan, and J. Van Horik. Properties of high thermal conductivity carbon-carbon composites for thermal management applications. In *1998 High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conference (Cat. No.98EX132)*, pages 190–195, San Diego, CA, USA, (1998). IEEE.
- [288] A. Alghamdi, H. Alharthi, A. Alamoudi, A. Alharthi, A. Kensara, and S. Taylor. Effect of Needling Parameters and Manufacturing Porosities on the Effective Thermal Conductivity of a 3D Carbon-Carbon Composite. *Materials (Basel, Switzerland)*, 12(22) :E3750, (2019).
- [289] S. D. Williams and D. M. Curry. Thermal protection materials : Thermophysical property data. Technical Report N-93-18765 ; NASA-RP-1289 ; S-693 ; NAS-1.61 :1289, National Aeronautics and Space Administration, United States, (1992).
- [290] P. Olry. Process and apparatus for manufacturing axi-symmetrical three-dimensional structures, Brevet US4621662A, (1986).
- [291] B. Delperier and J.-L. Domblides. Chemical vapor infiltration process of a pyrocarbon matrix within a porous substrate with creation of a temperature gradient in the substrate, Brevet EP0725766A1, (1998).

- [292] W. Ros, G. L. Vignoles, C. Germain, P. Supiot, and G. Kokkoris. Simulation of chemical vapor infiltration and deposition based on 3D images : a local scale approach. *Chemical Vapor Deposition*, 2011.
- [293] R. N. Bartholomew and R. M. Casagrande. Measuring Solids Concentration in Fluidized Systems by Gamma-Ray Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(3) :428–431, (1957).
- [294] G. N. Hounsfield. Method of and apparatus for examining a body by radiation such as x or gamma radiation, Brevet US3919552A, (1975).
- [295] N. Otsu. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, 9(1) :62–66, (1979).
- [296] G. L. Vignoles, M. Donias, C. Mulat, C. Germain, and J.-F. Delesse. Simplified marching cubes : An efficient discretization scheme for simulations of deposition/ablation in complex media. *Computational Materials Science*, 50(3) :893–902, (2011).
- [297] J. Charpin and B. Rasneur. Mesure des surfaces spécifiques. *Techniques de l'ingénieur, P1045 v1*, (1982).
- [298] K. Saleh and P. Guigon. Caractérisation et analyse des poudres - Propriétés physiques des solides divisés. *Techniques de l'ingénieur, J2251*, (2009).
- [299] G. Bresson, A. Ahmadi-Sénichault, O. Caty, V. Ayvazyan, M. L. Gregori, S. F. Costa, and G. L. Vignoles. Thermographic and tomographic methods for tridimensional characterization of thermal transfer in silica/phenolic composites. *Composites Part B : Engineering*, 104 :71–79, (2016).
- [300] B. Hay, J.-R. Filtz, and J.-C. Barsale. Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash. *Techniques de l'ingénieur, R2955 v1*, (2004).
- [301] A. Degiovanni. Diffusivité et méthode flash. *Rev. Gen. Therm.*, 185(185), (1977).
- [302] T. Davila. *Compréhension et modélisation multi échelle des mécanismes de pyrolyse de composites : étude thermique*. Rapport de stage interne rr21-0015a, Université Bordeaux 1, (2021).
- [303] G. L. Vignoles. Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside Complex Porous Media. *Journal de Physique IV Colloque*, 05(C5) :C5–159–C5–166, (1995).
- [304] C. Descamps. Pesto : un outil d'estimation de perméabilité par résolution des équations de stokes sur image voxelisée. *NT-010182, Safran Ceramics*, (2021).
- [305] C. Mulat. *Détection, caractérisation d'objets 3D et simulation d'évolution morphologique appliquée à l'infiltrabilité de préformes fibreuses*. Thèse de doctorat, Bordeaux 1, (2008).

- [306] G. L. Vignoles. A hybrid random walk method for the simulation of coupled conduction and linearized radiation transfer at local scale in porous media with opaque solid phases. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 93 :707–719, (2016).
- [307] S. Whitaker. Flow in porous media I : A theoretical derivation of Darcy’s law. *Transport in Porous Media*, 1(1) :3–25, (1986).
- [308] S. Whitaker. Diffusion and dispersion in porous media. *AIChE Journal*, 13(3) :420–427, (1967).
- [309] A. J. Chorin. A Numerical Method for Solving Incompressible Viscous Flow Problems. *Journal of Computational Physics*, 135(2) :118–125, (1997).
- [310] H. A. van der Vorst. Bi-CGSTAB : A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 13(2) :631–644, (1992).
- [311] Y. Saad. *Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems*. Classics in Applied Mathematics. Society for Industrial and Applied Mathematics, (2011).
- [312] S. Schmieder, H. Müller, L. Barthel, T. Friedrich, L. Niessen, V. Meyer, and H. Briesen. Universal law for diffusive mass transport through mycelial networks. *Biotechnology and Bioengineering*, 118(2) :930–943, (2021).
- [313] A. Raude. *Modélisation thermomécanique d’un composite carbone/carbone à texture complexe*. Thèse de doctorat, Bordeaux, (2018).
- [314] A. Gillard. *Caractérisation et modélisation du comportement thermomécanique d’un composite 3D carbone/carbone : étude du comportement aux interfaces à haute température*. Thèse de doctorat, Bordeaux, (2017).
- [315] Y. B. Zel’dovich and D. A. Frank-Kamenetskii. Theory of Thermal Propagation of Flame. volume 12, pages 100–105. *Zh. Fiz. Khim.*, (1938).
- [316] P. A. Tesner. Kinetics of pyrolytic carbon formation. volume 19 of *Chemistry and Physics of Carbon*, pages 65–161. M. Dekker, New York, 1984.
- [317] A. Geoffre, Y. Wielhorski, N. Moulin, J. Bruchon, S. Drapier, and P.-J. Liotier. Influence of intra-yarn flows on whole 3D woven fabric numerical permeability : from Stokes to Stokes-Darcy simulations. *International Journal of Multiphase Flow*, 129, (2020).
- [318] S. Dhaniyala and B.Y.H. Liu. Numerical estimation of filter fiber drag considering structural inhomogeneity. *Journal of Aerosol Science*, 29 :S1167–S1168, (1998).
- [319] M. Caccia and J. Narciso. Key Parameters in the Manufacture of SiC-Based Composite Materials by Reactive Melt Infiltration. *Materials*, 12(15) :2425, (2019).

Annexe A

Base de données des matériaux étudiés

TABLEAU A.1 – Les différents matériaux composites C/C fournis par l'industriel.

Ref.	Type de densification	Densités données par l'industriel
A1	CD-CVI	0,87
A2	CD-CVI	1,44
A3	CD-CVI	1,03
A4	CD-CVI	1,50
A5	CD-CVI	1,55
A6	CD-CVI	1,73
A7	CD-CVI	1,63
A8	CD-CVI	1,8
A9 (texture sèche)	-	0,54
A10	ICVI	1,14
A11	ICVI	1,52
A12	ICVI	1,49
A13	ICVI	1,04
A14	ICVI	1,02
A15	ICVI	0,90
A16	ICVI	0,99
A17	ICVI	1,59
A18	ICVI	1,64
A19	ICVI	-

Annexe B

Élaboration des micro-composites

Pour pouvoir caractériser thermiquement la matrice de pyrocarbone des composites C/C étudiés au cours de la thèse, des micro-composites ont été fabriqués en déposant du pyrocarbone laminaire rugueux sur des fibres unitaires XN05. L'obtention d'un dépôt en pyrocarbone laminaire rugueux sur fibre n'est pas aisé. Une étude a déjà été réalisée au LCTS concernant ce type de dépôt [313] ; et le même principe a été utilisé dans le cadre de cette thèse. Pour cela, une cage de diffusion a été usinée à partir de barreaux en composite C/C pré-densifiés ($d=0,7$). La pré-densification permet de faciliter l'usinage des barreaux et de réduire la vitesse d'infiltration des gaz dans l'ensemble des préformes pour laisser aux gaz plus le temps de maturer, et ainsi favoriser les chances d'obtenir du pyrocarbone de type laminaire rugueux.

Chaque barreau, contient un système de 3 encoches, de façon à obtenir 2 barreaux s'emboîtant l'un dans l'autre, avec des ajustements serrés permettant d'augmenter le chemin de diffusion des gaz dans la préforme fibreuse (voir figure B.2).



FIGURE B.1 – Barres de composites C/C usinées pour faire des cages de diffusion.

Entre les deux barreaux seront placés trois couches de Papyex, ainsi que des fibres, selon la façon suivante :

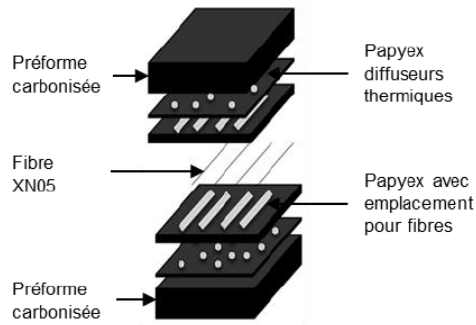


FIGURE B.2 – Schéma du principe de cage de diffusion [313].

Il doit y avoir un minimum d'espace libre autour des fibres pour obtenir du pyrocarbone laminaire rugueux. Des fentes de moins de 1 mm seront donc usinées sur le Papyex central. L'ensemble est ensuite densifié dans le réacteur de chez ArianeGroup lors d'une infiltration en cycle court permettant d'obtenir un dépôt de pyrocarbone de quelques micromètres sur les fibres. On peut voir une image de micro-composite obtenu dans une fente à la figure suivante :

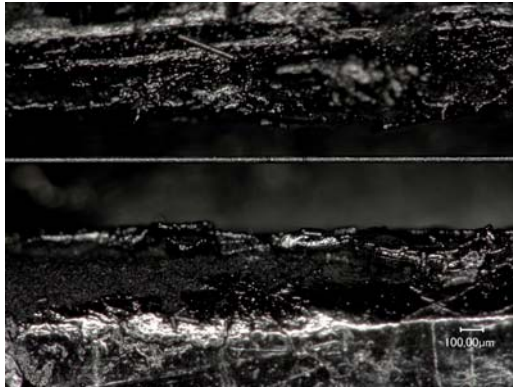


FIGURE B.3 – Image au microscope optique d'un micro-composite dans une fente de Papyex.

L'étape de récupération est très délicate car les micro-composites sont très fragiles, d'autant plus lorsque le dépôt est assez épais. Dans notre cas l'épaisseur du dépôt variait entre 11 et 12 μm . Sur une vingtaine de micro-composites, seulement

5 avec une longueur suffisante pour réaliser les mesures thermiques ont pu être récupérés.

Une douzaine de petites portions de mono-filaments ont également été récupérés et caractérisés par Microscopie Optique à Lumière Polarisée (MOLP) et par spectrométrie Raman pour vérifier s'il s'agissait bien d'un dépôt de pyrocarbone rugueux (voir les méthodes de caractérisation au chapitre 1 figure 1.5). La figure B.4 permet de comparer les valeurs obtenues avec les valeurs théoriques des différents types de pyrocarbone.

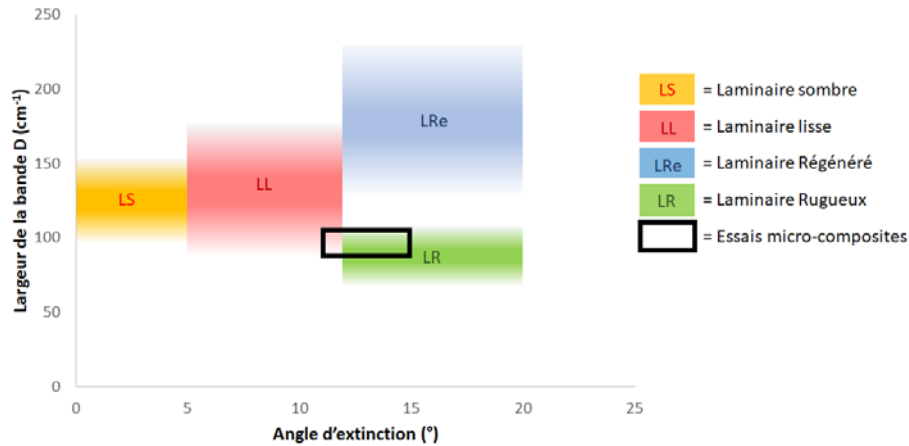


FIGURE B.4 – Angle d'extinction (MOLP) et largeur de la bande D (Raman) mesurés sur micro-composites et comparés aux valeurs théoriques des différents types de pyrocarbone basse température.

Sur les 12 mono-filaments l'angle d'extinction mesurée par MOLP variait entre 11 et 15° ce qui est plus ou moins dans les valeurs attendues pour du pyrocarbone laminaire rugueux. La spectrométrie Raman a permis de mesurer la largeur à mi-hauteur de la bande D qui doit être comprise entre 80 et 100 cm^{-1} pour du PyC laminaire rugueux. Les valeurs obtenues se situaient entre 90 et 104 cm^{-1} et sont en accord avec les résultats attendus.

De plus, les images des clichés MOLP (voir figure B.5) ont permis de visualiser l'aspect des croix de Maltes qui ressemblent beaucoup à celles du pyrocarbone rugueux.

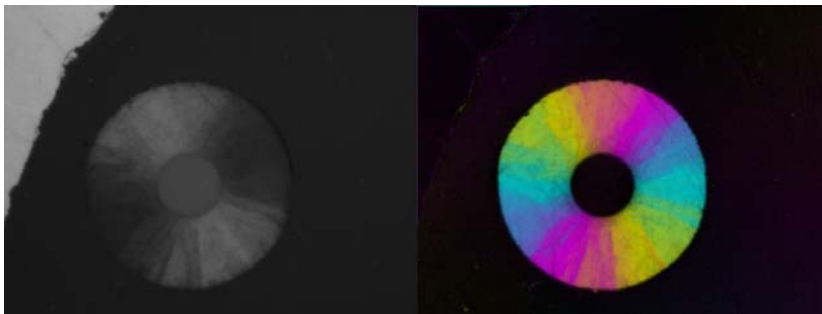


FIGURE B.5 – Image au microscope optique à lumière polarisée d'un micro-composite.

Nomenclature

α	Exposant caractéristique dans la loi d'Archie (-)
β	Compressibilité artificielle (-)
γ	Énergie d'activation adimensionnée (-)
Γ_f	Domaine fluide
Γ_s	Domaine solide
δ	Variable de croissance des fibres lors de la réaction de dépôt (-)
ε	Porosité (-) Porosité normalisée (-)
ε_0	Porosité initiale (-)
ε_p	Porosité de percolation (-)
η	Tortuosité de transition (-)
η^{lim}	Valeur limite de la tortuosité (-)
η_b	Tortuosité binaire (-)
η_k	Tortuosité de Knudsen(-)
η_v	Tortuosité visqueuse (-)
θ	Température adimensionnée (-)
Θ	Angle de mouillage (°)
κ	Rapport de condensation (-)
λ	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_{cp}	Conductivité thermique du composite ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_f	Conductivité thermique des fibres ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
λ_m	Conductivité thermique de la matrice ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$\lambda_{\hat{\Lambda}\mu cp}$	Conductivité thermique du micro-composite ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Λ	Longueur caractéristique de la famille de milieu poreux (m)
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
ν	Viscosité cinématique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
ν_i	Coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction de dépôt ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
ξ	Variable spatiale adimensionnée (-)
ξ	Vecteur de déplacement (m)
ρ_i	Densité (g.cm^{-3})
ρ_{cp}	Densité du composite (g.cm^{-3})
ρ_f	Densité des fibres (g.cm^{-3})
ρ_m	Densité de la matrice (g.cm^{-3})
$\rho_{\hat{\Lambda}\mu cp}$	Densité du micro-composite (g.cm^{-3})
σ	Tension superficielle (J.m^{-2})
σ_{sb}	Constante de Stefan-Boltzmann ($5,670374419 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$)
τ	Temps de densification de référence (s)
ϕ_c	Fraction volumique de cylindres (-)
ϕ_f	Fraction volumique de fibres (-)
ϕ_m	Fraction volumique de matrice (-)
ϕ_s	Fraction Volumique de Solide FVS (-)
ϕ_T	Module de Thiele (-)
$\phi(x)$	Déphasage (rad)
ψ	Concentration adimensionnée (-)
ω	Vitesse du front adimensionnée (-)
Ω_s	Masse volumique molaire du solide ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
a	Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
a_{cp}	Diffusivité thermique du composite ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
a_f	Diffusivité thermique des fibres ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
a_m	Diffusivité thermique de la matrice ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

$a_{\hat{\Lambda}\mu cp}$	Diffusivité thermique du micro-composite ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
A	Diamètre de l'échantillon (m)
$A(x)$	Amplitude (V)
c	Vitesse moléculaire ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
c_P	Capacité thermique spécifique ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$c_{P,cp}$	Capacité thermique spécifique du composite ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$c_{P,f}$	Capacité thermique spécifique des fibres ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$c_{P,g}$	Capacité thermique spécifique du graphite ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$c_{P,m}$	Capacité thermique spécifique de la matrice ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$c_{P,\hat{\Lambda}\mu cp}$	Capacité thermique spécifique du micro-composite ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
C_d	Concentration des sous-produits de réaction ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
$C_{p\text{rec}}$	Concentration en gaz précurseurs ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
$C_{p\text{rec},\text{ref}}$	Concentration en gaz précurseurs à l'entrée de la pièce pendant l'infiltration ($\text{mol}.\text{m}^{-3}$)
d_f	Diamètre de fibre (m)
d_m	Diamètre moléculaire (m)
d_p	Diamètre de pore (m)
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_{ij}	Coefficient de diffusion inter-espèces ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), ij correspond à la pair d'espèces gazeuses $\{i, j\}$
D_K	Coefficient de diffusion de Knudsen ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D^{ref}	Coefficient de diffusion de référence ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
e	Épaisseur de l'échantillon (m)
\mathbf{e}_i	Vecteur unitaire dans la direction i (-)
E_a	Énergie d'activation ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
f	Fréquence de modulation (Hz)
F	Facteur de forme (-)
G	Gradient de pression unitaire ($\text{Pa}.\text{m}^{-1}$)

h	Enthalpie volumique ($\text{J.m}^{\text{à}3}$)
Δh_f^0	Chaleur de formation à une température de référence ($\text{J.m}^{\text{à}3}$)
h_t	Coefficient d'échange thermique ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
I	Intensité du courant (A)
\mathbf{j}_i^t	Flux de masse total de l'espèce i ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{j}_K	Flux de gaz en régime libre ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
\mathbf{j}_v	Flux visqueux ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
$\tilde{J}(0)$	Flux de masse adimensionné (en aval) (-)
J_i^t	Flux molaire total de l'espèce i ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
J_Q	Flux diffusif de chaleur (W.m^{-2})
J_{ref}	Flux de masse molaire de référence ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
K	Coefficient de perméabilité (m^2)
K_{app}	Permeabilité apparente (m^2)
k_B	Constante de Boltzmann : $1,38064852.10^{-23}$ ($\text{m}^2.\text{kg.s}^{-2}.\text{K}^{-1}$)
K_{eff}	Permeabilité effective (m^2)
k_{KC}	Constante de Kozeny-Carman (-)
K_{ref}	Permeabilité de référence (m^2)
\mathcal{K}	Flux de masse total adimensionné (-)
Kn	Nombre de Knudsen (-)
Kn_f	Nombre de Knudsen lié aux pores fibres (-)
k_{het}	Constante cinétique des réactions hétérogènes (s^{-1})
Kn_p	Nombre de Knudsen lié aux pores (-)
ℓ	Longueur d'interception (m)
l_p	Longueur de corde dans les pores (m)
l_s	Longueur de corde dans le solide (m)
\mathcal{L}	Libre parcours moyen (m)
L	Longueur de l'échantillon (m)
L_p	Longueur de pénétration (thermique) (m)

L_{pore}	Longueur caractéristique de pore (m)
L_{ref}	Longueur de référence du front dictée par le flux de chaleur J_Q et l'énergie d'activation adimensionnée γ (m)
L_T	Largeur de la préforme (m)
m	Facteur lié à la forme des pores (-)
m_f	Masse de la fibre (kg)
M	Masse molaire (kg.mol^{-1})
n	Facteur lié à la l'architecture fibreuse (-)
P	Pression (Pa)
P_0	Pression saturante du gaz (Pa)
P_{atm}	Pression atmosphérique (Pa)
$Pé$	Nombre de Péclet (-)
P_s	Pression de sortie (Pa)
Q	Débit massique ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
r_f	Rayon de fibre (m)
r_p	Rayon de pore (m)
r_s	Rayon de solide équivalent (fibre+dépôt) (m)
R	Vitesse de réaction de dépôt ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
\mathcal{R}	Constante des gaz parfaits : $8,314 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
S_v	Surface volumique (m^{-1})
S_s	Surface spécifique des fibres (m^{-1})
\tilde{S}_v	Surface volumique normalisée (-)
t	Temps de trajet (s)
$t_{1/2}$	Temps de "demi-montée" (s)
T	Température (K)
T_a	Température d'allumage (K)
T_e	Température au bord de la pièce pendant l'infiltration (K)
T_{ref}	Température côté chaud du front de densification (K)

T_s	Température au centre de la pièce pendant l'infiltration (K)
u	Vitesse des gaz (m.s^{-1})
U_c	Tension de chauffage (V)
v	Vitesse de propagation du front (m.s^{-1})
V	Volume (m^3)
V_g	Volume géométrique (m^3)
V_m	Volume d'une couche moléculaire (m^3)
v_{ref}	Vitesse du front de référence (m.s^{-1})
V_v	Volume vrai ou volume squelettique (m^3)
Z_e	Nombre de Zel'dovich (-)

Table des figures

1.1	Classement des fibres de carbone ex-PAN selon leurs propriétés mécaniques [19].	9
1.2	Quelques exemples de renforts 1D (en haut), 2D (milieu) et 3D (en bas). L'aiguilletage est présenté en bas à gauche [15].	11
1.3	Principe du procédé CVD [28].	13
1.4	Les différentes bandes du pyrocarbone visibles par spectrométrie Raman.	14
1.5	Les différents moyens pour caractériser les différents types de pyrocarbone [37,38].	15
1.6	Schéma illustrant les principaux phénomènes physico-chimiques intervenant en CVI [30,42].	17
1.7	Différentes échelles et phénomènes dans un réacteur CVI. À droite : échelle du réacteur, en bas à gauche : échelle de la préforme, en haut à gauche : échelle micro/nano [63].	21
1.8	Un scénario d'évolution de densité indésirable typique en TG-CVI [63].	25
1.9	Domaine d'existence du front en fonction des paramètres de densification en TG-CVI [63].	27
2.1	Schéma des phénomènes physiques du procédé à considérer et de leurs interactions.	33
2.2	Méthodologie pour obtenir des relations structure/propriétés.	34
2.3	Modèles de la littérature représentant des modèles d'évolution de la surface volumique en fonction de la température.	40
2.4	Surface interne numérique et expérimentale obtenues par Coindreau à partir de BET krypton, image directement récupérée dans la publication [118].	41
2.5	Différents types de transfert de gaz dans les milieux poreux [63].	42
2.6	Différents régimes selon le nombre de Knudsen, pour la diffusion inter-espèces et pour un écoulement de gaz pur [201].	46

2.7	Contribution des différents types de flux par rapport au flux total pour le "Dusty Gas Model" (DGM) et le "Binary Friction Model" (BFM).	47
2.8	Perméabilité adimensionnée avec écoulement parallèle au plan des nappes de fibres.	55
2.9	Perméabilité adimensionnée avec écoulement perpendiculaire au plan des nappes de fibres.	56
2.10	Coefficients τ de la littérature pour des matériaux 3D ou 2D et 1D avec des fibres perpendiculaires à l'écoulement.	60
2.11	Coefficients τ de la littérature pour des matériaux 3D ou 2D avec des fibres dans le plan de l'écoulement.	60
2.12	Schéma d'un calorimètre de Thomsen ou de Berthelot [252].	67
2.13	Principe pour déterminer la capacité thermique par courant pulsé [259].	68
2.14	Diffusivité thermique des composites C/C pour différents types de fibres ou de matrices (valeurs issues de la référence [284]).	72
2.15	Limites maximales et minimales des conductivités calculées sur des composites C/C pour différents types de fibres ou de matrices en fonction de la température a) Dans le plan des fibres b) Perpendiculaire au plan des fibres. Les valeurs sont issues de la référence [246].	72
3.1	Procédé de fabrication des préformes fibreuses.	77
3.2	Visualisation de l'organisation d'un composite C_f/C sur une image de micro-tomographie à rayons X.	78
3.3	Exemple d'échantillon macroscopique prélevé dans une préforme	78
3.4	Images issues de micro-tomographies des deux matériaux Calcarb (feutres de carbone consolidés). Résolution des images : 1, 16 $\mu\text{m}/\text{pix}$ à gauche et 2 $\mu\text{m}/\text{pix}$ à droite.	79
3.5	Images issues de micro-tomographies (2 $\mu\text{m}/\text{pix}$) de matériaux composites Calcarb avec différents degrés de porosité obtenus par infiltration numérique (centre, droite). De gauche à droite, la porosité est égale à 0,91, 0,49 and 0,21.	79
3.6	Images de microtomographie à rayons X (8 $\mu\text{m}/\text{pix}$) de composites C/C ayant différentes densités (de gauche à droite, la densité est égale à 0,85, 1,04 et 1,71 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).	81
3.7	Histogramme en niveaux de gris d'un composite C/C.	82
3.8	Images de tomographie avant (gauche) et après (droite) segmentation.	82
3.9	Schéma du principe de mesure par pycnométrie hélium.	83
3.10	Exemple d'isotherme d'adsorption obtenus par mesure BET [297].	85
3.11	Exemple de méthode de calcul pour déterminer le volume V_m d'une couche moléculaire de gaz adsorbé.	86

3.12	Exemple de résultats obtenus avec de la porosimétrie à mercure [298].	87
3.13	Exemple de résultats expérimentaux représentant $Q/\Delta P$ vs. P_{moy} et l'ajustement de l'équation (3.6).	89
3.14	Schéma détaillé du dispositif de perméamétrie.	90
3.15	Algorithme du programme Labview pour obtenir le trio de valeurs Q , P_s et ΔP nécessaires au calcul de perméabilité.	92
3.16	Schéma du dispositif expérimental de mesure de capacité thermique sur micro-filament.	96
3.17	Courbes $\tan d = f(f)$ à différentes températures.	97
3.18	Schéma du dispositif expérimental de mesure de diffusivité thermique sur micro-filament.	98
3.19	Variation de l'amplitude (à gauche) et du déphasage (à droite) le long du mono-filament.	99
3.20	Détermination de la diffusivité thermique, à partir des pentes du déphasage et du logarithme de l'amplitude le long de la fibre.	100
3.21	Principe de la mesure flash mise en place au laboratoire.	101
3.22	Exemple de thermogramme d'un composite C/C avec la mesure flash de laboratoire.	102
3.23	Temps caractéristiques d'un thermogramme avec la méthode de Degiovanni [300].	103
3.24	Principe de la mesure flash laser sur l'appareil LFA 457 de Netzsch (image issue de la brochure produit de l'appareil).	105
3.25	Déplacement des marcheurs dans un exemple 2D.	107
4.1	Comparaison entre porosités numériques, expérimentales et théoriques pour tous les échantillons.	114
4.2	Comparaison entre surfaces spécifiques numériques et expérimentales. Présentation de la surface maximale théorique pouvant détectée sur les images.	115
4.3	Comparaison entre la surface spécifique numérique et des modèles sur milieux idéaux.	116
4.4	Comparaison entre la surface spécifique numérique et le modèle de recouvrement aléatoire en fonction de la porosité normalisée $\tilde{\epsilon}$.	118
4.5	Distribution des diamètres de pores mesurée par porosimétrie mercure sur des échantillons de porosités différentes.	120
4.6	Comparaison entre les longueurs de corde moyennes dans les pores, calculées sur images, et les diamètres de pores moyens, mesurés par porosimétrie mercure.	121
4.7	Diamètre de corde moyen dans le solide Vs. porosité.	122
4.8	Relation entre les longueurs de corde moyennes du solide $\langle l_s \rangle$ et les longueurs de corde moyennes des pores $\langle l_p \rangle$.	123

4.9	Coefficients de diffusion et tortuosités en fonction du nombre de Knudsen, venant directement des calculs numériques basés images. .	124
4.10	Tortuosités en fonction de la porosité en régime binaire et raréfié dans les trois directions du matériau, venant directement des calculs numériques basés images.	125
4.11	Comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées des coefficients de diffusion de Knudsen dans chaque direction.	126
4.12	Relation entre les diffusivités de Knudsen simulées et expérimentales.	127
4.13	Relation entre la tortuosité binaire calculée et la porosité comparée au modèle Tomadakis (Eq. (2.30) chapitre 2).	129
4.14	Valeurs calculées et expérimentales de la tortuosité visqueuse comparées au modèle Tomadakis (Eq. 4.15).	130
4.15	Résultats expérimentaux de perméabilité comparés avec la littérature : écoulement dans le plan.	132
4.16	Résultats expérimentaux de perméabilité comparés avec la littérature : écoulement hors plan.	133
4.17	Coefficients τ pour des fibres perpendiculaires au plan de l'écoulement comparés avec des données de la littérature.	135
4.18	Coefficients τ pour des fibres dans le plan de l'écoulement comparés avec des données de la littérature.	136
4.19	Corrélation entre les tortuosités visqueuses et binaires calculées par simulation et comparaison avec la corrélation de Tomadakis (eq. (4.16)).	138
4.20	Corrélation entre les tortuosités binaires et de Knudsen obtenues par simulation numérique; comparaison avec le Calcarb et les valeurs issues de la loi d'Archie modifiée (Eq. (2.30)).	139
4.21	Corrélation entre les tortuosités expérimentales visqueuses et de Knudsen; comparaison avec les corrélations antérieures des modèles.	140
5.1	Comparaison de la capacité thermique expérimentale de Panex 35 traitées thermiquement à 1600 °C avec des valeurs de la littérature.	145
5.2	Comparaison de la diffusivité thermique expérimentale de Panex 35 traitées thermiquement à 1600 °C avec des valeurs de Pradere sur Panex 33 [261].	146
5.3	Comparaison de la diffusivité thermique expérimentale de fibres XN05 avec des valeurs Pradère [261].	147
5.4	Diffusivité thermique expérimentale d'un micro-composite (fibre XN05 + dépôt matrice pyrocarbone laminaire rugueux).	148
5.5	Diffusivité thermique du pyrocarbone laminaire rugueux.	150

5.6	Fissures longitudinales sur dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux. Image obtenue au microscope optique à lumière polarisée (diamètre fibre : 10 μm).	151
5.7	Observation au MEB du dépôt de PyC sur fibre XN05.	152
5.8	Observation au MEB du dépôt de PyC sur fibre XN05.	152
5.9	Profils de diffusivité thermique des fibres Panex 35 et XN05 ainsi que de la matrice en pyrocarbène laminaire rugueux.	153
5.10	Mesures de diffusivité thermique à température ambiante par méthode flash de laboratoire ou sur appareil LFA.	154
5.11	Mesures de diffusivité thermique en fonction de la température obtenues par mesure LFA sur des échantillons de différentes porosités dans différentes directions.	155
5.12	Diffusivité thermique en fonction de la température (mesures LFA), adimensionnée par la diffusivité thermique à température ambiante.	156
5.13	Écart entre la capacité thermique du graphite et les valeurs de Prandtl sur Panex 33.	159
5.14	Évolution de la capacité calorifique volumique en fonction de la porosité et de la température.	160
5.15	Évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité et de la température.	161
6.1	Les différentes zones à prendre en compte sur une préforme lors du procédé de densification par TG-CVI, ainsi que les différents types de front induisant différents profils de fin de densification.	167
6.2	Algorithme de calcul dans le modèle local de front.	173
6.3	Constante cinétique pour le dépôt de pyrocarbone laminaire rugueux à partir de méthane en fonction de la température, issue des valeurs de Tesner [316].	175
6.4	Évolution de la surface volumique normalisée en fonction de la porosité normalisée, comparée à celle de Nadeau [46].	177
6.5	Tortuosités limites au cours du procédé ($0,25 < \text{Kn} < 0,8$) et choix d'une courbe modèle (courbe noire) évoluant entre ces deux limites.	179
6.6	Les différents profils possibles de concentration, température et porosité dans le front.	182
6.7	Les différents profils possible de concentration, température et porosité dans le front.	185
6.8	Calculs du flux thermique du procédé et du flux thermique critique minimal à fournir pour avoir un front en fonction de la température côté chaud T_s . Une ligne en pointillés situe les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.	188

6.9	Calculs du flux thermique du procédé et du flux thermique critique minimal à fournir pour avoir un front en fonction de la température côté froid T_e . Une ligne en pointillés situe les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.	189
6.10	Calculs du flux thermique du procédé et du flux thermique critique minimal à fournir pour avoir un front en fonction de la largeur totale de la préforme L_T . Une ligne en pointillés situe les valeurs obtenues dans les conditions du procédé actuel.	190
B.1	Barres de composites C/C usinées pour faire des cages de diffusion.	IV
B.2	Schéma du principe de cage de diffusion [313].	V
B.3	Image au microscope optique d'un micro-composite dans une fente de Papyex.	V
B.4	Angle d'extinction (MOLP) et largeur de la bande D (Raman) mesurés sur micro-composites et comparés aux valeurs théoriques des différents types de pyrocarbone basse température.	VI
B.5	Image au microscope optique à lumière polarisée d'un micro-composite.	VII

Liste des tableaux

2.1	Les différentes propriétés du milieu poreux liées aux phénomènes physico-chimiques du procédé TG-CVI.	32
2.2	Différents modèles pour la CVI.	50
2.3	Diverses expressions du coefficient τ dans les filtres pour des écoulements perpendiculaires à des lits de fibres circulaires à partir des données de la littérature.	58
2.4	Divers coefficients intervenant dans le calcul de la tortuosité de Knudsen dans les modèles de Tomadakis [235] et Vignoles [208]. . .	59
2.5	Les composites C/C étudiés pour leurs propriétés thermiques. . . .	71
2.6	Valeurs de diffusivités et conductivités thermiques de composites C/C 2D dans la littérature.	73
3.1	Les différentes techniques employées pour mesurer les propriétés thermiques sur constituants élémentaires ou sur composites.	94
3.2	Les différentes techniques employées pour caractériser les propriétés effectives structurales et de transport de gaz sur les composites. . .	110
4.1	Coefficients intervenant dans la relation entre la surface volumique et la porosité.	119
4.2	Coefficients identifiés dans l'équation (2.30) du chapitre 2 pour toutes les directions.	129
5.1	Coefficients identifiés dans l'équation (5.10) pour toutes les directions.	157
6.1	Coefficients intervenant dans la relation entre la surface volumique et la porosité (eq.(6.24))	176
6.2	Équations bilans pour modéliser le procédé de densification : comparaison des lois analytiques de Nadeau [46,117] avec nos lois obtenues sur échantillons réels.	181
A.1	Les différents matériaux composites C/C fournis par l'industriel. . . .	II

Relations entre la structure de milieux fibreux et leurs propriétés thermiques et de transfert de masse

Résumé : Les composites carbone/carbone sont produits industriellement pour diverses applications : composants ultra-haute température pour la propulsion spatiale, protections thermiques pour la rentrée atmosphérique, freins pour l'aéronautique civile, outillages pour l'industrie lourde, ... Ils font partie des composites dits "thermo-structuraux" qui maintiennent leur intégrité structurale à très haute température (2500 K). Ils sont obtenus à partir d'une préforme fibreuse en fibres de carbone qui va être densifiée par un ajout de matrice carbonée. Cette matrice est généralement apportée soit par voie liquide (par imprégnation de la préforme) soit par voie gaz (par Infiltration Chimique en Phase Vapeur). Dans le cadre de leur fabrication par voie gaz, deux types de propriétés viennent conditionner la réussite du procédé : les propriétés de transport thermique et de transport d'espèces gazeuses. L'impact de l'arrangement des fibres sur ces propriétés est très important, et c'est ce qui fait l'objet du travail proposé. L'objectif est de fournir à l'ingénieur des pistes d'optimisation de procédés sur la base de la connaissance fine des phénomènes de transport au sein du milieu fibreux lors de son remplissage progressif par une matrice. Des préformes fibreuses de composites C/C infiltrées à divers degrés par une matrice carbonée sont étudiées expérimentalement et, en parallèle, ont été tomographiées et numérisées. La perméabilité aux gaz à pression variable, comprenant l'effet du transport en régime raréfié (ou "glissant") a été déterminée expérimentalement et comparée à des calculs basés image, avec un très bon accord ; des corrélations entre le transport visqueux, le transport raréfié, et la diffusion de gaz en régime continu ont été obtenues. La diffusivité thermique des constituants (fibre, matrice) et des composites a été déterminée expérimentalement à diverses températures. Ainsi, un jeu complet de propriétés de transfert dépendantes de la température, de la pression et du taux de porosité a pu être obtenu. Elles ont été utilisées dans une modélisation simple d'infiltration chimique avec gradient de température (TG-CVI) pour produire des pistes d'optimisation du procédé en termes d'homogénéité de l'infiltration.

Mots-clés : transfert de masse, propriétés thermiques, milieux fibreux, composites carbone/carbone

Relations between fibrous media structure and their thermal and mass transfer properties

Abstract: Carbon/carbon composites are produced industrially for various applications: ultra-high temperature components for space propulsion, thermal protection for atmospheric re-entry, thermal protection for civil aviation, tools for heavy industry, ... They are part of so-called "thermo-structural" composites that maintain their structural integrity at very high temperatures (2500 K). They are obtained from a fibrous carbon fiber preform that will be densified by an addition of carbon matrix. This matrix is usually supplied either by liquid route (by impregnation of the preform) or by gas route (by Chemical Infiltration in Vapour Phase). As part of their production by gas route, two types of properties determine the success of the process: thermal and gaseous species transport properties. The impact of fibre arrangement on these properties is very important, and that is what the proposed work is about. The objective is to provide to the engineer process optimization options based on the detailed knowledge of the transport phenomena within the fibrous medium during its progressive filling by a matrix. Fibrous preforms of C/C composites infiltrated to varying degrees by a carbon matrix are experimentally studied and, in parallel, have been computed and digitized. The gas permeability at variable pressure, including the effect of transport in rarefied (or "slippery") regime, was determined experimentally and compared with image-based calculations, with very good agreement; correlations between viscous transport, rarefied transport, and continuous gas diffusion were obtained. The thermal diffusivity of the constituents (fibre, matrix) and composites was determined experimentally at various temperatures. Thus, a complete set of transfer properties dependent on temperature, pressure and porosity rate could be obtained. They were used in a simple modelling of chemical infiltration with temperature gradient (TG-CVI) to produce process optimization tracks in terms of homogeneity of infiltration.

Keywords: mass transfer, thermal properties, fibrous media, carbon/carbon composites

Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux
UMR 5801 Université, 33000 Bordeaux, France.