

Evaluation de perméabilités et diffusivités de Knudsen de gaz dans des milieux fibreux.

C. CHARLES^{a,c}, G. L. VIGNOLES^a, C. DESCAMPS^b, A. COMBE^c, A. FILLION^c

a. Laboratoire des Composites Thermo-Structuraux, LCTS, UMR 5801
3, allée de la Boétie, 33600 Pessac, France

b. Safran Ceramics
105 avenue Marcel Dassault, 33700 Mérignac, France

c. ArianeGroup
3 rue de Touban, 33185 Le Haillan, France

Résumé :

Les composites carbone/carbone, sont des matériaux thermo-structuraux très employés dans le secteur de l'aéronautique et du spatial. La qualité des pièces obtenues dépend fortement du transport gazeux au sein de la préforme ainsi que de l'évolution des propriétés structurales en cours d'élaboration. Un travail aussi bien expérimental que numérique est abordé afin d'évaluer le transport massique en fonction de la structure du composite à divers niveaux d'infiltration (de 60% à 10% de porosité). Des calculs basés image ont permis d'obtenir des informations concernant la porosité, et ont été confirmées par des mesures expérimentales. Puis des calculs de perméabilité Darcéenne et de diffusivité de Knudsen (correction de Klinkenberg en régime raréfié) ont été effectués sur ces mêmes images. Un montage expérimental de perméation de gaz à basse pression (de 5 à 30 kPa) a permis d'obtenir des mesures fiables de ces coefficients de transport. On obtient ainsi l'évolution des propriétés de transport dans ces milieux poreux au fur et à mesure de leur infiltration, ce qui est un élément essentiel pour l'ingénierie du procédé CVI, tant pour le piloter que pour rechercher des optima de fonctionnement.

Abstract :

Carbon/carbon composites, manufactured by CVI process (Chemical Vapor Infiltration), are thermo-structural materials often used in aerospace or aeronautics industries. The quality of the manufactured composites is highly related to process conditions which depend on gaseous transport inside the preform and on the changes in structural properties during the process. It is therefore crucial to get data on these quantities in order to control the relatively costly CVI process. Numerical and experimental studies were performed to assess mass transport depending on the infiltration state of the preform. Based image computations were conducted on several samples and have shown porosity results (porosity varying between 10 and 60%) which were confronted with experimental data. Moreover, gas transport simulations were carried out on the same images, and, in parallel, an experimental setup of low pressure (from 5 to 30 kPa) gas permeation afforded gas transport coefficients. The evolution of transport properties in porous media during the infiltration process is finally obtained. This is a crucial element for CVI process engineering, both for piloting it and finding operating optima.

Mots clefs : diffusion ; perméabilité ; porosité ; composites ; carbone ; milieu poreux

NOMENCLATURE :

R_e : nombre de Reynolds (sans dimension)	L : longueur (m)
u_o : vitesse caractéristique de l'écoulement ($m.s^{-1}$)	R : rayon (m)
L_{ref} : longueur de l'écoulement (m)	K : perméabilité ($Da = 10^{-12} m^2$)
ν : viscosité cinétique ($m^2.s^{-1}$)	D_k : diffusivité de Knudsen ($m^2.s^{-1}$)
ρ : densité massique ($kg.m^{-3}$)	M_g : masse molaire du gaz ($g.mol^{-1}$)
\bar{u} : vitesse ($m.s^{-1}$)	R_g : constante des gaz parfaits ($8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
t : temps (s)	T : température (K)
P : pression du fluide (Pa)	A : section capillaire (m^2)
\bar{g} : accélération gravitationnelle ($m.s^{-2}$)	P_s : pression de sortie (Pa)
μ : viscosité dynamique ($Pa.s = kg.m^{-1}.s^{-1}$)	P_{moy} : pression moyenne (Pa)
r_f : rayon des fibres (m)	ϵ : porosité (sans dimension)
	Kn : nombre de Knudsen

1 Introduction

Les composites carbone/carbone sont les plus anciens et les plus utilisés des composites thermostructuraux [1]. Les composites à matrice carbonée, renforcés par des fibres de carbone, ont pour avantage de combiner les propriétés d'un renfort fibreux (résistance spécifique élevée, rigidité, ténacité) avec les caractéristiques réfractaires de la matrice. De ce fait, ils sont très utilisés en tant que matériaux de freinage ou dans les propulseurs spatiaux à poudre.

Les fibres de carbone peuvent être d'origines différentes : ex-rayonne, ex-brai et ex-polyacrylonitrile (ex-PAN). Elles sont assemblées par aiguilletage, tissage, tressage, tricotage, sous forme de nappes ou d'enroulement filamentaire donnant des préformes de structure 3D, 2D ou 1D. L'ajout de matrice peut se faire par voie liquide, en imprégnant la préforme dans un précurseur organique puis par pyrolyse, ou par voie gazeuse, par procédé CVI (Chemical Vapor Infiltration). Avec ce procédé CVI, la matrice est infiltrée sous forme de précurseurs gazeux qui se déposent et réagissent dans la préforme dans des conditions maîtrisées de pression et de température [2], [3].

Les matériaux étudiés ici sont constitués de fibres de carbone rassemblées sous formes de nappes, dans différentes directions, et aiguilletées. L'apport de la matrice en pyrocarbone se fait par CD-CVI (CVI par couplage direct). Avec ce procédé, un gradient thermique est imposé et s'oppose au gradient de concentration des espèces gazeuses : on chauffe au centre de la préforme par couplage électromagnétique et refroidissement aux bords. Ainsi, le dépôt se fait principalement en cœur de préforme et on évite le problème de bouchage des bords.

La qualité des pièces élaborées par CVI dépend fortement des conditions opératoires, de la composition de la phase gazeuse, du débit gazeux, ainsi que des propriétés de la préforme. On cherche à obtenir un dépôt le plus homogène possible, dont la microstructure est contrôlée, ainsi qu'une porosité résiduelle minimum. Pour cela il est important de bien connaître le transport des espèces gazeuses autour et au sein de la préforme (convection, diffusion) ainsi que l'évolution des propriétés structurales (porosité, surface interne) de la préforme.

L'objectif à terme de ce travail est d'étudier la relation entre l'évolution des propriétés de transport gazeux et l'évolution de la microstructure des composites carbone/carbone en cours d'élaboration.

2 Transports convectifs en milieu poreux

2.1 Equations d'écoulement en régime continu

Le régime d'écoulement d'un fluide peut être défini par le nombre de Reynolds qui est égal au rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses qui agissent dans le fluide :

$$Re = \frac{u_0 L_{ref}}{\nu} \quad (1)$$

Le fluide étudié est un gaz newtonien incompressible. Lorsque le nombre de Reynolds est faible l'ensemble du fluide s'écoule dans la même direction, le mode d'écoulement est laminaire et peut être décrit par l'équation de Navier Stokes (la vitesse étant nulle aux parois) :

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u} \cdot \vec{u}) = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot (\mu \vec{\nabla} \vec{u}) + \rho \vec{g} \quad (2)$$

En milieu poreux, le fluide visqueux est freiné car il s'écoule lentement dans un lieu étroit (pores) ou autour d'un petit objet (fibre), les effets visqueux dominent sur les effets inertiels à cause de la faible vitesse du fluide. On peut donc simplifier l'équation de Navier-Stokes en équation de Stokes, écrite en stationnaire :

$$0 = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot (\mu \vec{\nabla} \vec{u}) + \rho \vec{g} \quad (3)$$

Si on considère qu'un pore est un canal cylindrique de rayon R et de longueur L le long de l'axe z, la vitesse ne possède qu'une composante z. En résolvant cette équation (3) on obtient un profil de vitesse parabolique de Poiseuille :

$$u_z(r) = \left(-\frac{\Delta P}{L_z} + \rho g_z \right) \cdot \frac{R^2}{4\mu} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (4)$$

Dans un pore cylindrique le rapport $R^2/4$ correspond à la perméabilité K qui est une propriété du milieu poreux, elle est indépendante de la phase fluide. La perméabilité d'un milieu poreux mesure l'aptitude du milieu à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression ou d'un champ de gravité. Cette grandeur est liée à la loi de Darcy qui est une généralisation de la loi de Poiseuille à des milieux poreux quelconques :

$$\vec{u} = (-\vec{\nabla} P + \rho \vec{g}) \cdot \frac{K}{\mu} \quad (5)$$

2.2 Equations d'écoulement en régime raréfié

Il existe d'autres régimes d'écoulement qui peuvent être déterminés par le nombre de Knudsen, Kn, défini par le rapport entre le libre parcours moyen des molécules et le diamètre des pores :

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (6)$$

- Lorsque $Kn < 10^{-3}$ le régime est continu, les équations de Stokes classiques peuvent être utilisées.
- Lorsque $0,001 < Kn < 0,1$ les molécules de gaz proches de la paroi (de la couche de Knudsen) ont une interaction avec la paroi beaucoup plus fréquente qu'avec les autres molécules de gaz, le régime est continu avec des phénomènes de glissement à la paroi. Les équations de Stokes peuvent être utilisées mais avec des conditions aux limites spécifiques.
- Lorsque $0,1 < Kn < 10$ le régime est mixte ou transitoire.
- Lorsque $Kn > 10$ le régime est raréfié, les collisions intermoléculaires sont négligeables devant les collisions molécules-paroi.

Quand le libre parcours moyen des molécules devient grand devant le diamètre des pores, ce qui est généralement le cas pour de faibles pressions, on se trouve en régime raréfié. Dans ce cas, les collisions intermoléculaires responsables du caractère visqueux du gaz vont devenir rares et les interactions des molécules avec les parois vont augmenter. Il en résulte la mise en place d'un phénomène de glissement des molécules aux parois, baptisé effet Klinkenberg.

Pour décrire la perméation de gaz dans un milieu poreux en régime raréfié, l'équation de Darcy devient donc l'équation de Darcy-Klinkenberg :

$$\rho \vec{u} = (-\vec{\nabla}P + \rho \vec{g}) \cdot \rho \frac{K}{\mu} - D_k \cdot \frac{M_g}{R_g T} (-\vec{\nabla}P + \rho \vec{g}) \quad (7)$$

La perméabilité et le coefficient de diffusion de Knudsen sont des propriétés propres aux matériaux qui dépendent de l'avancement de la densification et informent sur le transport du gaz à travers les matériaux.

3 Démarche expérimentale

Afin de remonter à la perméabilité et au coefficient de diffusion de Knudsen de matériaux composites C/C de différentes densités, un montage expérimental de perméation de gaz à basse pression (de 5 à 30 kPa) en stationnaire a été mis en place, le principe est présenté figure 1.

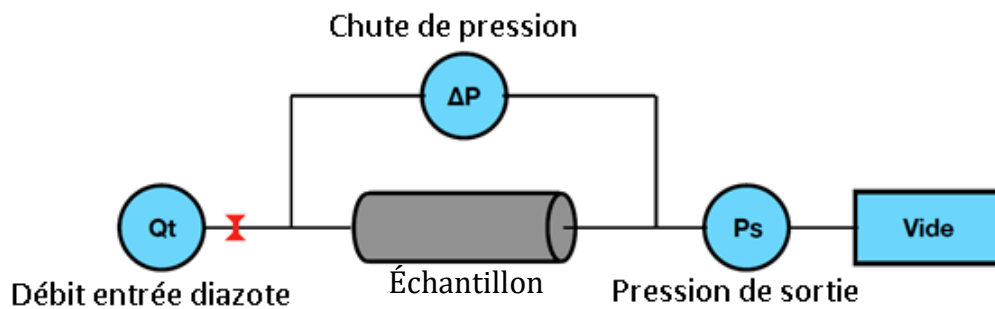


Figure 1 : dispositif expérimental de perméation de gaz

Du diazote va être envoyé en entrée de l'échantillon en imposant une plage de débit en diazote grâce à un programme LabVIEW. Le gaz va traverser l'échantillon en établissant une sous-pression de l'autre côté de celui-ci via une pompe à vide. La pression de sortie est régulée grâce à une vanne. Comme pour le débit d'entrée, une plage de pression de sortie est imposée et est parcourue pour chaque valeur de débit imposé. En parallèle se trouve un détecteur de chute de pression au niveau du matériau pour chaque couple de débit et pression. On obtient ainsi un triplet de valeur Q, ΔP et Ps.

Le flux massique total d'un canal, peut s'exprimer selon les équations suivantes [4]:

$$Q = \left[\frac{K}{\mu} \left(P_s + \frac{\Delta P}{2} \right) + D_k \right] \cdot \frac{A}{L} \cdot \frac{M_g}{R_g T} \cdot \Delta P \quad (8)$$

$$P_s + \frac{\Delta P}{2} = P_{\text{moy}} \quad (9)$$

En traçant Q/ΔP en fonction de P_{moy}, On obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est la suivante :

$$D_k \cdot \frac{A}{L} \cdot \frac{M_g}{R_g T} \cdot \Delta P \quad (10)$$

Et la pente a pour formule :

$$\frac{K}{\mu} \cdot \frac{A}{L} \cdot \frac{M_g}{R_g T} \cdot \Delta P \quad (11)$$

On peut ainsi facilement remonter à la perméabilité et au coefficient de diffusion de Knudsen. Les perméabilités obtenues dans le sens transverse aux nappes de fibres ont été tracées en fonction de la porosité des échantillons dans la figure 2. La porosité a été calculée expérimentalement par pycnométrie hélium. Les valeurs sont également comparées à 2 modèles de la littérature : celui très connu de Kozeny-Carman [5] et celui de Van der Westhuizen [6].

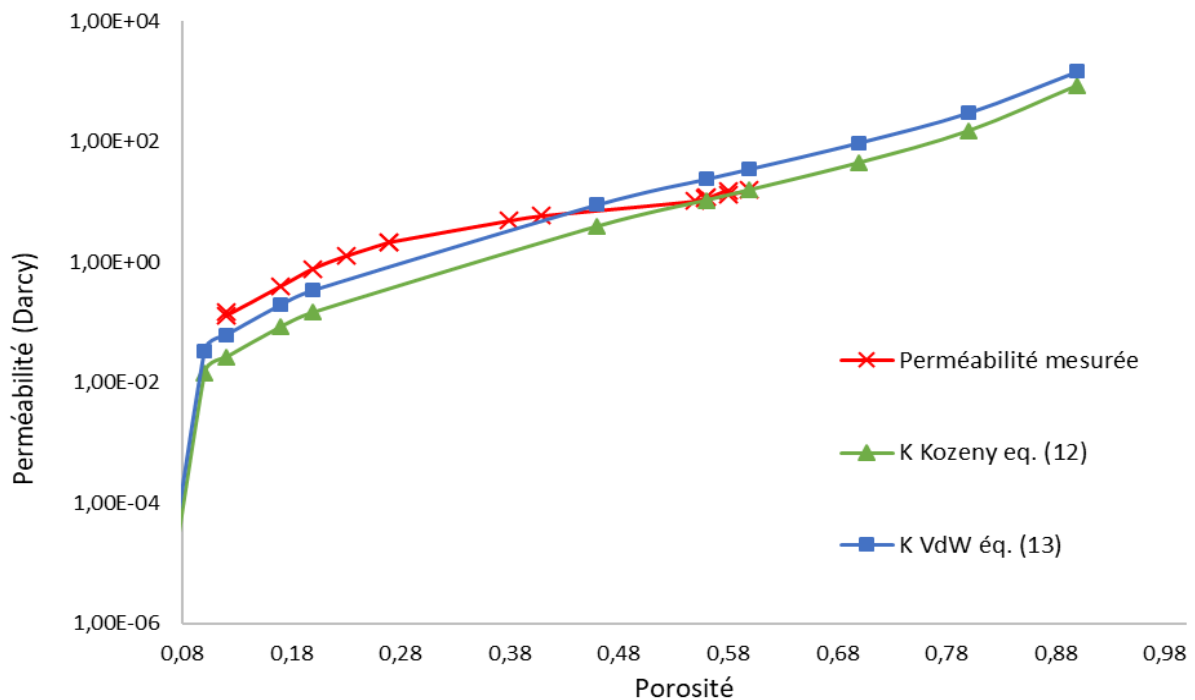


Figure 2 : Perméabilités expérimentales dans le sens transverse (sens d'aiguilletage) comparées aux perméabilités calculées selon les modèles de Kozeny-Carman et de Van der Westhuizen

Il y a une légère différence entre les valeurs de perméabilité de nos mesures expérimentales et celles des deux modèles étudiés. Dans le cadre du modèle de Kozeny-Carman (éq. (12)) [7] les milieux pris comme références sont des milieux poreux granulaires assez différents des nôtres, ce qui peut expliquer ces différences.

$$K_{\text{Kozeny}} = \frac{r_f^2 \times \varepsilon^3}{4 \times 17,9 \times (1 - \varepsilon)^2} \quad (12)$$

Le modèle de Van Der Westhuizen (éq. (13)), étudie des nappes de fibres unidirectionnelles, la perméabilité de nos échantillons dans le sens transverse peut être plus élevée dû à la présence des fibres d'aiguilletages facilitant le passage des gaz.

$$K_{\text{VdW}} = \frac{r_f^2 \times \pi \times \varepsilon \times (1 - \sqrt{1 - \varepsilon})^2}{24 \times (1 - \varepsilon)^{1,5}} \quad (13)$$

Les coefficients de diffusion de Knudsen ont été comparés avec des calculs de simulation numériques, les résultats sont présentés dans le prochain chapitre.

4 Comparaison avec des données issues de simulation numérique

Les coefficients de diffusion de Knudsen ont été obtenus par simulation numérique via le code DMC, développé par G. Vignoles [8]. Les simulations se font à partir d'images de tomographie issues de nos échantillons à une résolution de $8\mu\text{m}/\text{voxel}$, à cette résolution on distingue bien les macropores de la phase solide constituée des fibres et de la matrice. Les images sont binarisées en imposant un seuil en niveau de gris afin d'avoir une bonne séparation entre le solide de couleur noire et le vide de couleur blanche. Le code DMC permet de discrétiser l'interface pore/solide par la méthode du SMC (Simplified Marchig Cube) [9]. Ensuite, le même code permet de simuler les collisions intermoléculaires et les collisions molécules/parois en régime ordinaire, mixte ou raréfié [10] à partir de marcheurs aléatoires. Afin de travailler en régime raréfié, on fixe un libre parcours moyen des molécules assez élevé lors de nos calculs.

Le tenseur des diffusivités effectives peut être diagonalisé, on obtient ainsi directement les directions propres et les valeurs propres associées.

Les coefficients de diffusion de Knudsen expérimentaux et calculés par simulation sont présentés figure 3.

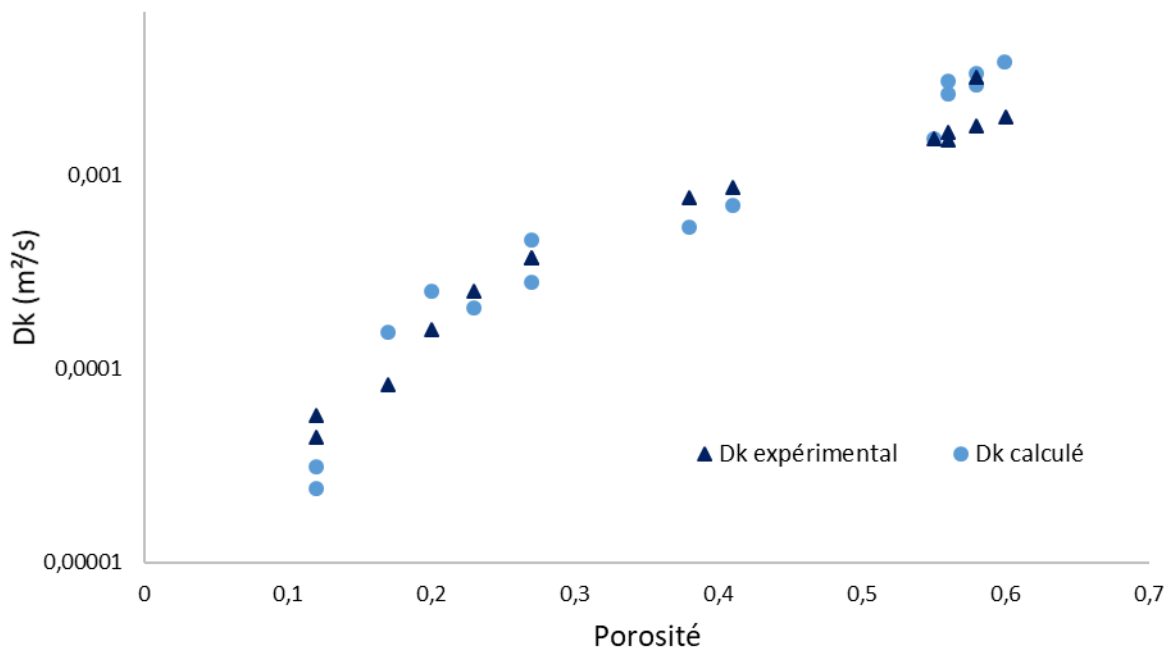


Figure 3 : Coefficients de diffusion de Knudsen obtenus expérimentalement et par simulation numérique

Les valeurs calculées par simulation et expérimentales varient de la même façon en fonction de la porosité des matériaux. Les résultats sont assez proches compte tenu des incertitudes expérimentales et numériques (de l'ordre de 10%). Aux fortes porosités, là où la différence est la plus importante, il y a de nombreuses microporosités qui ne sont pas détectées par le code de calcul à cause de la résolution des images de tomographie, d'où une possible surestimation de la diffusion calculée.

5 Conclusion

Un dispositif expérimental de perméation de gaz à basse pression (5 à 30 kPa) a été mis en place afin d'évaluer le transport massique en fonction du stade de densification de composites carbone/carbone à divers niveaux d'infiltration allant de 60% à 10% de porosité. Ce dispositif nous permet d'obtenir des valeurs de perméabilité du transport visqueux et des valeurs de coefficient de diffusion de Knudsen en régime raréfié. Les valeurs obtenues ont été tracées en fonction de la porosité des matériaux.

Les perméabilités obtenues semblent bien coïncider avec les modèles issus de la littérature. Un autre code de calcul est en cours d'étude afin de remonter à la perméabilité à partir des équations de Stokes, toujours à partir d'images de tomographie binarisées. Celui-ci nous permettra de comparer les valeurs expérimentales et calculées.

Des calculs de diffusion gazeuse en régime raréfié ont permis de comparer les coefficients de diffusion issus de simulation numérique avec ceux obtenus expérimentalement, les résultats sont très proches.

De plus, une étude expérimentale est en cours pour étudier la diffusion binaire, en régime continu, à partir du même dispositif expérimental. Le principe est d'injecter des pulsations d'oxygène en entrée de l'échantillon, parallèlement au flux d'azote, et de placer un capteur à oxygène en sortie afin d'en mesurer le temps de rétention.

Références

- [1] G. Savage, « Applications of Carbon-carbon Composites », in *Carbon-Carbon Composites*, G. Savage, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 1993, p. 323-359.
- [2] I. Golecki, « Rapid vapor-phase densification of refractory composites », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 20, n° 2, p. 37-124, juin 1997.
- [3] Golecki, « Recent Advances in Rapid Vapor-Phase Densification of High-Temperature Fiber-Matrix Composites », *ResearchGate*, 1995. [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/229599086_Recent_Advances_in_Rapid_Vapor-Phase_Densification_of_High-Temperature_Fiber-Matrix_Composites/stats. [Consulté le: 26-mars-2019].
- [4] C. Klein, « Etude du procédé de densification par caléfaction de composites C/C, modélisation, optimisation du contrôle et du bilan énergétique », thesis, Bordeaux, 2015.
- [5] P. C. Carman, « Fluid flow through granular beds », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 75, p. S32-S48, déc. 1997.
- [6] J. Van der Westhuizen et J. Prieur Du Plessis, « An attempt to quantify fibre bed permeability utilizing the phase average Navier-Stokes equation », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27, n° 4, p. 263-269, janv. 1996.
- [7] T. G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery, et S. Wineman, « Consolidation Experiments for Laminate Composites », *J. Compos. Mater.*, vol. 21, n° 7, p. 650-669, juill. 1987.
- [8] G. L. Vignoles, « Modelling Binary, Knudsen and Transition Regime Diffusion Inside Complex Porous Media », *J. Phys. IV*, vol. 05, n° C5, p. C5-159-C5-166, juin 1995.
- [9] G. L. Vignoles, M. Donias, C. Mulat, C. Germain, et J.-F. Delesse, « Simplified marching cubes: An efficient discretization scheme for simulations of deposition/ablation in complex media », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, n° 3, p. 893-902, janv. 2011.
- [10] G. L. Vignoles, O. Coindreau, A. Ahmadi, et D. Bernard, « Assessment of geometrical and transport properties of a fibrous C/C composite preform as digitized by x-ray computerized microtomography: Part II. Heat and gas transport properties », *J. Mater. Res.*, vol. 22, n° 06, p. 1537-1550, juin 2007.