

Modélisation 3D de l'ablation thermo-chimique des composites C/C.

Jean LACHAUD*, Yvan ASPA, Gérard Louis VIGNOLES, Jean-Marc GOYHÉNÈCHE

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801 : CNRS-SAFRAN-CEA-UB1,
Domaine Universitaire de Bordeaux – 3, Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France

*(auteur correspondant : jean.lachaud@gadz.org)

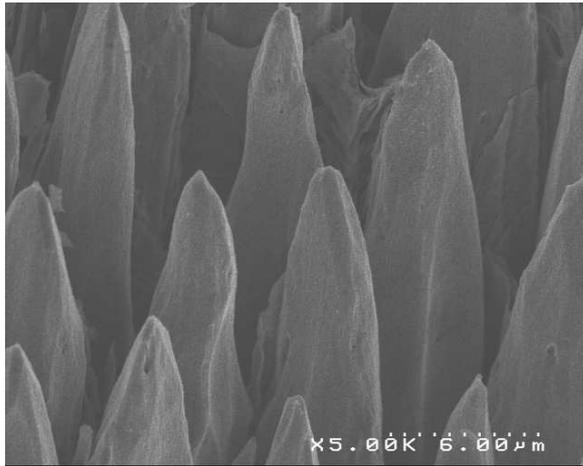
Résumé - Les composites C/C sont soumis au phénomène d'ablation dans diverses applications hautes températures telles les tuyères et les boucliers thermiques destinés à la rentrée atmosphérique d'objets spatiaux ou aux réacteurs de fusion (Tokamaks). Un modèle 3D de transfert avec changement de phase et interface fluide/solide mobile est proposé pour ces matériaux hétérogènes. Les simulations numériques de l'évolution de leur état de surface, réalisées à l'aide d'un code de type Monte Carlo Marches Aléatoires, sont en accord avec les observations microstructurales. Réciproquement, l'analyse de l'état de surface des matériaux couplée à la simulation permet l'identification par méthode inverse des propriétés du matériau ou du fluide.

Nomenclature

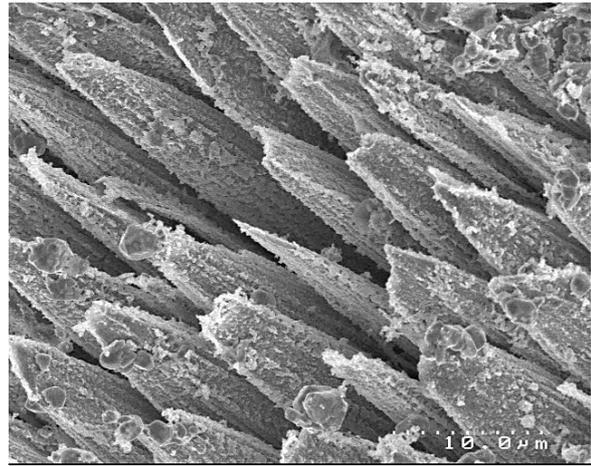
C	concentration molaire, $mol.m^{-3}$	<i>Symboles grecs</i>
D	coefficient de diffusion binaire, $m^2.s^{-1}$	δ_c hauteur de couche limite, m
Da	nombre de Damköhler	v_s volume molaire, $m^{-3}.mol$
h	hauteur de l'interface, m	<i>Indices et exposants</i>
k	constante cinétique de réaction, $m.s^{-1}$	f fibre
\tilde{k}	contraste de réactivité	i fibre ou matrice
n	normale à la surface	m matrice

1. Introduction

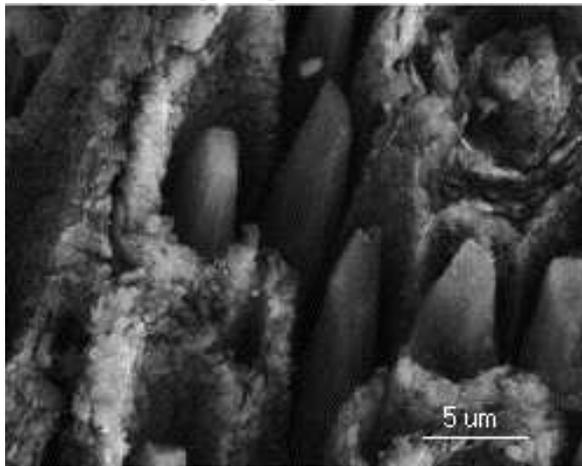
Les composites carbone/carbone (C/C), dont les propriétés mécaniques sont conservées jusqu'à 2000°C, sont fréquemment employés comme matériaux thermostructuraux [1]. Ils sont en particulier utilisés dans les cols de tuyères [2] et dans les boucliers thermiques pour les applications de rentrées atmosphériques (objets balistiques et spatiaux) [1] et pour la structure interne des réacteurs de fusion à confinement magnétique (Tokamaks : ITER) [3]. Dans les conditions extrêmes d'emploi citées ci-dessus, le composite est progressivement ruiné par oxydation (col de tuyère et objets balistiques), sublimation (objets balistiques et Tokamaks) voire érosion thermo-mécanique (tous les cas). On regroupe l'ensemble de ces phénomènes sous le terme générique d'ablation. Globalement endothermiques, ils permettent de limiter le flux thermique traversant le matériaux, mais se traduisent par un recul de paroi et une modification de l'état de surface (apparition de rugosité) du matériau. Avec le développement de la rugosité, la surface de l'interface matériaux/environnement augmente. Par ailleurs, dans le cas de la rentrée atmosphérique, la rugosité joue un rôle dans la promotion de la transition laminaire/turbulent de l'écoulement extérieur. Quelle que soit l'application, l'apparition de la rugosité est potentiellement à l'origine d'une augmentation des transferts de masse et de chaleur à l'interface. La compréhension de l'interaction matériau/environnement passe par une étude approfondie de l'évolution de la rugosité des composites au cours du temps. Dans ce travail, l'accent sera mis sur la rugosité épimésostriale [4] (se développant sur la mésostructure : fils de carbone).



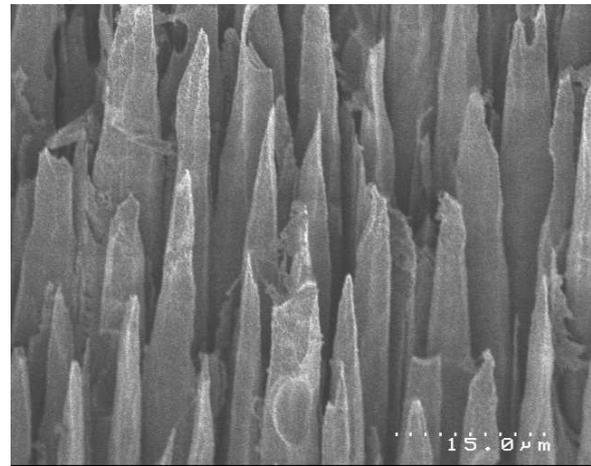
a- Rentrée atmosphérique



b- Tuyère



c- Réacteur de fusion [3]



d- Procédé modèle : Four d'oxydation

Figure 1 : Micrographies de composites C/C ablatés.

2. Problème étudié

Les conditions réelles de fonctionnement des tuyères, objets balistiques et Tokamaks ne sont pas optimales pour l'étude du comportement des matériaux ablatifs du fait des problèmes de mise en œuvre, de mesure *in-situ* et de reproductibilité. Les jets plasma sont utilisés pour la caractérisation des matériaux constitutifs des objets balistiques [4] (l'état de surface est visible sur la micrographie 1-a) et des Tokamaks [3] (voir micrographie 1-c). Les matériaux de tuyère sont testés en point d'arrêt derrière une tuyère [2] (voir micrographie 1-b). Pour les trois applications citées, l'étude complète de l'évolution de la rugosité nécessite la prise en compte de nombreux couplages, parfois forts, entre écoulement global, transferts de masse dans la couche limite de concentration, transferts thermiques dans la couche limite thermique, état de surface du matériau et réactions d'ablation à la paroi. Il n'est pas envisageable de résoudre un modèle complet : de nombreuses hypothèses simplificatrices sont nécessaires. Afin de commencer par un modèle simple et dans des conditions d'alimentation et de validation optimales, des essais modèles en four tubulaire à 600°C sous un flux laminaire d'air sec (conditions oxydantes) ont été réalisés (voir micrographie 1-d). Les micrographies de la figure 1 montrent une grande similitude malgré la différence des conditions d'essai et des matériaux. Le même phénomène local est à l'origine des morphologies

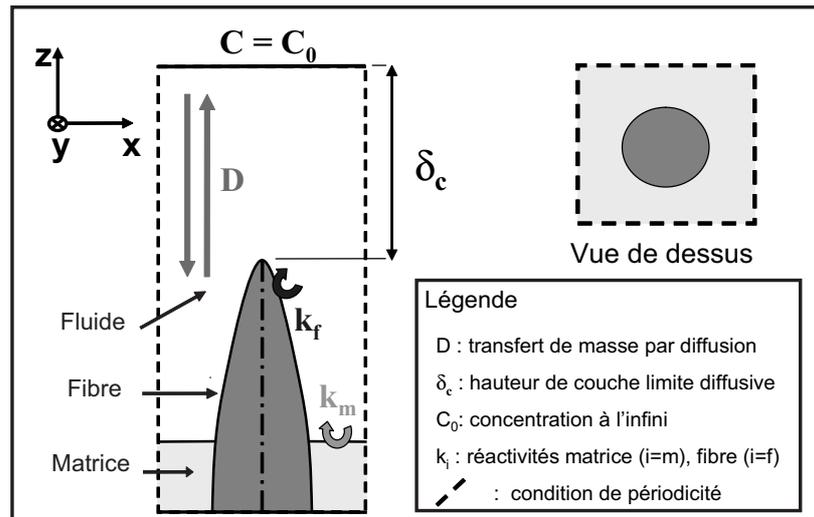


Figure 2 : Schématisation de la cellule d'étude 3D.

observées : les fibres, plus résistantes à l'oxydation et/ou à la sublimation que la matrice intrafil (ou d'une partie de celle-ci), se trouvent partiellement dénudées et s'affinent. On parle de *bouquets d'aiguilles* [4]. On n'observe pas d'érosion sur ces micrographies.

3. Mise en place d'un modèle 3D

3.1. Position de l'étude

La phénoménologie globale de l'ablation à l'échelle macroscopique est amplement décrite du *point de vue écoulement du fluide* dans la bibliographie [2, 5, 6]. L'objet de cette étude étant de comprendre la mise en place de la rugosité épimésos structurale liée à la structure du composite C/C, on propose une approche originale, faite d'un *point de vue du matériau*.

3.2. Phénoménologie

Les fils des composites C/C, composés de fibres et de matrice intrafil, ont une réactivité hétérogène. Les constantes cinétiques d'oxydation et de sublimation des fibres sont plus faibles que celles de la matrice intrafil (issue d'un carbone turbostratique moins organisé [7]). La différence de réactivité entre les fibres et la matrice est à l'origine d'une différence locale de vitesse d'ablation qui conduit à l'apparition de la rugosité, sauf si le phénomène de diffusion de masse est limitant. En effet, la vitesse de recul pariétale est fortement couplée au transfert de masse en phase fluide [1]. En écoulement laminaire, le transfert de masse de carbone à proximité de la paroi est principalement diffusif [4]. Il peut être décrit par un formalisme de couche limite [8].

3.3. Modèle

La cellule d'étude retenue est schématisée sur la figure 2. Sur le schéma, le profil de la rugosité stationnaire est représenté. A l'instant initial, l'interface fluide/solide est plate. Les hypothèses du modèle d'oxydation en four tubulaire sont les suivantes :

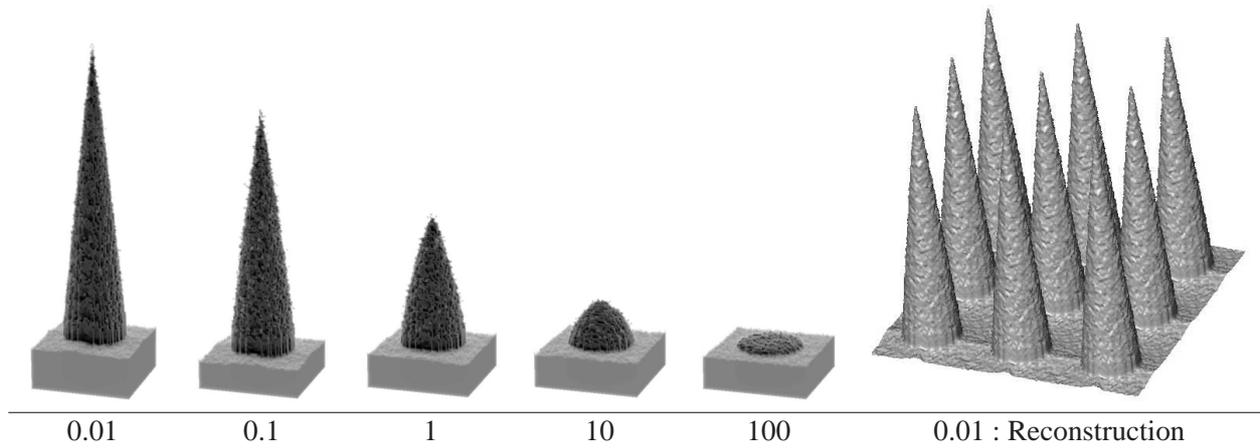


Figure 3 : Morphologies stationnaires en fonction du nombre de Damköhler (avec $\tilde{k} = 10$).

- Le matériau est ablaté par une réaction surfacique d’oxydation d’ordre 1. Notons que sous les hypothèses de Knudsen-Langmuir et en considérant la diffusion binaire du carbone sublimé, le cas de la sublimation est équivalent [1].
- La diffusion binaire du réactif est le seul transfert de masse en phase fluide.
- L’advection est négligeable près de la paroi du fait de la condition de non glissement. De plus, la vitesse moyenne des gaz dans le réacteur est faible ($\sim 1 \text{ m/s}$).
- Le gradient de température est négligeable à l’échelle micrométrique considérée. En effet, l’enthalpie de formation du CO_2 vaut -394 kJ.mol^{-1} à 600°C . La vitesse de perte de masse surfacique expérimentale est $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La flux thermique surfacique induit s’élève à 550 W.m^{-2} . Compte tenu de la conductivité thermique des fibres ($\sim 50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), la loi de Fourier donne un gradient thermique vertical inférieur à 10 K/m .

La conservation de la masse de réactif dans la phase fluide s’écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D\nabla C) = 0 \quad (1)$$

Les conditions aux limites associées sont :

- En haut de la couche limite : $C = C_0$;
- A l’interface fluide/solide : $(-D\nabla C) \cdot \mathbf{n} = -k_i C$;
- Périodicité de la cellule d’étude sur les frontières latérales ;
- La position z de l’interface est donnée par $\frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial h(x,y,t)}{\partial t} = -v_s k_i C \mathbf{n}$.

4. Simulation numérique 3D

AMA, code de type Monte Carlo Marches Aléatoires, a été développé pour résoudre les problèmes de transfert diffusif avec changement de phase et interface fluide/solide mobile [4]. Il repose sur une discrétisation en voxels cubiques d’une image 3D composée de fluide et de solide. La position de l’interface mobile est déterminée par une méthode de Marching Cube simplifiée [9]. La diffusion de masse et la réaction hétérogène sont simulées par une méthode statistique de Monte Carlo / Marches Aléatoires validée par comparaison à un modèle analytique 1D [4].

On mène une étude paramétrique sur l’évolution des morphologies stationnaires (toujours atteintes) en fonction de la réactivité des différentes phases. On choisit deux indicateurs :

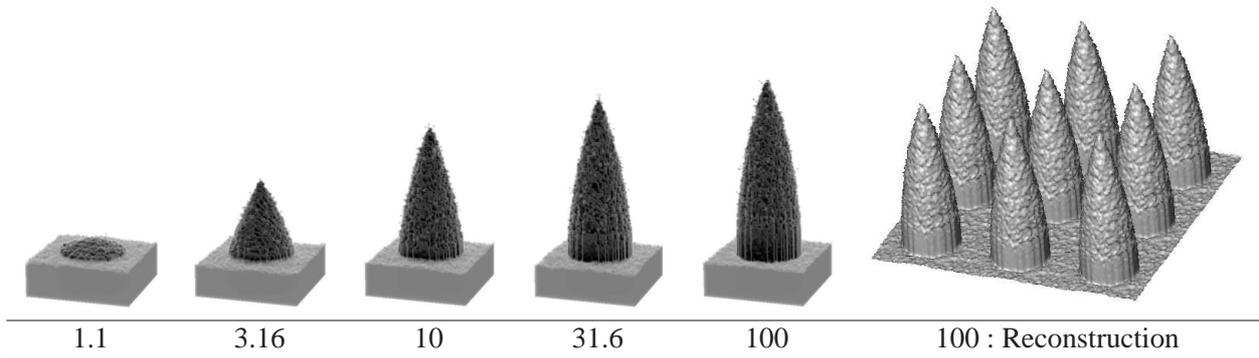


Figure 4 : Morphologies stationnaires en fonction du contraste de réactivité (avec $Da_f = 1$).

- Le nombre de Damköhler pour la fibre : $Da_f = k_f \delta_c / D$;
- Le contraste de réactivité, rapport des réactivités de la matrice et de la fibre : $\tilde{k} = k_m / k_f$.

Les résultats des études paramétriques en fonction du nombre de Damköhler et du contraste de réactivité sont respectivement représentés sur les figures 3 et 4. Pour chaque cas de simulation, l'état stationnaire est atteint pour un temps de simulation inférieur à $24h$ sur un processeur Xenon de $3.2 GHz$.

5. Discussion

Le nombre de Damköhler est un indicateur du régime en couplage réaction-diffusion. Sur la figure 3, on voit apparaître 2 cas limites : (i) lorsque $Da_f \ll 1$, la limitation réactive est atteinte, donc la profondeur et la géométrie de la rugosité n'évoluent plus avec Da_f ; (ii) lorsque $Da_f \gg 1$, la limitation diffusive est atteinte, le problème devient trivialement 1D.

Le contraste de réactivité a une influence relative sur la profondeur de la rugosité. Sur la figure 4, on voit apparaître 2 cas limites : (i) lorsque $\tilde{k} \rightarrow 1$, le problème est 1D ; (ii) lorsque $\tilde{k} \gg 1$ pour un nombre de Damköhler assurant un régime mixte, la limitation diffusive est atteinte au niveau de la matrice, donc la profondeur et la géométrie de la rugosité n'évoluent plus avec \tilde{k} . Lorsque $Da_f \ll 1$, la profondeur de la rugosité augmente quasi linéairement avec \tilde{k} .

La comparaison des figures 3 et 4 avec les micrographie de la figure 1 permet d'évaluer la pertinence du modèle. Les fibres sont pointues et ont une forme conique, ce qui correspondrait à une limitation réactive d'après l'étude paramétrique ($Da_f \ll 1$). L'expérience d'oxydation (figure 1-d) a bien été réalisée en limitation réactive. L'observation directe a permis de quantifier une hauteur de pointe d'environ $150 \mu m$ pour un rayon de fibre de $5 \mu m$. Ces dimensions sont bien reproduites par des simulations numériques effectuées avec $\tilde{k} = 30$. Ce contraste de réactivité obtenu par analyse inverse est cohérent avec des mesures indépendantes faites sur les constituants séparés.

Connaissant la vitesse de recul macroscopique, l'identification par méthode inverse permet également d'obtenir les valeurs absolues des réactivités ou le coefficient de diffusion :

- En limitation réactive, la vitesse de recul stationnaire est imposée par le matériau le plus réactif (la matrice). Le matériau le moins réactif (la fibre) augmente sa surface réactive par unité de surface projetée (S_f) en devenant conique, de sorte que : $S_f * k_f = S_m * k_m$.
- En régime mixte, la réactivité effective pour un contraste donné est obtenue par simulation numérique.

– En limitation diffusive, on a accès au coefficient de diffusion binaire, via Da_f [4].

Sur la micrographie 1-c, on note que la matrice est au même niveau que la pointe des fibres. Ceci vient du fait que seule l'interphase fibre/matrice est plus réactive [10] : sous cette hypothèse, la simulation numérique donne la même géométrie de fibre dénudée, mais entourée cette fois d'une collerette de matrice, comme représenté sur la micrographie.

6. Conclusion et perspectives

Dans de multiples applications thermostructurales, les composites C/C sont soumis au phénomène d'ablation. Il en résulte l'apparition d'une rugosité de surface typique à l'échelle mésoscopique, dite en *bouquets d'aiguilles*. Dans ce travail, un modèle physico-chimique de réaction hétérogène-diffusion à l'échelle des fils est proposé et résolu par simulation numérique 3D. Non seulement les résultats sont en accord avec les observations, mais encore ils montrent la possibilité de déterminer le régime de réaction expérimental et les réactivités des constituants élémentaires du composite (fibres, matrice intrafil) via l'étude des morphologies des rugosités. A l'avenir, il sera intéressant d'étendre le modèle à des conditions expérimentales plus complexes et aux échelles supérieures. Les échelles inférieures sont actuellement en cours d'étude, avec l'introduction dans les modèles d'une réactivité anisotrope, caractéristique des carbones turbostratiques.

Références

- [1] G. Duffa, G. L. Vignoles, J.-M. Goyhénèche, and Y. Aspa. Ablation of C/C composites : investigation of roughness set-up from heterogeneous reactions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48-16 (June 2005), 3387–3401.
- [2] V. Borie, Y. Maisonneuve, D. Lambert, and G. Lengellé. *Ablation des matériaux de tuyère de propulseurs à propergol solide*. ONERA - Note technique (1990).
- [3] S. Pestchanyi, V. Safronov, and I. Landman. Estimation of carbon fibre composites as ITER divertor armour. *Journal of Nuclear Materials*, 329–333 (2004), 697–701.
- [4] J. Lachaud, G. L. Vignoles, J. M. Goyhénèche, and J. F. Epherre. Ablation in C/C composites : microscopic observations and 3D numerical simulation of surface roughness evolution. In S. Johnson, editor, *6th Pacific Rim int. conf. on ceramics and glass technology*. American Ceramic Society (Maui, HI, USA, September 2005).
- [5] J. D. Anderson. *Hypersonic and high temperature gas dynamics*. Mac Graw-Hill (1989).
- [6] J. Couzi, J. de Winne, and B. Leroy. Improvements in ablation predictions for reentry vehicle nosetip. In *Proceedings of the third European symposium on aerothermodynamics for space vehicles*. ESA (Noordwijk, The Netherlands, 24-26 November 1998), 493–499.
- [7] J. Nagle and R. F. Strickland-Constable. Oxidation of carbon between 1000-2000°C. In *Proceedings of 5th conference on carbon*, Pergamon Press (1962), 154–164.
- [8] F. P. Incropera and D. P. De Witt. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley and Sons, 5th edition (2002).
- [9] G. L. Vignoles. Modelling binary, Knudsen, and transition regime diffusion inside complex porous media. *J. de Physique IV*, C5 (1995), 159–166.
- [10] S. Labruquère, X. Bourrat, R. Pailler, and R. Naslain. Structure and oxidation of C/C composites : role of the interface. *Carbon*, 39 (2000), 971–984.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNRS et le CEA pour la bourse de thèse de Jean Lachaud.