

Résolution analytique et validation expérimentale d'un modèle multiéchelle d'ablation pour les composites C/C.

Jean LACHAUD*, Gérard Louis VIGNOLES, Jean-Marc GOYHÉNÈCHE,
Jean-François EPHERRE

Université Bordeaux 1,
Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801 : CNRS-SAFRAN-CEA-UB1,
3, Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France
*(auteur correspondant : jean.lachaud@gadz.org)

Résumé - Les composites C/C sont ablatés par oxydation, voire sublimation, dans diverses applications hautes températures (Tokamaks, corps de rentrée atmosphérique, cols de tuyères, freins d'avions). Deux changements d'échelle sont utilisés pour prédire le recul moyen de paroi et l'évolution de la rugosité : (i) fibres vers fil, (ii) fils vers composite homogénéisé. Un modèle de transfert de masse avec changement de phase et interface fluide/solide mobile est résolu analytiquement à chaque échelle et validé expérimentalement.

Nomenclature

A	contraste de réactivité	<i>Symboles grecs</i>	
C	concentration molaire, $mol.m^{-3}$	δ_c	hauteur de couche limite, m
D	coefficient de diffusion binaire, $m^2.s^{-1}$	v_s	volume molaire, $m^{-3}.mol$
h	hauteur de rugosité, m	<i>Indices et exposants</i>	
k	constante cinétique de réaction, $m.s^{-1}$	f	fibre
R	rayon, m	i	interphase
Sh	nombre de Sherwood	y	fil

1. Introduction

On peut citer quatre exemples d'applications hautes températures nécessitant, en l'état actuel des connaissances, l'utilisation des composites en carbone :

- le freinage hautes performances (disques de frein d'avions) [1] ;
- les Tokamaks (composants face plasma, divertor) [2] ;
- la propulsion des fusées (cols de tuyères) [3] ;
- la rentrée atmosphérique des engins spatiaux (boucliers thermiques) [4].

Cependant, dans les conditions de ces applications, le graphite - quelle que soit sa forme - n'est pas inerte [5] ; il présente principalement le défaut de s'oxyder significativement sous air à partir de températures avoisinant les $500^\circ C$ (échauffement des freins, boucliers thermiques), de s'oxyder fortement à $2000^\circ C$ en présence des produits de combustion (H_2O , CO_2) du propergol solide (cols de tuyères), et de se sublimer vers $3000^\circ C$ (Tokamaks, boucliers thermiques). L'ensemble de ces phénomènes, regroupés sous le terme générique d'ablation, se traduisent par un recul de paroi et une modification de l'état de surface (apparition de rugosité) du matériau.

Quelle que soit l'application, l'apparition de la rugosité est 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. On a montré précédemment que les états de surface de matériaux composites ablatés dans les diverses applications étaient très similaires. Il est apparu que le même phénomène local était à

l'origine des morphologies observées [6]. A titre d'exemple, à l'échelle microscopique, les fibres, plus résistantes à l'oxydation et à la sublimation que la matrice intrafil (ou d'une partie de celle-ci), se trouvent partiellement dénudées, s'affinent et deviennent pointues (voir micrographie 1-a_μ). On parle de *bouquets d'aiguilles* [7, 8]. Ces morphologies, observées à l'échelle mésoscopique, sont amplement commentées dans la littérature. Un modèle numérique a déjà été proposé et validé à cette échelle [6]. De façon complémentaire, on se propose dans ce travail d'apporter une base expérimentale multiéchelle, puis de modéliser analytiquement les échelles mésoscopique et macroscopique. L'objectif du modèle est la prédiction du comportement ablatif du composite en fonction des propriétés de ses composants.

2. Analyse de la rugosité multiéchelle

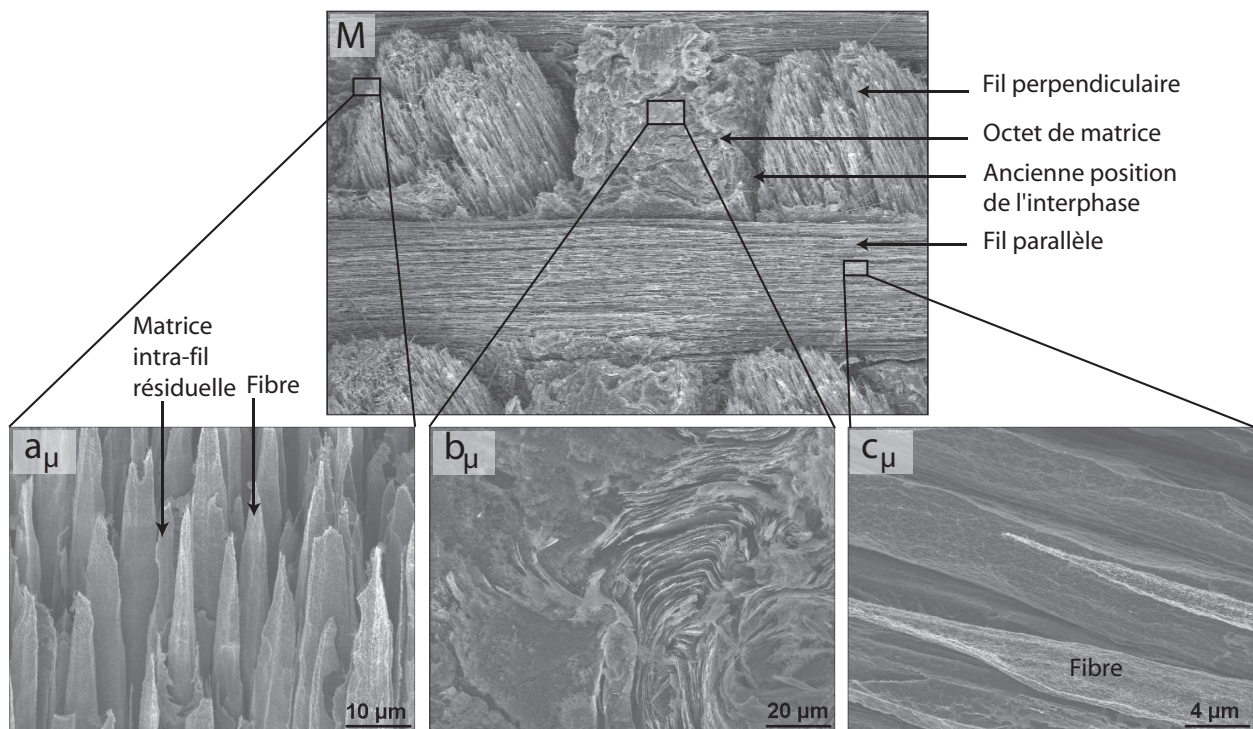


Figure 1 : Micrographies MEB de la surface du composite 3D C/C après ablation par oxydation (air sec, 625°C, pression atmosphérique).

Compte tenu de la similitude de comportement des composites C/C dans les diverses applications, des essais modèles en four tubulaire à 625°C sous un flux laminaire d'air sec à pression atmosphérique (conditions oxydantes) ont été réalisés afin de fournir des conditions d'alimentation et de validation optimales. Après une ablation correspondant à 30% de perte de masse d'un échantillon de 1 cm³, l'état de surface a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB). L'ablation exhibe l'architecture du composite, générant une rugosité multiéchelle :

- Une rugosité, dite épimacrostructurale, se développe sur la macrostructure du composite (voir figure 1-M). L'interphase inter-fils est fortement ablatée et les fils perpendiculaires prennent une forme pyramidale. Les fils parallèles et les octets de matrice restent à la hauteur des fils perpendiculaires.
- Une rugosité épimésosstructurale se développe à la surface des fils perpendiculaires, et ressemble à des bouquets d'aiguilles (voir figure 1-a_μ). Dans le cas du 3D C/C, les fibres et

la matrice intra-fil ont des réactivités équivalentes. Cependant, une fine interphase, comprise entre les fibres et une matrice mieux organisée, est plus réactive [9]. La récession de l'interphase est alors plus rapide, dénudant la fibre et la matrice, qui prennent des formes acérées. Dans le cas des fils parallèles, le même phénomène est observé, si ce n'est que les composants pointus sont plus effilés (voir figure 1- c_μ).

- Une rugosité épimicrostructurale se développe également. On note principalement deux types d'irrégularités : (i) sur les fibres, des facettes (voir figure 1- a_μ), (ii) sur la matrice, l'ablation fait apparaître une structure lamellaire (figure 1- b_μ). Ces rugosités microscopiques sont en partie à relier à la texture du carbone composant les matériaux [10].

3. Modélisation

3.1. Modèle de recul de surface

La modélisation se focalise sur le comportement du matériau, particulièrement sur la récession différentielle de sa surface hétérogène qui conduit à l'établissement de la rugosité. Le point de départ retenu pour la modélisation est l'équation d'Hamilton-Jacobi pour la récession d'une surface définie par la relation $S(x, y, z, t) = 0$ [11] :

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla S = 0 \quad (1)$$

où l'expression de la vitesse de récession de la surface \mathbf{v} est [12] :

$$\mathbf{v} = -v_s k C_p \frac{\nabla S}{\|\nabla S\|} \quad (2)$$

k étant la réactivité, dont les variations d'un constituant à l'autre, ou d'une zone chaude à une zone plus froide, sont à l'origine de la rugosité. La description de l'évolution de la surface nécessite la connaissance de \mathbf{v} en tout point de l'interface, et par conséquent celle de C_p (concentration pariétale), T , et du constituant considéré. Le champ de concentration C résulte d'un équilibre entre la consommation à la paroi et le transport de masse en phase fluide. Les conditions expérimentales permettent de considérer le système isotherme [6] et de négliger l'apport convectif [12]. La conservation de la concentration en oxydant dans la phase fluide s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D\nabla C) = 0 \quad (3)$$

Partant de ce modèle, deux changements d'échelle sont utiles pour remonter aux propriétés du composite : (1) échelle microscopique (fibres, matrice intra-fil) vers échelle mésoscopique (fil), (2) échelle mésoscopique (fil, matrice inter-fil) vers échelle macroscopique (composite).

3.2. Résolution analytique

Considérons le cas des fibres perpendiculaires à la surface (cf. micrographie 1- a_μ) ; la cellule d'étude 3D associée est représentée figure 2-a, à l'instant initial. Un régime établi d'ablation est systématiquement atteint [6], comme schématisé figure 2-b. Une étude numérique a montré que le flux de gaz oxydant était vertical [12] ; d'autre part, on note expérimentalement que la hauteur de la matrice est comprise entre celle de la fibre et celle de l'interphase (voir micrographie 1- a_μ). Sous ces hypothèses, on peut montrer que, du fait d'un découplage, la matrice n'influence

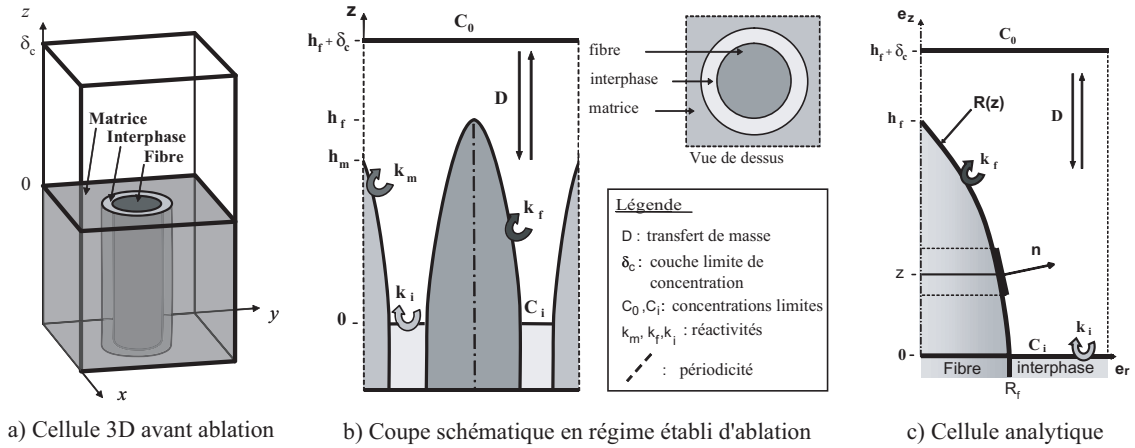


Figure 2 : Cellule mésoscopique

pas le comportement global du matériau [12]. La cellule d'étude peut être ramenée à la cellule axisymétrique représentée figure 2-c. En coordonnées cylindriques, la surface de la fibre, considérée axisymétrique, s'écrit $S_f(r, \theta, z, t) = r - R(z, t)$ et l'équation (1) devient :

$$-\frac{\partial R}{\partial t} - v_f k_f C(z) \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)^2 + 1} = 0 \quad (4)$$

où

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial R}{\partial z} V_a \quad (5)$$

avec V_a , la vitesse d'ablation en régime établi (ou vitesse de recul de la paroi suivant z).

Après intégration [12], on obtient l'équation de la surface de la fibre en régime établi :

$$R(\tilde{z})/R_f = Sh^{-1} \left(\sqrt{A^2 - (1 + Sh \tilde{z})^2} - \sqrt{A^2 - 1} \right) + 1 \quad \forall \tilde{z} \in [0, (A - 1)/Sh[\quad (6)$$

avec $\tilde{z} = z/R_f$. $Sh = R_f k_i/D$ est un nombre de Sherwood, et $A = (k_i v_i)/(k_f v_f)$ le contraste de réactivité matrice/fibre pondéré par les volumes molaires. En régime réactif ($Sh \ll 1$), les fibres sont coniques (voir figure 3-a) et leur hauteur ($h_f = R_f \sqrt{A^2 - 1}$) croît quasi proportionnellement avec A . Il s'agit du cas observé sur la figure 1-a $_{\mu}$ ($Sh \sim 10^{-4}$). Lorsque les effets diffusifs ne sont plus négligeables, les fibres deviennent ogivales (voir figures 3-b-c-d) (car la concentration plus élevée sur la pointe des fibres qu'à leur base tend à augmenter la récession et donc la courbure) et h_f vaut :

$$h_f = R_f \sqrt{Sh^{-2} + 2Sh^{-1} \sqrt{A^2 - 1} - 1} - Sh^{-1} \quad (7)$$

Pour $Sh \geq \sqrt{A^2 - 1}$, la diffusion apporte une limitation complète ; le sommet des fibres est alors tronqué (figures 3-a-b-c) et leur hauteur est limitée à $R_f(A - 1)/Sh$ (voir figures 3-e-f) [12].

Par homogénéisation de ce problème [12], on obtient la réactivité effective réduite du fil :

$$\tilde{R}_y^{eff} = (v_y k_y)/(v_i k_i) = \begin{cases} (1 + 2Sh \sqrt{A^2 - 1} - Sh^2)^{-1/2} & \text{si } 0 \leq Sh < \sqrt{A^2 - 1} \\ 1/A & \text{si } Sh \geq \sqrt{A^2 - 1} \end{cases} \quad (8)$$

En régime réactif, un processus de maillon faible s'instaure (le fil est aussi réactif que l'interphase : $k_y = k_i v_i/v_y$), puis lorsque Sh augmente on tend progressivement vers un processus de maillon

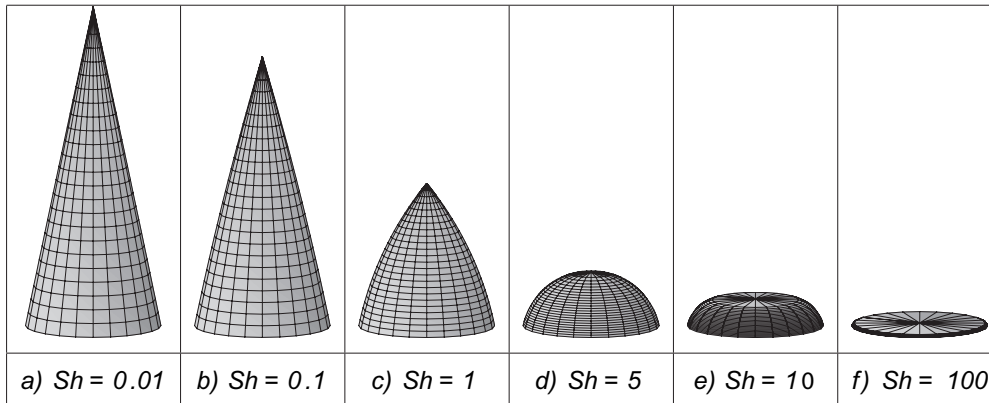


Figure 3 : Géométrie des fibres en fonction du nombre de Sherwood pour $A=5$

fort dans lequel la fibre protège la matrice ($k_y = k_f v_f / v_y$). Une étude numérique a permis de montrer que le comportement effectif du fil ne dépend pas de l'orientation des fibres [12]. En particulier, ces résultats s'appliquent aux fibres parallèles à la surface (cf. micrographie 1-c $_{\mu}$).

Le même modèle peut être appliqué et résolu à l'échelle macroscopique pour déduire le comportement effectif du composite. En remplaçant le diamètre des fibres (section circulaire) par le côté des fils (section carrée), la forme des résultats est strictement similaire, conduisant entre autre à des fils perpendiculaires pyramidaux en régime réactif comme observé sur la figure 1-M.

4. Validation expérimentale

En plus de l'accord obtenu sur la reproduction des morphologies, on peut chercher à valider le modèle en comparant les réactivités expérimentales et théoriques. La réactivité des fibres et du composite ont été déterminées indépendamment par suivi de perte de masse [12]. Pour des raisons liées à la fabrication du matériau, il n'est pas envisageable de mesurer directement la réactivité des interphases et des fils. En revanche, l'analyse de la rugosité par MEB et microtomographie permet de mesurer la hauteur de la rugosité h et d'en déduire A . Les valeurs théoriques des réactivités des interphases, des fils et enfin du composite peuvent alors être prédites en utilisant le modèle. D'après les valeurs reportées sur le schéma de validation de la figure 4, un bon accord est obtenu entre expérience et théorie. Les incertitudes sur la prédiction de la réactivité du composite sont de l'ordre de 30% ; elles sont principalement issues de la détermination des hauteurs de rugosité, valeurs statistiques pouvant varier d'un point à l'autre du matériau.

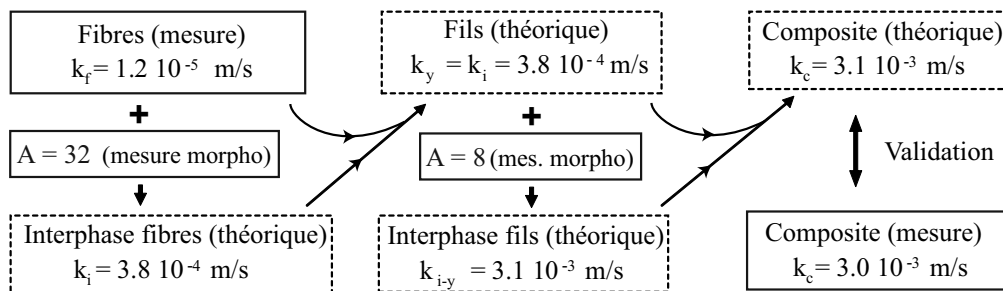


Figure 4 : Schéma de validation multiéchelle (air sec, 625°C, P_{atm})

5. 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 qui influence fortement les comportements intrinsèque et extrinsèque du matériau. En s'appuyant sur l'analyse de la rugosité, un modèle physico-chimique de réaction hétérogène-diffusion avec interface fluide/solide mobile est proposé et résolu analytiquement à l'échelle mésoscopique (fibres), puis à l'échelle macroscopique (fils). Connaissant les propriétés des composants élémentaires, ce modèle permet de prévoir en régime établi la rugosité de surface multiéchelle et la réactivité effective du composite par homogénéisation. Réciproquement, si l'état de surface est connu, l'analyse de celui-ci permet de déduire par analyse inverse les propriétés des composants. Des caractérisations indépendantes des réactivités intrinsèques des fibres et du composite de l'étude, associées à des analyses des morphologies, ont permis de valider le modèle multiéchelle. Partant de ces bases, il sera intéressant d'appliquer les modèles à l'étude des cas d'ablation industriels et d'étendre cette approche à d'autres matériaux composites ablatifs.

Références

- [1] J. Guichard. Freinage à très hautes performances (exemple aéronautique). *Techniques de l'ingénieur*, B-5580 (2000), 1–21.
- [2] A. Grossman and P. Magnaud. Les défis thermiques pour ITER et la fusion thermonucléaire par confinement magnétique. In *Congrès Français de Thermique*. (Île de Ré, France, 16-19 Mai 2006). Conférence Plénière.
- [3] V. Borie, Y. Maisonneuve, D. Lambert, and G. Lengellé. *Ablation des matériaux de tuyère de propulseurs à propergol solide*. ONERA - Note technique (1990).
- [4] G. Duffa. *Ablation*. CEA-CESTA - Monographie (1996).
- [5] M. W. Chase and et al. Janaf Thermochemical Tables. *Phys. Chem. Ref. Data*, 14 (1985).
- [6] J. Lachaud, Y. Aspa, G. L. Vignoles, and J.-M. Goyhénèche. Modélisation 3D de l'ablation thermochimique des composites C/C. In *Congrès Français de Thermique*. (Île de Ré, France, 16-19 Mai 2006), vol. 1, 125–130.
- [7] J. C. Han, X. D. He, and S. Y. Du. Oxidation and ablation of 3D carbon-carbon composite at up to 3000°C. *Carbon*, 33(4) (1995), 473–478.
- [8] 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. *Ceramic Transactions*, 191 (2006), 149–160.
- [9] J. Lachaud, Y. Aspa, G. Vignoles, and G. Bourget. Experimental characterization and 3D modelling of carbon/carbon composites oxidation : role of the interphase. *Proc. 12th European Conference on Composite Materials*, (Biarritz, France, Septembre 2006), 8 p.
- [10] J. Lachaud, Y. Aspa, G. Vignoles, and J.-M. Goyhénèche. 3D modeling of thermochemical ablation in carbon-based materials : effect of anisotropy on surface roughness onset. *10th Int. Symp. on Materials in a Space Environment. ESA - Spec. Publication*, (2006), vol. 616, 10 p.
- [11] I. V. Katardjiev, G. Carter, M. J. Nobes, S. Berg, and H.-O. Blom. Three-dimensional simulation of surface evolution during growth and erosion. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 12(1994),61–68.
- [12] J. Lachaud. *Modélisation physico-chimique de l'ablation de matériaux composites en carbone*. Thèse de doctorat n°3291, Université Bordeaux I (2006).